

Рис. А-1169
-289



TARTU RIIKLIKU ÜLIKOOLI TOIMETISED
УЧЕННЫЕ ЗАПИСКИ

TARTUSKOGO ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

ACTA ET COMMENTATIONES UNIVERSITATIS TARTUENSIS

ALUSTATUD 1893. a. VIHIK 289 ВЫПУСК ОСНОВАНЫ в 1802 г.

KEEMIA-ALASED TÖÖD

ТРУДЫ ПО ХИМИИ
VII



TARTU 1971

Реч. А-1169
289

TARTU RIIKLIKU ÜLIKOOLI TOIMETISED
УЧЕННЫЕ ЗАПИСКИ
ТАРТУСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
ACTA ET COMMENTATIONES UNIVERSITATIS TARTUENSIS

ALUSTATUD 1893. a. VIHK 289 ВЫПУСК ОСНОВАНЫ В 1893 г.

KEEMIA-ALASED TÖÖD
ТРУДЫ ПО ХИМИИ
VII

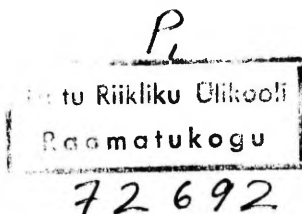
ТАРТУ 1971

Redaktsiooni kolleegium:

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

Редакционная коллегия:

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



ТРУДЫ ПО ХИМИИ

VII

На русском языке

Резюме на эстонском, английском и немецком языках

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

Ответственный редактор У. Пальм

Корректоры В. Логинова, Э. Оя

Сдано в набор 16/VI 1971 г. Подписано к печати 28/XII 1971 г. Печ. листов 11,0+1 вклейка.
Учетно-издат. листов 12,3. Тираж 500 экз. Бумага фабрики «Кохила», типографская № 1.
60×90. MB-07674. Заказ № 3852. Типография им. Х. Хейдеманна, Тарту, ул. Юликооли 17/19. 1

Цена 1 руб. 15 коп.

К ОПРЕДЕЛЕНИЮ КОЛИЧЕСТВА АДсорБИРОВАННОГО НА НИКЕЛЕ КАТОДНОГО ВОДОРОДА ГАЛЬВАНОСТАТИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Л. Тохвер, Ю. Тамм, В. Паст

Кафедра неорганической химии

Изучены закономерности изменения потенциала никелевого электрода в 0,5 *N* КОН после отключения катодной поляризации или переключения катодного тока на анодный. На основе этих измерений получено, что заполнение поверхности механически зачищенных никелевых электродов электрохимически активным водородом зависит от перенапряжения и имеет величину 0,06 при $\eta = 0,15$ в и 0,09 при $\eta = 0,25$ в.

Определение заполнения поверхности электрода промежуточным продуктом реакции катодного выделения водорода — атомарным водородом — имеет существенное значение при выборе между разными возможными путями протекания этой реакции. Общее заполнение поверхности электрода атомарным водородом θ можно разделить на две части: θ_0 , которая характеризует заполнение поверхности атомарным водородом при потенциале равновесного водородного электрода (р. в. э.), и θ_k — заполнение поверхности электрохимически активным водородом, который накапливается на поверхности электрода во время катодной поляризации и способен ионизоваться при перенапряжениях $\eta \geq 0$. В дальнейшем электрохимически активный адсорбированный водород будет для краткости называться катодным водородом.

Целью настоящей работы является выяснение возможности определения θ_k никелевого электрода в щелочном растворе по кривым спада перенапряжения после выключения катодной поляризации или переключения последней на анодную.

Измерения проводились на механически зачищенных никелевых электродах (Ni 99,999%) в 0,5 *N* растворе КОН. Методика подготовки поверхности электродов и проведения опытов была

аналогична примененной ранее [1—3]. Расчеты емкости электрода по кривым спада перенапряжения проводились несколькими способами. При исследовании полированных никелевых электродов применялся предложенный в [4] способ расчета емкости электрода по кривым спада в условиях, когда на полулогарифмической кривой спада и поляризационной кривой наблюдаются две прямолинейные области с различающимися коэффициентами наклона b [3]. Наряду с вышеуказанным способом расчета в настоящей работе был использован более общий метод, позволяющий определять емкость электрода и при перенапряжениях, когда наблюдается влияние обратных процессов (область потенциалов вблизи потенциала р. в. э.). Исходя из основного положения теории спада перенапряжения, которая предполагает, что после отключения внешней поляризации на электроде продолжается выделение водорода с той же скоростью, что и под катодным током при тех же перенапряжениях [5], емкость электрода C определяется соотношением:

$$C = - \frac{i}{d\eta/dt}, \quad (1)$$

где i — скорость разряда протонов, $d\eta/dt$ — скорость изменения перенапряжения после выключения поляризации. Величина тока i взята из кривой перенапряжения, а $d\eta/dt$ из кривых спада перенапряжения при тех же η .

Сравнение результатов расчета емкости электрода, полученных этими двумя методами, показало, что зависимости емкости от потенциала в обоих случаях практически совпадают. Некоторые различия в ходе C , Φ -кривых наблюдались, как и можно было ожидать, лишь при небольших отрицательных потенциалах.

Для определения псевдоемкости электрода вблизи потенциала р. в. э. измерялась скорость изменения потенциала после прекращения тока i_k на анодный i_a [2]. Поскольку ток обмена реакции катодного выделения водорода на никеле значительно больше наблюдаемого на серебре [2], в случае никеля необходимо учесть возможность влияния процесса ионизации молекулярного водорода на определяемую псевдоемкость электрода и поэтому расчеты емкости электрода проводились по уравнению:

$$C = - \frac{i + i_a}{d\eta/dt}. \quad (2)$$

Величина тока реакции $2\text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ находилась по поляризационной кривой как по катодной, так и по анодной ветвям (в последнем случае знак перед i в уравнении (2) меняется) и $d\eta/dt$ по кривой изменения потенциала во времени после прекращения тока.

Зависимость рассчитанной по кривым спада перенапряжения после отключения или переключения тока величины C от потенциала φ свидетельствует о проявлении значительной псевдоемкости никелевого катода, возрастающей по мере снижения η (рис. 1 и 2). Основным фактором, вызывающим рост C по сравнению с емкостью двойного слоя, является вступление катодного водорода в реакцию ионизации тем в большей степени, чем ниже η .

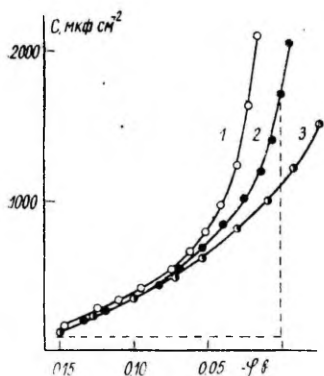


Рис. 1. C, φ -кривые никелевого электрода при $\eta_n = 0,15$ в: 1. $i_a = 0$; 2. $i_a = 0,05$ ма/см²; 3. $i_a = 0,2$ ма/см².

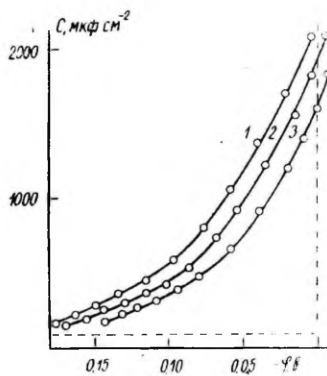


Рис. 2. C, φ -кривые никелевого электрода при $i_a = 0,05$ ма/см²: 1. $\eta_n = 0,25$ в; 2. $\eta_n = 0,20$ в; 3. $\eta_n = 0,15$ в.

Было исследовано влияние величины i_a (рис. 1) и начального перенапряжения η_n (рис. 2) на форму C, φ -кривых. Увеличение i_a , т. е. скорости изменения потенциала во времени после переключения тока, мало влияет на величину C при $\varphi < -0,08$ в*. Более значительное расхождение наблюдается в области $\varphi \sim 0$. Поскольку ионизация молекулярного водорода вблизи потенциала р. в. э. протекает со значительной скоростью, то весьма резкое увеличение псевдоемкости никелевого электрода при этих потенциалах может быть связано с включением в реакцию ионизации некоторой части растворенного в электролите водорода. Увеличение плотности включаемого анодного тока i_a уменьшает влияние процесса ионизации молекулярного водорода.

Причиной значительного увеличения псевдоемкости уже при потенциалах несколько отрицательнее потенциала р. в. э. может служить и повышение парциального давления молекулярного

* Все потенциалы даны по отношению к потенциалу р. в. э. в исследуемом растворе.

водорода вблизи поверхности электрода по сравнению с равновесным давлением (концентрационная поляризация по молекулярному водороду). Для проверки этого предположения некоторые поляризационные кривые измерялись в импульсном режиме, причем исходным перенапряжением служило η_n , а конечными разные катодные потенциалы. Точные величины перенапряжения измерялись осциллографически. Рассчитанные при помощи этих поляризационных кривых C , φ -кривые действительно имели несколько менее крутой подъем при потенциалах около потенциала р. в. э. Сдвиг потенциала никелевого электрода в катодную сторону, обусловленный изменением рН прикатодного слоя, по данным осциллографических измерений в случае 0,5*N* КОН не имеет существенного значения.

Большой интерес представляет изучение влияния величины исходного перенапряжения η_n на форму C , φ -кривых. Проведенные исследования показали, что увеличение η_n вызывает повышение псевдоемкости при $\varphi > -0,15$ в (рис. 2). Если псевдоемкость электрода связана с некоторой заторможенностью стадии десорбции атомарного водорода в процессе катодного выделения водорода, то повышение C с увеличением η_n означает рост θ_n с η_n . Это должно вызвать увеличение C не столько при низких η , как это наблюдалось экспериментально, но и при высоких η . Увеличение псевдоемкости преимущественно при низких перенапряжениях может быть обусловлено несколькими причинами, из которых более вероятной является недостаточная обратимость процесса ионизации атомарного водорода. При снятии кривых спада перенапряжения скорость изменения потенциала во времени, особенно при значительных η , весьма велика (сравнима с умеренными частотами при переменноточных измерениях) [4], что вызывает понижение псевдоемкости при высоких η . Некоторое влияние на повышение C при небольших перенапряжениях с увеличением η_n может оказать и ионизация растворенного в поверхностном слое никеля атомарного водорода [6].

В работе [6] C , φ -зависимость проходила через максимум при $\varphi = -0,05$ в, чего не наблюдалось в настоящей работе. Учитывая большое сходство в методиках, примененных в этих работах для определения емкости электродов по кривым спада, можно предполагать, что основной причиной расхождения в форме C , φ -кривых является различие в состоянии поверхности исследуемых электродов. Исползованные в [6] электроды в виде тонкой никелевой пленки на стеклянной подложке, полученные испарением металла в вакууме, по-видимому, имеют менее плотную структуру и очень большое количество дефектов по сравнению с примененным в данной работе компактным никелем, что и является основной причиной различия в адсорбционных свойствах электродов.

Степень заполнения поверхности никелевого электрода катодным водородом θ_k определялась по площади под C , φ -кривыми, рассчитанными на основе кривых переключения тока при $i_a = 0,05 \text{ ма/см}^2$, в области перенапряжений $\eta_k \geq \eta \geq 0$. Величина $i_a = 0,05 \text{ ма/см}^2$ была выбрана по нескольким причинам. Эксперимент показал, что при такой i_a C , φ -зависимость уже пересекает прямою $\varphi = 0$, что позволяет достаточно точно определить площадь под C , φ -кривой. С другой стороны, при такой i_a по сравнению с кривой спада перенапряжения значительно подавлено влияние процесса ионизации молекулярного водорода из раствора при потенциале вблизи потенциала р. в. э., но еще незначительно сдвинута в анодную сторону область потенциалов, при которых ионизуется основная часть электрохимически активного водорода. Кроме этого, оказалось, что C , φ -кривые, рассчитанные из кривых переключения тока на основе значений i , полученных по стационарным и импульсным поляризационным кривым, практически совпадают. При расчетах θ_k учитывалась емкость двойного электрического слоя. Фактор шероховатости поверхности электрода оценивался по емкости электрода, определенной из начальных участков кривых спада перенапряжения, снятых при высоких η_k , и имел величину 3—5. Полученная таким способом θ_k зависела от начального перенапряжения η_k и имела в среднем следующие значения: 0,06 при $\eta_k = 0,15 \text{ в}$ и 0,09 при $\eta_k = 0,25 \text{ в}$. Эти результаты близки к определенным потенциодинамическим методам [7].

Полученные результаты еще недостаточны для точного расчета констант скорости отдельных стадий катодного выделения водорода, поскольку не известна величина заполнения поверхности никелевого электрода атомарным водородом при равновесном водородном потенциале, определение которой является очень сложным.

ЛИТЕРАТУРА

1. Паст В., Тамм Ю., Тунгел С., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 219, 37 (1968).
2. Паст В. Э., Тамм Ю. К., Тохвер Л. В., Электрохимия, 5, 534 (1969).
3. Тохвер Л., Тамм Ю., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 265, 14 (1970).
4. Быстров В. И., Кришталик Л. И., Электрохимия, 5, 392 (1969).
5. Фрумкин А., Аладжалова Н., Ж. физ. химии, 18, 493 (1944).
6. Matsuda, A., Ohmori, T., J. Res. Inst. Catalysis. Hokkaido Univ., 10, 215 (1962).
7. Лоодмаа В. Р., Хага М. Э., Паст В. Э., Изв. вузов, Химия и хим. технология, 9, 794 (1966).

Поступила: 20/XI 1970 г.

NIKLIL ADSORBEERUNUD KATOODSE VESINIKU HULGA MÄÄRAMINE GALVANOSTAATILISTE MEETODITEGA

L. Tohver, J. Tamm, V. Past

Resümee

Uuriti nikkelelektroodi potentsiaali muutumise seaduspärasusi 0,5 N KOH lahuses pärast katoodse polarisatsiooni väljalülitamist või katoodse voolu ümberlülitamist anoodseks. Nende mõõtmiste alusel saadud mehhaaniliselt töödeldud nikkelelektroodi kattumistaseme elektrokeemiliselt aktiivse vesinikuga oli 0,06, kui $\eta=0,15$ V, ja 0,09, kui $\eta=0,25$ V.

DETERMINATION OF THE QUANTITY OF CATHODIC HYDROGEN ADSORBED ON NICKEL BY GALVANOSTATIC METHODS

L. Tohver, J. Tamm, V. Past

Summary

The change of potential of a nickel cathode in 0,5 N KOH after switch off cathodic current or switch over cathodic current on anodic one has been studied. On the basis of these galvanostatic transients it was found that the degree of coverage of mechanically treated nickel with electrochemically active hydrogen depends on overpotential and is equal to 0,06 at $\eta=0,15$ V and to 0,09 at $\eta=0,25$ V.

К ОПРЕДЕЛЕНИЮ ПОТЕНЦИАЛА НУЛЕВОГО ЗАРЯДА ОЛОВА

Т. Эрлих, Ю. Кулк, В. Паст

Кафедра неорганической химии

Измерены кривые дифференциальной емкости оплавленного оловянного электрода в растворах H_2SO_4 и подкисленных растворах K_2SO_4 , $KClO_4$. Для потенциала нулевого заряда олова, определенного по положению минимума на кривых дифференциальной емкости, получено значение $-0,38 \pm 0,02$ в.

Наличие весьма ограниченного количества надежных сведений о строении двойного электрического слоя на твердом олове можно объяснить экспериментальными трудностями, вызванными сложностью получения чистой, гладкой и воспроизводимой поверхности электрода. Неоднородность поверхности может служить причиной сильного искажения формы кривой зависимости дифференциальной емкости C от потенциала ϕ , что значительно затрудняет интерпретацию данных емкостных измерений.

При подготовке исследуемого оловянного электрода к измерениям дифференциальной емкости обычно применяют анодную полировку с целью выглаживания поверхности электрода [1, 2]. В работе Бартенева, Севастьянова и Лейкис [2] определенный по минимуму емкости в разбавленных растворах Na_2SO_4 потенциал нулевого заряда олова равняется $-0,43$ в (относительно н. в. э.). Из неопубликованных данных Рандлеса, приведенных в обзоре Фрумкина [3], следует что кривые дифференциальной емкости олова, измеренные в разбавленных подкисленных растворах $NaClO_4$ ($pH=3$), имеют четко выраженный минимум при потенциале $-0,46$ в. Согласно Хампсону и Ларкину [1], упомянутый минимум лежит при потенциале $-0,43$ в в случае подкисленных растворов $NaClO_4$. Но в нейтральных растворах кривым емкости, по данным [1], характерно отсутствие минимума при указанном выше потенциале. Авторы [1] полагают, что в области нулевого заряда поверхность олова покрыта гидроокисной пленкой, а образованию (разрушению) этой пленки соответствует максимум

емкости при $-0,75$ в (н. в. э.). В отличие от данных [1, 2] полученное Грилихесом и Красиковым [4] значение для потенциала нулевого заряда поликристаллического олова более положительное ($-0,35$ в).

В нашей лаборатории была разработана методика изготовления электрода для измерений дифференциальной емкости в виде небольшого шарика, полученного при медленном затвердевании расплавленного металла в атмосфере водорода [5]. Представляет интерес проведение измерения C , φ -кривых на оплавленном оловянном электроде с целью уточнения положения точки нулевого заряда металла. Следует отметить, что при применении полированного олова существует опасность образования слоев на металле в процессе полировки или при перенесении полированного электрода через воздух в измерительную ячейку.

В настоящей работе материалом для электрода служило олово высшей чистоты ОВЧ-000. В целях предотвращения окисления исследуемого электрода измерения производились в растворах кислот и подкисленных растворах солей, имеющих рН не выше 3. Процесс анодного растворения олова в кислоте не должен оказывать заметное влияние на измеряемую величину емкости вблизи точки нулевого заряда металла, поскольку стационарный потенциал растворения олова в кислом растворе, насыщенном водородом, сдвинут от предполагаемого потенциала нулевого заряда олова на $0,1-0,15$ в. Растворы кислот готовились путем разбавления дважды перегнанных кислот бидистиллированной водой. Исползованная для приготовления растворов бидистиллированная вода подвергалась обработке активированным углем [6]. В качестве K_2SO_4 и $KClO_4$ были взяты особочистые соли. Дифференциальная емкость измерялась мостом переменного тока Р-568 [7] при частоте и амплитуде переменного тока 400 гц и $5-6$ мв.

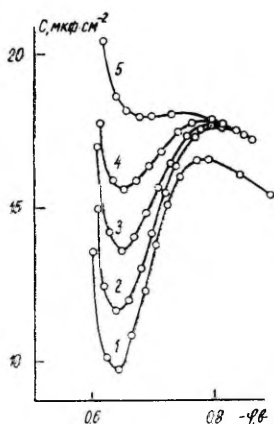


Рис. 1. Кривые дифференциальной емкости при различных концентрациях H_2SO_4 : 1 — $0,002$ N; 2 — $0,005$ N; 3 — $0,01$ N; 4 — $0,02$ N; 5 — $0,05$ N.

На рисунке 1 представлены кривые дифференциальной емкости в растворах H_2SO_4 . Учтен сдвиг потенциала, обусловленный наличием скачка диффузионного потенциала на границе раздела раствор кислоты — насыщенный раствор КСl. Оценка величины диффузионного потенциала производилась по измерению разности потенциалов равновесного водородного электрода, погруженного в исследуемый раствор, и насыщенного каломельного электрода.

Как видно из рисунка 1, на C, φ -кривых имеется хорошо выраженный минимум при потенциале $-0,63$ в (нас. к. э.), углубляющийся с разбавлением раствора. Независимость (в пределах ± 10 мв) положения минимума C, φ -кривых от концентрации дает

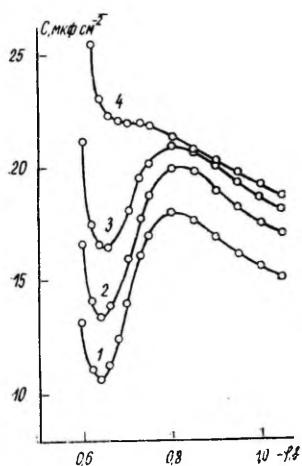


Рис. 2. Кривые дифференциальной емкости при различных концентрациях K_2SO_4 , $pH=3$: 1 — 0,002 N; 2 — 0,005 N; 3 — 0,01 N; 4 — 0,05 N.

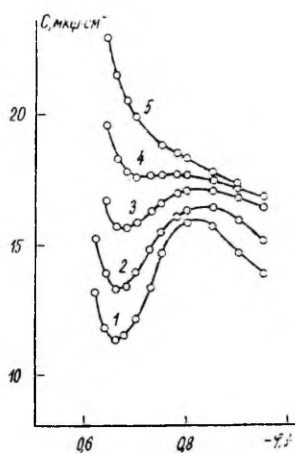


Рис. 3. Кривые дифференциальной емкости при различных концентрациях $KClO_4$, $pH=3$: 1 — 0,002 N; 2 — 0,005 N; 3 — 0,01 N; 4 — 0,02 N; 5 — 0,05 N.

основание предполагать, что анионы SO_4^{2-} специфически заметно не адсорбируются на олове. В соответствии с теорией двойного электрического слоя минимум на кривых дифференциальной емкости в разбавленных растворах поверхностно-неактивного электролита отвечает максимальной диффузности двойного электрического слоя, а минимум кривой лежит вблизи потенциала нулевого заряда. Исследование строения двойного электрического слоя на олове при более положительных потенциалах, чем потенциал нулевого заряда, затруднено вследствие окисления

исследуемого электрода. Поэтому анодная ветвь C , φ -кривых искажена проявлением псевдоемкости процесса окисления.

C , φ -кривые в подкисленных до $\text{pH} = 3$ растворах K_2SO_4 (рис. 2) и KClO_4 (рис. 3) по своей форме сходны с емкостными кривыми в растворах H_2SO_4 . Значение потенциала минимума емкости в разбавленных растворах солей совпадает со значением потенциала нулевого заряда олова, найденного для растворов H_2SO_4 .

На основании данных измерений в разбавленных растворах кислот и солей с добавкой кислоты можно заключить, что точка нулевого заряда исследуемого оловянного электрода находится при потенциале $-0,38 \pm 0,02$ в (н. в. э.). По измерениям кривых дифференциальной емкости можно также сделать вывод о том, что исследуемый в настоящей работе оловянный электрод, полученный при оплавлении олова в атмосфере водорода, имеет достаточно гладкую поверхность и тем самым является подходящим объектом исследования строения двойного слоя в кислых растворах электролитов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hampson, N. A., Larkin, D., J. Electrochem. Soc., 115, 612 (1968).
2. Бартнев В. Я., Севастьянов Э. С., Лейкис Д. И., Электрохимия, 6, 1868 (1970).
3. Frumkin, A. N., Svensk Kemisk Tidskrift, 77, 300 (1965).
4. Грилихес М. С., Красиков Г. С., Вестник Ленинградского ун-та, № 22, 131 (1965).
5. Пальм У., Паст В., Пуллеритс Р., Уч. зап. ТГУ, вып. 219, 63 (1968).
6. Березина Н. П., Николаева-Федорович Н. В., Электрохимия, 3, 3 (1967).
7. Будницкая Е. А., Лейкис Д. И., Севастьянов Э. С., Шурпач А. И., Электрохимия, 2, 501 (1966).

Поступила: 20/XI 1970 г.

TINA NULL-LAENGU POTENTSIAALI MÄÄRAMISEST

T. Ehrlich, J. Kukk, V. Past

Resümee

Mõõdeti sulatatud pinnaga tinaelektroodi diferentsiaalvõimsus H_2SO_4 - ja hapustatud K_2SO_4 - ja KClO_4 -lahustes. Diferentsiaalvõimsuse kõverate miinimumi asendi põhjal määratud null-laengu potentsiaaliks saadi $-0,38 \pm 0,02$ V normaalvesinikelektroodi suhtes.

DETERMINATION OF ZERO CHARGE POTENTIAL OF TIN

T. Ehrlich, Y. Kukk, V. Past

Summary

The differential capacity on solid tin drop electrode with smooth surface in H_2SO_4 and acidic solutions of K_2SO_4 and $KClO_4$ was measured. The zero charge potential of tin determined from the position of the minimum on differential capacity curves obtained, equals to $-0,38 \pm 0,02$ V.

О ЕМКОСТИ ВИСМУТОВОГО ЭЛЕКТРОДА В РАСТВОРАХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНА

К. Кольк, У. Пальм

Кафедра неорганической химии

Методом измерения дифференциальной емкости висмутового электрода изучена адсорбция ионов La^{3+} и строение двойного электрического слоя в растворах различных солей лантана. Сопоставление опытной и рассчитанной по теории Гуи—Чепмена кривых дифференциальной емкости свидетельствует о наличии на висмуте прослойки прочно связанных молекул воды и о преобладании электрических сил отталкивания между ионами La^{3+} в двойном слое в области потенциалов нулевого заряда висмута. Данные зависимости емкости электрода от состава изучаемого раствора указывают на небольшую специфическую адсорбцию La^{3+} на висмуте.

Импедансные измерения, проведенные на ртутном [1—3] и свинцовом [4] электродах в растворах солей лантана, свидетельствуют о наличии вблизи точки нулевого заряда $\varphi_{e=0}$ относительно высокого максимума на отрицательной ветви кривой зависимости дифференциальной емкости C от потенциала электрода φ . Возникновение указанного максимума считалось следствием либо специфической адсорбции ионов La^{3+} на электроде [1], либо уменьшения диффузности двойного слоя в результате втягивания в него катионов лантана под влиянием отрицательного заряда поверхности [2]. В то же время на опыте была обнаружена как на ртути [3], так и на свинце [4] вблизи точки нулевого заряда несколько большая, чем это вытекает из теории Гуи—Чепмена, диффузность двойного слоя. Этот эффект рассматривался как подтверждение существования «диэлектрической прослойки» между металлом и раствором [3, 4]. Так как в случае всех указанных эффектов должно проявляться влияние природы электрода [4], то представляет значительный интерес подробное изучение строения двойного электрического слоя в растворах солей

лантана также на висмутовом электроде. В настоящей работе излагаются данные, полученные при изучении адсорбции катионов лантана на висмуте. Основное внимание при этом обращается на выяснение характера адсорбции ионов La^{3+} и влияния их на строение двойного слоя на висмуте в области потенциалов нулевого заряда.

С помощью импедансного моста Р-568 были измерены кривые дифференциальной емкости висмутового электрода в растворах, содержащих в различных концентрациях $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ или LaCl_3 , а также в смесях $(0,01 - x)N \text{KCl} + xN \text{LaCl}_3 + 10^{-3}N \text{HCl}$ и $(0,01 - x)N \text{K}_2\text{SO}_4 + xN \text{La}_2(\text{SO}_4)_3 + 10^{-3}N \text{H}_2\text{SO}_4$, где x варьируется

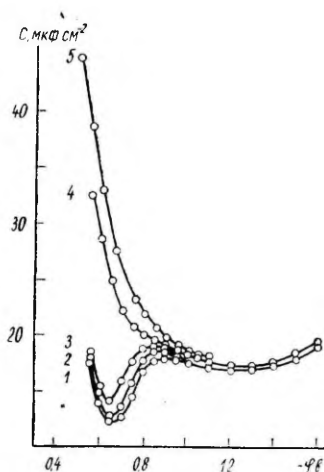


Рис. 1. Кривые дифференциальной емкости висмута в системе $(0,01 - x)N \text{KCl} + xN \text{LaCl}_3 + 10^{-3}N \text{HCl}$ при значениях x : 1 — 0; 2 — 10^{-3} ; 3 — $10^{-2}N$; и в $0,1N$ растворах KCl (4) и LaCl_3 (5).

валась в пределах от 10^{-4} до 10^{-2} . Все примененные реактивы были тщательно очищены двухкратной перегонкой (вода, HCl , H_2SO_4) или двухкратной перекристаллизацией с последующим прокаливанием (KCl , K_2SO_4 , $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$). Методика изготовления висмутовых электродов и проведения опытов описана ранее [5]. Измерения проводились при частоте 200 гц и температуре 20°C . Все приведенные в работе значения потенциалов выражены по отношению к насыщенному каломельному электроду (нас. к. э.).

Сравнение данных измерения дифференциальной емкости висмута в растворах различного состава приводит к выводу, что вблизи точки нулевого заряда катионы La^{3+} начинают проявлять относительно слабую специфическую адсорбцию, которая, по-видимому, усиливается при возрастании отрицательного заряда электрода. На рис. 1 изображены кривые емкости, полученные в системе $(0,01 - x)N \text{KCl} + xN \text{LaCl}_3 + 10^{-3}N \text{HCl}$ и в $0,1N$ растворах LaCl_3 и KCl . Из рисунка видно, что при увеличении

в смеси концентрации ионов La^{3+} глубина минимума на C, φ -кривых уменьшается и потенциал его сдвигается в сторону более положительных значений. Так, при $0,01 N$ концентрации LaCl_3 значение C в минимуме C, φ -кривой на $1,8 \text{ мкф/см}^2$ выше, чем в растворе $0,01 N \text{ KCl}$ и потенциал минимума смещен на $20\text{--}30 \text{ мв}$ в положительную сторону. Тот же рисунок показывает, что минимум емкости на C, φ -кривой, обусловленный диффузностью двойного слоя, отсутствует в случае $0,1 N$ раствора LaCl_3 и соответствующая кривая емкости протекает несколько выше, чем C, φ -кривая, снятая в $0,1 N$ растворе KCl .

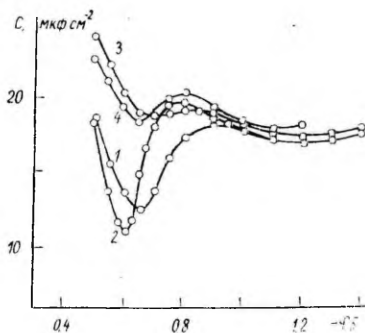


Рис. 2. Кривые дифференциальной емкости висмута в следующих растворах: 1 — $0,01 N \text{ K}_2\text{SO}_4$; 2 — $0,01 N \text{ La}_2(\text{SO}_4)_3$; 3 — $0,1 N \text{ K}_2\text{SO}_4$; 4 — $0,3 N \text{ La}_2(\text{SO}_4)_3$.

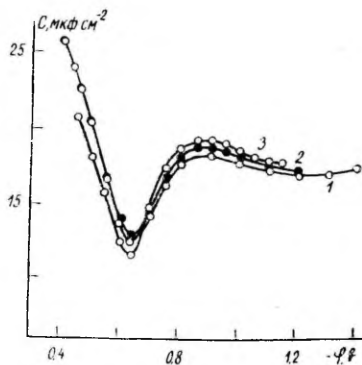


Рис. 3. Кривые дифференциальной емкости висмута в системе $(0,01 - x) N \text{ K}_2\text{SO}_4 + x N \text{ La}_2(\text{SO}_4)_3 + 10^{-3} N \text{ H}_2\text{SO}_4$ при значениях x : 1 — 0; 2 — 10^{-3} ; 3 — $10^{-2} N$.

Как показывают рис. 2 и 3, в сульфатных растворах лантана наблюдается несколько иная картина. C, φ -кривые на рис. 2, снятые в растворах с различным содержанием $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ без посторонних добавок, лежат в области минимума емкости на $1,5\text{--}2 \text{ мкф/см}^2$ ниже, чем в растворах таких же концентраций K_2SO_4 . Из рисунка также видно, что в случае K_2SO_4 минимум диффузности вблизи точки нулевого заряда отсутствует при концентрации $0,1 \text{ г-экв/л}$, но в растворе $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ минимум емкости на C, φ -кривых наблюдается даже при $0,3 N$ концентрации.

О некотором увеличении глубины минимума при возрастании содержания ионов La^{3+} в смеси $(0,01 - x) N \text{ K}_2\text{SO}_4 + x N \text{ La}_2(\text{SO}_4)_3 + 10^{-3} N \text{ H}_2\text{SO}_4$ свидетельствуют и C, φ -кривые, изображенные на рис. 3. Если небольшие добавки $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ на значения C практически не влияют, то в случае x , близких к $0,01$, добавки $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ приводят к снижению емкости в минимуме кривой дифференциальной емкости по сравнению с $C,$

φ -кривой для $0,01 \text{ N K}_2\text{SO}_4$. Добавки $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ вызывают и смещение потенциала минимума C , φ -кривой на $30\text{--}40 \text{ мВ}$ в более положительную сторону. Возрастание содержания $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ в системе приводит также к некоторому повышению небольшого максимума емкости в интервале потенциалов $-0,8\text{--}0,9 \text{ в}$.

Различное влияние ионов La^{3+} на значения C в минимуме C , φ -кривой в хлоридных, с одной стороны, и в сульфатных, с другой, растворах можно объяснить небольшой специфической адсорбцией ионов La^{3+} на висмуте. Адсорбированные специфически катионы La^{3+} втягивают в двойной слой дополнительные количества поверхностно-активных ионов Cl^- [6], что приводит к некоторому уменьшению диффузности двойного слоя. В пользу стимулирующего действия La^{3+} на адсорбцию Cl^- говорят и более высокие значения емкости висмута в $0,1 \text{ N}$ растворе LaCl_3 , чем в $0,1 \text{ N KCl}$ (рис. 1). Однако специфическая адсорбция La^{3+} на висмуте в области потенциалов нулевого заряда, по-видимому, настолько мала, что в присутствии поверхностно неактивных анионов SO_4^{2-} [6] преобладают силы отталкивания между ионами La^{3+} при $\varphi_{e=0}$ в двойном слое и диффузность двойного слоя увеличивается по сравнению с требованиями теории Гуи-Чепмена [3].

Наблюдаемый на опытах небольшой ($30\text{--}40 \text{ мВ}$) сдвиг минимума C , φ -кривых, измеренных в присутствии ионов La^{3+} в растворе, в сторону более положительных потенциалов является, видимо, результатом одновременного влияния несимметрии валентного типа солей лантана и некоторой специфической адсорбции La^{3+} на висмуте. Несколько большее значение сдвига потенциала минимума C , φ -кривой в анодную сторону в случае

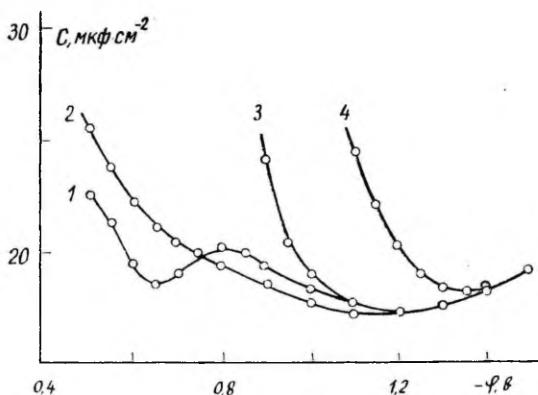


Рис. 4. Кривые дифференциальной емкости висмута в следующих растворах: 1 — $0,3 \text{ N La}_2(\text{SO}_4)_3$; 2 — $0,3 \text{ N K}_2\text{SO}_4$; 3 — $0,3 \text{ N K}_2\text{SO}_4 + 0,3 \text{ N KCl}$; 4 — $0,3 \text{ N La}_2(\text{SO}_4)_3 + 0,3 \text{ N KCl}$.

растворов $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ по сравнению с растворами LaCl_3 может быть рассмотрено в качестве подтверждения специфической адсорбции La^{3+} .

Качественным подтверждением существования специфической адсорбции La^{3+} на висмуте при отрицательных зарядах поверхности являются кривые дифференциальной емкости на рисунке 4. Рисунок показывает, что в присутствии La^{3+} в растворе действие Γ^- на значения емкости проявляется при потенциалах на 0,2—0,25 в более отрицательных, чем в соответствующих растворах солей калия. Таким же путем ранее установлена специфическая адсорбция некоторых катионов на ртути [7] и висмуте [8].

С целью выяснения природы расхождений в области минимума C , φ -кривых, полученных в растворах K_2SO_4 и $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$, по теории диффузного двойного слоя [9] были рассчитаны теоретические кривые емкости. Пренебрегая в первом приближении небольшой возможной специфической адсорбцией ионов La^{3+} , емкость двойного слоя на висмуте можно считать эквивалентной емкости двух последовательно соединенных конденсаторов

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

где C_s и C_d — дифференциальная емкость плотного и диффузного слоев, соответственно. Для электролита валентного типа (3:2) значения C_d рассчитывались по формуле [2]

$$C_d = \frac{3AF}{RT} \cdot \frac{e^{2y} - e^{-3y}}{(3e^{2y} + 2e^{-3y} - 5)^{1/2}}, \quad (2)$$

где $y = \frac{\psi_1 F}{RT}$ и $A = \sqrt{(DRT/2\pi)c}$. D — диэлектрическая постоянная, остальные обозначения являются общеизвестными. Значения e^{2y} и e^{-3y} в уравнении (2) были рассчитаны из значений заряда диффузного слоя ϵ_2

$$\epsilon_2 = -A(3e^{2y} + 2e^{-3y} - 5)^{1/2} \quad (3)$$

При отсутствии специфической адсорбции ϵ_2 равняется общему заряду поверхности ϵ , который можно рассчитать интегрированием экспериментальных C , φ -кривых. Необходимые для расчета теоретических кривых емкости значения C_s были найдены из опытной C , φ -кривой для 0,3 N раствора $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$.

Рассчитанные по уравнению (1) и опытные C , φ -кривые сопоставлены для двух концентраций на рис. 5. Из рисунка видно, что в области минимума емкости рассчитанные кривые протекают несколько выше, чем опытные. При этом величина разности $\Delta C_{\text{мин}}$ между емкостями в минимуме рассчитанной и опытной

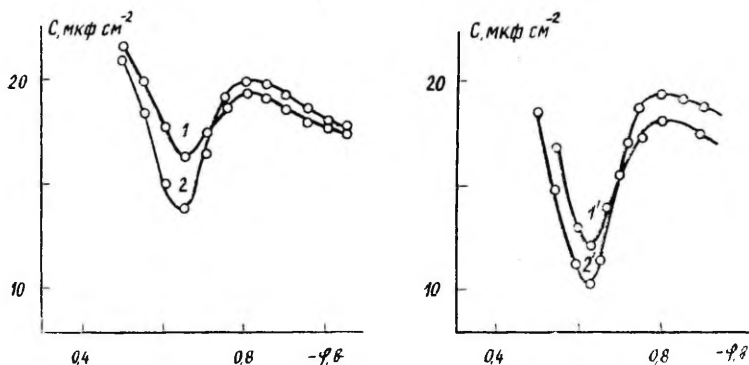


Рис. 5. Рассчитанные по теории диффузного двойного слоя (1 и 1') и опытные (2 и 2') кривые дифференциальной емкости висмута для 0,06 *N* (1 и 2) и 0,006 *N* (1' и 2') растворов $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$.

кривых тем больше, чем выше концентрация электролита в растворе. Так, в 0,006 *N* растворе значение $\Delta C_{\text{мин}}$ составляет 1,8 mkf/cm^2 , а в случае 0,06 *N* раствора $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ $\Delta C_{\text{мин}}$ равна 2,5 mkf/cm^2 . Эти значения превышают погрешность измерения емкости висмутового электрода и являются вполне реальными эффектами, но они, видимо, несколько занижены из-за некоторой специфической адсорбции ионов La^{3+} на висмуте.

Большая, чем это вытекает из теории Гуи-Чепмена, диффузность двойного электрического слоя в растворах $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ вблизи точки нулевого заряда и согласующаяся с теоретическими представлениями [3] зависимость этого эффекта от концентрации электролита свидетельствуют об отрицательной электростатической адсорбции катионов лантана на висмуте, обусловленной наличием «диэлектрической прослойки» ориентированных молекул воды на границе фаз висмут/раствор. Следовательно, на висмуте, как и на ртути [3] и свинце [4], диэлектрическая проницаемость воды в гельмгольцевском слое *D* гораздо ниже, чем в глубине раствора *D*₀ в силу относительно сильного взаимодействия прилегающего к электроду монослоя растворителя с металлом. При отсутствии специфической адсорбции изучаемых ионов на электроде величина эффекта снижения емкости $\Delta C_{\text{мин}}$ дает возможность качественно сравнивать силу взаимодействия растворителя с различными металлами. Значения $\Delta C_{\text{мин}}$ для висмута почти такие же, как у ртути [3], однако в случае растворов солей лантана ввиду некоторой специфической адсорбции La^{3+} на висмуте трудно судить, является ли в одинаковых условиях взаимодействие воды с висмутом таким же или большим, чем с ртутью. Из данных изучения адсорбции нормальных орга-

ических спиртов [10] и некоторых ароматических соединений [11] на висмуте вытекает, что молекулы воды взаимодействуют с висмутом сильнее, чем с ртутью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ворсина М. А., Фрумкин А. Н., Ж. физ. химии, 17, 295 (1943).
2. Дамаскин Б. Б., Николаева-Федорович Н. В., Ж. физ. химии, 36, 1483 (1962).
3. Кирьянов В. А., Кузнецов В. А., Дамаскин Б. Б., Электрохимия, 3, 12 (1967).
4. Рыбалка К. В., Электрохимия, 4, 1360 (1968).
5. Пальм У., Паст В., Пуллеритс Р., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 219, 63 (1968).
6. Пальм У. В., Паст В. Э., Пуллеритс Р. Я., Электрохимия, 3, 376 (1967).
7. Дамаскин Б. Б., Николаева-Федорович Н. В., Фрумкин А. Н., ДАН СССР, 121, 129 (1958).
8. Пальтс К., Пальм У., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 265, 48 (1970).
9. Grahaue, D. C., Chem. Rev., 41, 441 (1947).
10. Пуллеритс Р. Я., Пальм У. В., Паст В. Э., Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. Материалы симпозиума. Тарту, 1968, стр. 114.
11. Алумаа А. Р., Пальм У. В., Электрохимия, 6, 580 (1970).

Поступила: 20/XI 1970 г.

VISMUTELEKTROODI MAHTUVUSEST LANTAANI ÜHENDITE LAHUSTES

K. Kolk, U. Palm

Resümee

Diferentsiaalmahtuvuse mõõtmise meetodil uuriti elektrilise kaksikkihi ehitust ja La^{3+} -ioonide adsorptsiooni tahkel vismutelektroodil lantaani soolade lahustes. Eksperimentaalsete ja Gouy-Chapmani teooria põhjal arvatatud teoreetiliste diferentsiaalmahtuvuse kõverate vastandamine null-laengu potentsiaali piirkonnas viitab vismuti pinnaga suhteliselt tugevasti seotud orienteeritud vee molekulide kihi olemasolule ning elektriliste tõukejõudude esinemisele kaksikkihis La^{3+} -ioonide vahel. Elektroodi mahtuvuse sõltuvuse isoleomu põhjal uuritava lahuse koostisest võib järeldada, et La^{3+} -ioonid adsorbeeruvad mõningal määral spetsiifiliselt vismutil.

CAPACITY OF BISMUTH ELECTRODE IN SOLUTIONS OF LANTAN COMPOUNDS

K. Kolk, U. Palm

Summary

The structure of the electrical double layer and the adsorption of La^{3+} ions on the bismuth electrode have been studied on the basis of differential capacity measurements. The comparison of theoretically calculated and experimental curves of differential capacity indicates the existence in the inner region of the double layer of the layer of water molecules strongly interacting with surface of bismuth near the point of zero charge. The dependence of the capacity of bismuth on the concentration of La^{3+} in the solution can be regarded as a result of weak specific adsorption of La^{3+} on bismuth.

О СТРОЕНИИ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ ВИСМУТОВОГО ЭЛЕКТРОДА В СРЕДЕ МЕТАНОЛА

Э. Петъярв, К. Кольк, У. Пальм

Кафедра неорганической химии

Методом измерения дифференциальной емкости изучена специфическая адсорбция ионов галогенидов и щелочных металлов и строение двойного электрического слоя на твердом висмутовом электроде в среде метанола в растворах смеси электролитов с постоянной ионной силой. По методу расчета Гурвица-Парсонаса определялся заряд специфически адсорбированных ионов, и по теории диффузного строения двойного слоя рассчитывались основные параметры, характеризующие двойной слой на висмуте в метаноле и взаимодействие между адсорбированными ионами. Показано, что адсорбируемость изученных ионов уменьшается в ряду $I^- > Br^- > Cl^-$ и $Cs^+ > Rb^+ > NH_4^+ \geq K^+ > Na^+$.

Детальное изучение влияния природы растворителя на строение двойного электрического слоя и адсорбцию ионов и молекул на электродах представляет значительный теоретический интерес с точки зрения дальнейшего развития теории двойного слоя. Систематические исследования в этой области проведены лишь на капельном ртутном электроде, а данные, относящиеся к твердым электродам, в литературе практически отсутствуют [1]. При изучении специфической адсорбции ионов из растворов смеси электролитов с постоянной ионной силой весьма плодотворным как для водной, так и для неводной среды оказался термодинамический метод, предложенный недавно Гурвицем [2], Парсонсом и Дуткиевичем [3]. При этом подчинение исследуемых систем правилу Харнеда [4] является существенным условием применимости указанного метода, поскольку в уравнениях расчета количества специфически адсорбированных на электроде ионов можно не применять коэффициенты активности, что является значительным преимуществом метода. Последнее обстоятельство яв-

ляется особенно важным в случае неводных растворителей, где коэффициенты активности во многих случаях не известны. В наших предыдущих исследованиях показано, что метод Гурвица-Парсонса с достаточной точностью может быть применен для изучения адсорбции ионов на твердом висмутовом электроде [5, 6].

Настоящая работа посвящена изучению адсорбции ряда неорганических ионов и строения двойного слоя на твердом каплевидном висмутовом электроде в метанольных растворах галогенидов щелочных металлов методом измерения дифференциальной емкости электрода. Так как метанол обладает достаточно высокой диэлектрической проницаемостью (значение D при 25°C равняется 32,6 [7]), то можно считать, что изученные электролиты в среде CH_3OH практически полностью диссоциированы на ионы.

Экспериментальная часть

Кривые зависимости дифференциальной емкости C от потенциала каплевидного висмутового электрода φ в метанольных растворах были измерены с помощью импедансного моста Р-568 при частоте переменного тока 210 гц и температуре $20 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Измерения емкости проводились в системах с постоянной ионной силой $xM \text{ KX} + (a - x)M \text{ KF}$ и $yM \text{ K}^*\text{Cl} + (b - y)M \text{ LiCl}$, где X и K^* обозначают активные анионные и катионные добавки соответственно; a и b — постоянные общие концентрации растворенных в метаноле электролитов в различных системах. Потенциал электрода измерялся относительно водного насыщенного каломельного электрода, соединенного с измерительной ячейкой через склянку с 0,126 M раствором LiCl или 0,2 M раствором KF в метаноле. Исследуемые электроды изготовлялись из висмута марки ВИ-000 по ранее описанной методике [8]. Измеренные для каждой изученной системы на одном и том же электроде значения C при различных концентрациях активной добавки x или y были хорошо воспроизводимыми и равновесными при применяемой частоте, т. е. в интервале 200—400 гц частотной зависимости значений C практически не было.

Необходимость снятия всего семейства C , φ -кривых при различных значениях x или y в пределах изучаемой системы на одном и том же электроде ставила очень высокие требования чистоты относительно всех применяемых реактивов. Для изготовления исследуемых растворов были применены соли марки «ос. ч.», прокаленные длительное время при высокой температуре (около $600\text{--}700^\circ\text{C}$) для полного удаления возможных следов органических загрязнений и воды. Абсолютный метиловый спирт высокой степени чистоты получали по методикам, описанным в работах [9—11]. Исходный CH_3OH сначала кипятили дли-

тельное время над СаО и после перегонки метанола от СаО собранную среднюю фракцию обрабатывали небольшими порциями металлического магния, а потом полученную смесь подвергали снова фракционной перегонке. Затем собранную среднюю фракцию безводного метанола сохраняли над безводным прокаленным CuSO_4 , от которого для изготовления раствора метанол перегонялся непосредственно перед измерением. Полученный таким способом метанол оказался хроматографически чистым со значением плотности $d_{20} = 0,7924$, показателя преломления $n_{20} = 1,3285$ и нормальной температурой кипения $64,7^\circ\text{C}$. Эти данные хорошо совпадают со справочными значениями [7, 12].

Значительное внимание было уделено тщательному обескислороживанию изучаемых растворов путем длительного продувания раствора в ячейке очищенным водородом, поскольку присутствие в исследуемом растворе следов растворенного кислорода привело к появлению высоких пиков псевдоемкости на C, φ -кривой вблизи точки нулевого заряда висмута. Аналогичные максимумы псевдоемкости, обусловленные обратимым восстановлением кислорода на электроде, обнаружены ранее на ртутном электроде в среде метанола [13] и диметилформамида [14].

1. Определение точки нулевого заряда

С целью определения точки нулевого заряда $\varphi_{z=0}$ висмута в среде метанола некоторые измерения емкости были проведены в растворах различной концентрации КФ, так как в водных растворах анионы F^- не проявляют специфической адсорбции в области изученных зарядов поверхности ни на ртути [15], ни на висмуте [16]. Соответствующие кривые емкости приведены для трех различных концентраций КФ на рис. 1. Полученные C, φ -

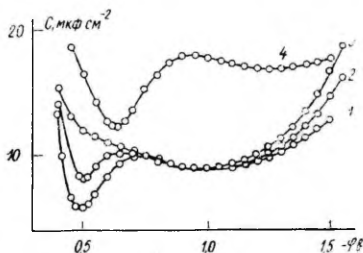


Рис. 1. Кривые дифференциальной емкости висмута при различных концентрациях раствора КФ в метаноле: 1 — 0,001; 2 — 0,01; 3 — 0,1 N; 4 — 0,01 N раствор в воде.

φ -кривые на висмуте по внешней форме довольно близки к соответствующим кривым, найденным на ртутном электроде в среде метанола [17—19]. Рисунок показывает, что при концентрациях 0,001 и 0,01 N КФ на C, φ -кривых наблюдается отчетливый ми-

нимум, потенциал которого от концентрации KF в растворе не зависит и глубина которого возрастает с уменьшением содержания KF в системе. Эти результаты указывают на отсутствие специфической адсорбции F⁻ на висмуте в метанольных растворах и говорят в пользу предположения, что минимум на C, φ-кривых обусловлен диффузностью двойного электрического слоя. Значение потенциала минимума $-0,50 \pm 0,02$ в (по отношению к водному насыщенному каломельному электроду) можно, следовательно, считать точкой нулевого заряда висмута в метаноле. Этот результат на 0,13 в положительнее, чем значение $\varphi_{e=0}$ висмута в водной среде [16, 20]. Сдвиг точки нулевого заряда в положительную сторону при переходе от воды к метанолу по численному значению на висмуте и ртути одинаков [17, 21]. При изучении адсорбции нормальных алифатических спиртов на ртути [22], висмуте [23], а также на свинце [24] установлено для водных растворов, что адсорбированные на поверхности этих металлов спирты ориентированы положительными концами диполей в сторону металла. На основании этих сведений можно, по-видимому, предположить, что в области потенциалов нулевого заряда на ртути и висмуте адсорбированные в среде метанола молекулы CH₃OH также имеют одинаковую ориентацию. На ртутном электроде в среде метанола, по Грэму [17] и Пэйну [1], молекулы CH₃OH направлены преимущественно углеводородным радикалом к металлу, однако на основании данных зависимости потенциала максимума электрокапиллярной кривой от температуры Гарниш и Парсонс [25] придерживаются противоположного мнения.

Рисунок 1 показывает, что в области относительно небольших отрицательных зарядов висмута в интервале $-0,8$ — $-1,2$ в С, φ-кривая протекает относительно полого и емкость электрода практически от концентрации KF в растворе не зависит, но при более высоких катодных потенциалах значения С несколько возрастают по мере увеличения содержания KF в растворе. По сравнению с кривой емкости висмута в 0,1 М растворе KF в воде [16] С, φ-кривая в метаноле смещена в сторону более низких значений С. Так, при потенциале $-0,5$ в по отношению к $\varphi_{e=0}$ в случае 0,1 М раствора KF в воде $C = 17,3$, в метаноле $-9,0$ мкф/см². В области более высоких отрицательных зарядов как на висмуте, так и на ртути [17, 19] емкость в метаноле возрастает с потенциалом несколько больше, чем в воде. Пониженные по сравнению с водой значения емкости в среде метанола являются, по всей вероятности, результатом того, что размеры молекул CH₃OH больше, чем молекул H₂O и значение диэлектрической проницаемости CH₃OH в двойном слое несколько меньше, чем воды [25].

Менее надежными являются данные, касающиеся более высоких положительных зарядов висмута, чем 4 мккул/см², что, по

видимому, связано с начинающимся окислением поверхности висмута в метаноле.

С целью проверки применимости основных положений теории диффузного двойного слоя к висмутовому электроду в среде метанола была рассчитана для 0,1 М раствора КФ теоретическая S , φ -кривая. В отсутствии специфической адсорбции ионов двойной электрический слой может быть рассмотрен эквивалентным двум последовательно соединенным конденсаторам с емкостью

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_2} + \frac{1}{C_\partial}, \quad (1)$$

где C_2 — емкость плотного слоя и C_∂ — емкость диффузного слоя. C_∂ может быть рассчитана по формуле [16, 25]

$$C_\partial = 19,46 \sqrt{2DRTc/\pi + \varepsilon_2^2}, \quad (2)$$

где c является концентрацией электролита и ε_2 — заряд диффузной части двойного слоя. Подставляя при $T = 293^\circ\text{K}$ в уравнение (2) значения постоянных, получаем $C_\partial = 19,46 \sqrt{56,4c + \varepsilon_2^2}$. Емкость плотного слоя вычислялась по формулам (1) и (2) на основе опытной S , φ -кривой для 0,01 М раствора КФ. Рассчитанная по уравнению (1) и (2) теоретическая S , φ -кривая сопоставлена с опытной на рис. 2. Рисунок показывает, что

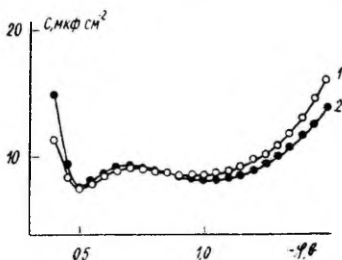


Рис. 2. Рассчитанная теоретически (1) и экспериментальная (2) кривые дифференциальной емкости для 0,01 М раствора КФ в метаноле.

результаты расчета в общем хорошо соответствуют экспериментальным значениям S в широкой области потенциалов. Некоторое расхождение в области высоких катодных потенциалов может быть связано с небольшой специфической адсорбцией ионов K^+ . В общем, можно заключить, что основные положения теории двойного слоя применимы и в случае висмутового электрода в среде метанола.

2. Изучение адсорбции анионов

Для изучения адсорбции анионов Cl^- , Br^- и I^- на висмуте в среде метанола методом Гурвица-Парсонса [2, 3] были выбраны следующие системы: $x\text{M KCl} + (0,033 - x)\text{M KF}$, $x\text{M KBr} +$

+ (0,126 - x) M KF и x M KI⁻ + (0,35 - x) M KF. Некоторые предварительные данные приведены и для системы x M KF + (0,35 - x) M KSCN. Максимальная концентрация солей в системах была ограничена растворимостью соответствующей соли галогенида в метаноле. В качестве поверхностно неактивного рассматривался анион F⁻, что вполне обосновано в свете вышеизложенных данных.

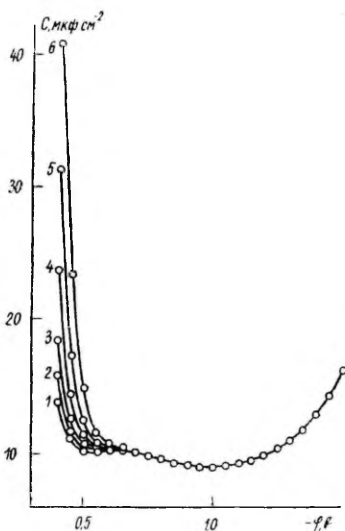


Рис. 3. Кривые дифференциальной емкости для системы x M KCl + (0,033 - x) M KF при значениях x: 1 — 0; 2 — 0,001; 3 — 0,003; 4 — 0,006; 5 — 0,013; 6 — 0,033 M.

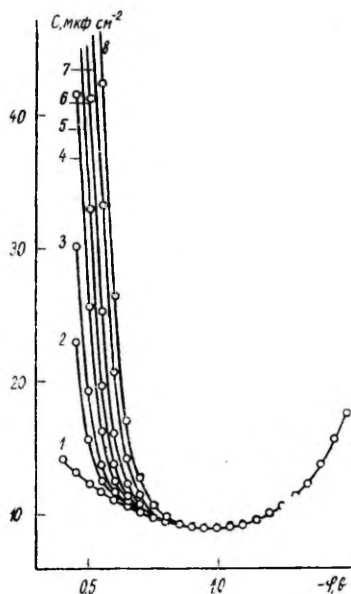


Рис. 4. Кривые дифференциальной емкости для системы x M KBr + (0,126 - x) M KF при значениях x: 1 — 0; 2 — 0,001; 3 — 0,003; 4 — 0,006; 5 — 0,013; 6 — 0,025; 7 — 0,063; 8 — 0,126 M.

Кривые дифференциальной емкости в растворах различного состава изображены на рисунках 3 и 4. Рисунки показывают, что по мере возрастания содержания активной добавки в изучаемой системе в области адсорбции анионов происходит значительное увеличение емкости по сравнению с соответствующей кривой фона KF. При этом рост емкости при данном значении φ и x увеличивается в ряду Cl⁻ < Br⁻ < SCN⁻ < I⁻.

Для определения заряда специфически на висмуте адсорбированных анионов ε₁ и параметров двойного слоя численным интегрированием опытных C, φ-кривых рассчитывались заряды поверхности ε при различных значениях x. Расчет ε₁ может быть

осуществлен на основе зависимости ϵ от φ несколькими способами [3, 30, 34]. Если изотерма адсорбции изучаемого иона в данных условиях конгруэнтна по отношению к заряду, то значения ϵ_1 можно определить по сдвигу потенциала $\Delta\varphi$, вызываемому концентрацией активной добавки x : $\Delta\varphi = \varphi_x - \varphi_0$, где φ_0 и φ_x — значения потенциала при $x = 0$ и $x > 0$ для заданного заряда. В этом случае заряд специфически адсорбированных ионов получается как

$$\epsilon_1 = \frac{\Delta\varphi F}{RT} \left(\frac{\partial \ln \lambda}{\partial \epsilon} \right)_{z_1}, \quad (3)$$

Адсорбционная изотерма конгруэнтна к заряду, если выполнено условие

$$\left(\frac{\partial \ln \lambda}{\partial \epsilon} \right)_{z_1} = - \frac{d \ln \beta}{d \epsilon}, \quad (4)$$

где β является константой адсорбционного равновесия. Условие (4) приводит к прямой зависимости $\lg \beta$ от ϵ , что относительно хорошо выполнялось в случае всех изученных анионов. Таким образом, соотношение (3) можно переписать в виде

$$\epsilon_1 = \frac{\Delta\varphi F}{RT} \frac{d \epsilon}{d \ln \beta}, \quad (5)$$

где значения $\frac{d \epsilon}{d \ln \beta}$ можно определить по наклону прямой зависимости $\lg \beta$ от ϵ [34]. Исходя из полученных значений $\frac{d \epsilon}{d \ln \beta}$ расчет ϵ_1 производился по формуле $\epsilon_1 \approx \frac{\Delta\varphi}{const} \text{ мккул/см}^2$, где численное значение постоянной равняется: Cl^- — 15,7; Br^- — 16,4; I^- — 52,1. В расчетной формуле $\Delta\varphi$ выражена в милливольтгах.

Результаты расчета приведены на рис. 5 для концентрации активной добавки $x = 0,013$. Рисунок показывает, что заряд спе-

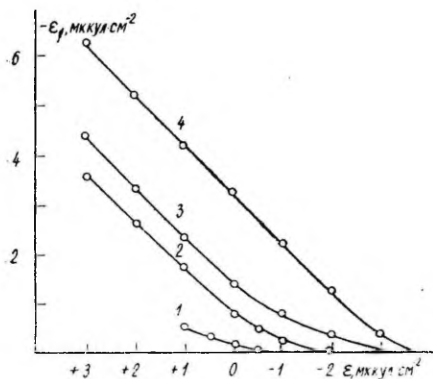


Рис. 5. Зависимость заряда специфически адсорбированных анионов от заряда электрода при концентрациях поверхностно-активного аниона $x = 0,013$ M: 1 — Cl^- ; 2 — Br^- ; 3 — I^- ; 4 — SCN^- .

цифически адсорбированных анионов заметно возрастает при переходе от Cl^- к I^- . Сравнение значений ϵ_1 при нулевом заряде поверхности висмута в водных растворах [27], где ϵ_1 определены по методу Грэма [28], и в метаноле показывает, что заряд специфически адсорбированных ионов в воде несколько больше, чем в метаноле. Количественное сравнение адсорбируемости ионов иода в метаноле на ртути и висмуте показывает, что при одинаковом заряде поверхности металла и при равной концентрации x адсорбция на висмуте в среднем в 1,5—2 раза ниже, чем на ртути [25]. Такое же соотношение адсорбируемости анионов имело место и в водных растворах [27].

Значения ϵ_1 можно рассчитать также по зависимости поверхностного давления $\Delta\xi$ от произведения $c_+ \cdot c_-$, где c_+ и c_- концентрации неактивного катиона и активного аниона в смеси с постоянной ионной силой. Исходя из изотермы «корня квадратного» [29, 30]

$$\ln(\beta c_+ \cdot c_-) = \ln(\Delta\xi) + g\sqrt{\Delta\xi}, \quad (6)$$

$$\Delta\xi = RT \Gamma \left(1 + g \frac{\sqrt{\Delta\xi}}{2} \right) \quad (7)$$

можно найти значения ϵ_1 для каждой концентрации x активного аниона при любом заряде электрода, если известен параметр g и зависимость $\ln \beta$ от ϵ . В уравнениях (6) и (7) g характеризует отталкивательное взаимодействие и Γ связана с зарядом специфически адсорбированных ионов соотношением $\epsilon_1 = -F\Gamma$. Как подчеркнуто Дамаскиным и сотрудниками [30], изотерму «корня квадратного» целесообразно применять в случае отталкивательного взаимодействия между адсорбированными частицами, так как зависимость $\lg(c_+ \cdot c_-) - \lg(\Delta\xi)$ от $\sqrt{\Delta\xi}$ является прямой линией со значением наклона g , величина которого дает возможность определить второй вириальный коэффициент B . Уравнение (7) при значительном отталкивательном взаимодействии (среднее заполнения поверхности адсорбированными частицами), когда $\frac{g}{2} \sqrt{\Delta\xi} \gg 1$, переходит в уравнение

$$\Delta\xi \approx RT \Gamma (1 + g^2 RT \Gamma / 4), \quad (8)$$

которое совпадает с уравнением состояния для изотермы с вириальными коэффициентами, если считать, что второй вириальный коэффициент

$$B \approx g^2 RT / 4. \quad (9)$$

Значения g были определены по графической зависимости $\lg(c_+ \cdot c_-) - \lg(\Delta\xi)$ от $\sqrt{\Delta\xi}$ при нескольких зарядах поверхности.

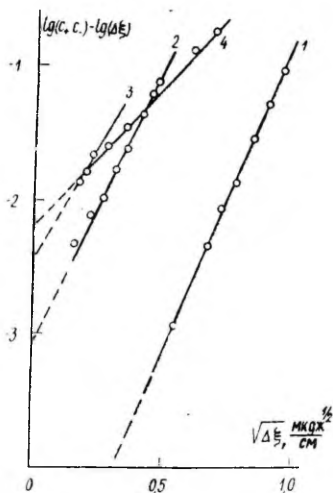


Рис. 6. Зависимость $[\lg(c_+ \cdot c_-) - \lg(\Delta\xi)]$ от $\sqrt{\Delta\xi}$ при $\epsilon = +1$ МККУЛ/СМ² для систем: 1 — xM KI + $(0,35-x)M$ KF; 2 — xM KBr + $(0,126-x)M$ KF; 3 — xM KCl + $(0,033-x)M$ KF; 4 — xM KSCN + $(0,35-x)M$ KF.

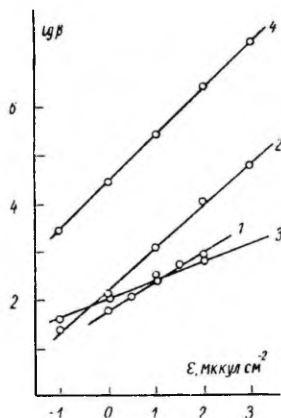


Рис. 7. Зависимость величины $\lg \beta$ от заряда электрода в метаноле: 1 — Cl⁻; 2 — Br⁻; 3 — SCN⁻; 4 — I⁻.

Как показывает рис. 6, в случае всех изученных анионов опытные данные с достаточной точностью ложатся на прямую линию, таким образом, подчиняются уравнению (6). Из рисунка видно, что величина наклона g и связанное по уравнению (9) с ней значение второго вириального коэффициента B практически от заряда поверхности ϵ не зависит. Экстраполяция графической зависимости $\lg(c_+ \cdot c_-) - \lg(\Delta\xi)$ от $\sqrt{\Delta\xi}$ до пересечения с осью ординат дает, как вытекает из уравнения (6), величину $\lg \beta$. Зависимость $\lg \beta$ от заряда ϵ приведена на рис. 7. Рисунок показывает, что $\lg \beta$ изменяется с зарядом линейно и может быть выражена уравнением

$$\lg \beta = a + b \epsilon, \quad (10)$$

где постоянные a и b можно определить графически. Найденные по экспериментальным данным значения величин g , $B(I)$, a и b для всех изученных анионов приведены в таблице 1. На основании опытных значений постоянной a рассчитаны свободные энергии адсорбции $-\Delta G_A^\circ$ при $\epsilon = 0$ для стандартного состояния $c_+ \cdot c_- = 1$ г-эКВ²/л² и $\Gamma = 1$ ион/см². Результаты расчета приведены также в таблице 1.

Анион	a	b , см ² /мкдж	$-\Delta G_A^c$, ккал/моль	g , см/мкдж ^{1/2}	B , Å ² /ион	
					(I)	(II)
Cl ⁻	1,80	0,62	21,9	7,3	540	770
Br ⁻	2,20	0,93	22,5	9,7	950	1050
I ⁻	4,47	1,00	25,6	11,0	1220	1250
SCN ⁻	2,1	0,37	22,4	5,7	426	480

Значения второго вириального коэффициента $B(II)$ определялись и по наклону графической зависимости $\lg\left(-\frac{\epsilon_1}{x}\right)$ от ϵ_1 при различных значениях заряда электрода. Данные таблицы показывают, что рассчитанные по такой методике величины B в случае Cl⁻ и Br⁻ примерно на 200 Å²/ион, у I⁻ на 30 Å²/ион больше, чем получается из параметра g . Значения B показывают, что отталкивательное взаимодействие между адсорбированными на висмуте анионами галогенидов значительно возрастает при переходе от Cl⁻ к I⁻, на ртутом электроде в среде метанола для аниона I⁻ найдено примерно такое же значение B [25]. В растворах диметилформамида отталкивание между адсорбированными на ртути анионами несколько меньше [30], чем на висмуте в метаноле, соответствующие значения B в среднем на 200—250 Å²/ион ниже.

Рассчитанные на основании уравнений (6) и (7) значения ϵ_1 мало отличались в случае различных систем от результатов, полученных по формуле (5). Найденные по обоим способам данные сопоставлены на рис. 8 для системы $xM KI + (0,35-x) M KF$ при двух значениях x . Рисунок показывает, что в широком интервале зарядов совпадение результатов расчета по различным мето-

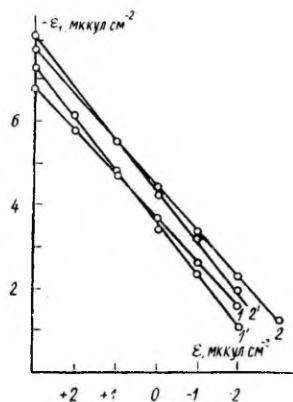


Рис. 8. Зависимость заряда специфически адсорбированных анионов I⁻ от заряда электрода для системы: $xM KI + (0,35-x)M KF$ при $x=0,025$ (1; 1') и $x=0,126$ (2; 2'). Кривые 1 и 2 рассчитаны по формуле (5), кривые 1' и 2' — исходя из уравнений (6) и (7).

дам является удовлетворительным. Такое же совпадение наблюдалось и в случае систем, содержащих KCl, KBr или KSCN.

Значение зависимости ε_1 от заряда электрода дает возможность рассчитать по теории двойного электрического слоя некоторые параметры, характеризующие двойной слой [15, 31]. Для определения отношения размеров внешнего и внутреннего слоев Гельмгольца можно использовать уравнение [31, 32]

$$\frac{x_2 - x_1}{x_2} = \frac{K^{o2}}{K^V}, \quad (11)$$

где x_1 и x_2 обозначают расстояния от поверхности электрода до внутренней и внешней плоскостей Гельмгольца, K^{o2} и K^V выражают интегральную емкость плотной части двойного слоя при условиях $\varepsilon_1 = \text{const}$ и $\varepsilon = \text{const}$ соответственно. Значения K^V и K^{o2} были определены по уравнению зависимости падения потенциала ψ^u в плотной части двойного слоя от заряда [31, 33]

$$\psi^u = \frac{\varepsilon_1}{K^V} + \frac{F}{K^{o2}}, \quad (12)$$

Уравнение (12) показывает, что величина K^V получается как угловой коэффициент прямолинейной зависимости ψ^u от ε_1 и K^{o2} как значение ординаты при $\varepsilon_1 = 0$. Падение потенциала в плотной части двойного слоя ψ^u определяется по уравнению

$$\psi^u = \varphi - \varphi_{\varepsilon=0} - \psi_0, \quad (13)$$

где ψ_0 является потенциалом внешней плоскости Гельмгольца. ψ^u можно рассматривать состоящим из двух слагаемых

$$\psi^u = \psi^V + \psi^{o2}, \quad (14)$$

где ψ^V зависит только от ε_1 и ψ^{o2} только от ε . По существу ψ^V является падением потенциала внутренней плоскости Гельмгольца, обусловленным наличием на электроде специфически адсорбированных ионов, а ψ^{o2} обозначает потенциал внутренней плоскости Гельмгольца, связанный с электронным зарядом ε металла [31, 33]. Из уравнения (14) нетрудно получить формулу (12). Значения ψ_0 были найдены по основным уравнениям двойного слоя из компонентов заряда

$$\varepsilon = -\varepsilon_1 - \varepsilon_2, \quad (15)$$

где ε_2 является зарядом диффузного слоя. Зная ε_2 , можно найти заряды, приходящиеся на долю катионов ε_2^+ и анионов ε_2^- [15], а затем получается значение потенциала внешней плоскости Гельмгольца

$$\psi_0 = \frac{4,606 RT}{F} \lg \left(1 - \frac{\varepsilon_2^-}{A} \right), \quad (16)$$

где $A = \sqrt{\frac{RTDc}{2\pi}}$.

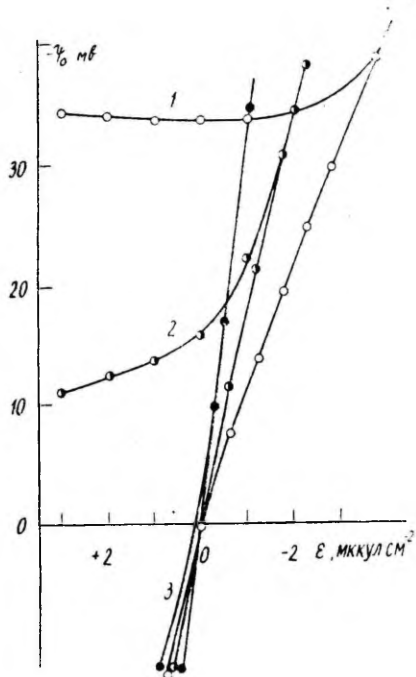


Рис. 9. Зависимость потенциала внешней плоскости Гельмгольца ψ_0 от заряда висмутового электрода в системах: 1 — $0,013 M KI + 0,337 M KF$; 2 — $0,013 M KBr + 0,113 M KF$; 3 — $0,013 M KCl + 0,020 M KF$.

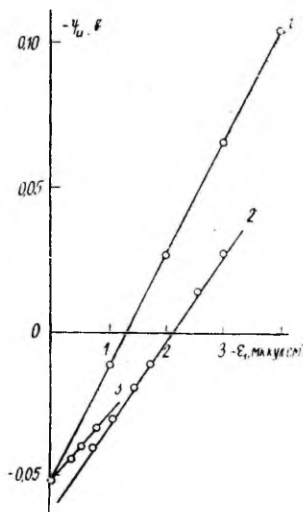


Рис. 10. Зависимость падения потенциала в плотном слое ψ^i от заряда специфически адсорбированных ионов ϵ_1 при заряде электрода $\epsilon = +1$ мккул/см^2 для: 1 — $xM KI + (0,35 - x)M KF$; 2 — $xM KBr + (0,126 - x)M KF$; 3 — $xM KCl + (0,033 - x)M KF$.

На рисунке 9 приведена зависимость потенциала ψ_0 от ϵ для различных систем при концентрации активной анионной добавки $x=0,013 M$. Из рисунка видно, что по мере увеличения положительного заряда поверхности начинается рост отрицательных значений ψ_0 , что связано со значительным возрастанием заряда специфически адсорбированных анионов.

Используя рассчитанные по уравнению (16) величины ψ_0 в формуле (13), получаем зависимость ψ^i от ϵ_1 при различных зарядах. Как показывает рисунок 10, эта зависимость в случае всех изученных анионов дает прямые линии, наклон которых лишь незначительно изменяется с зарядом электрода. Усредненные значения интегральных емкостей K^{o2} и K^V , определенные из рисунка 12, приведены в таблице 2.

Сравнение табличных данных с соответствующими величинами, полученными в среде диметилформамида для ртутного электрода [30], свидетельствует о близкой аналогии в строении двойного

Анион	$K^{s2},$ мкф/см ²	$K^v,$ мкф/см ²	$\frac{x_2 - x_1}{x_2}$
Cl ⁻	19,6	45	0,44
Br ⁻	17,0	34	0,50
I ⁻	17,5	25	0,70
SCN ⁻	15	55	0,25

электрического слоя на висмуте и ртути в этих двух различных средах. Данные таблиц 1 и 2 свидетельствуют о том, что отгалькивательное взаимодействие между адсорбированными на висмуте анионами сильно возрастает по мере удаления плоскости расположения центров заряда специфически адсорбированных ионов от внешней плоскости Гельмгольца, т. е. по мере роста отношения $(x_2 - x_1)/x_2$. Эта закономерность указывает на уменьшение нейтрализующего действия заряда катионов на силы отгалькивания между адсорбированными специфически анионами.

3. Изучение адсорбции катионов

Изучение адсорбции катионов щелочных металлов на висмуте в водных растворах с постоянной ионной силой [5, 6] показало, что эти катионы адсорбируются специфически и их адсорбируемость значительно возрастает при переходе от Na⁺ к Cs⁺. В данной работе адсорбция катионов щелочных металлов и аммония исследовалась в следующих метанольных растворах: $yM NaCl + (0,126 - y)M LiCl$; $yM NH_4Cl + (0,126 - y)M LiCl$; $yM KCl + (0,033 - y)M LiCl$; $yM RbCl + (0,063 - y)M LiCl$ и $yM CsCl + (0,126 - y)M LiCl$. Неодинаковые суммарные концентрации в случае различных солей обусловлены низкой растворимостью KCl и RbCl в метаноле. В указанных системах поверхностно неактивным считался катион Li⁺.

В случае всех изученных систем возрастание концентрации активной катионной добавки y в смеси с постоянной ионной силой вызывало увеличение емкости по сравнению с фоном LiCl. Рис. 11 приведены C, φ -кривые для системы с изменяющимся содержанием RbCl. Рисунок показывает, что эффект повышения емкости под действием активной катионной добавки является весьма значительным и гораздо больше возможной погрешности опыта. По сравнению с водными растворами солей щелочных металлов [5, 6] эффекты повышения емкости по мере увеличения y в смеси при данном φ были в среде метанола в несколько раз больше.

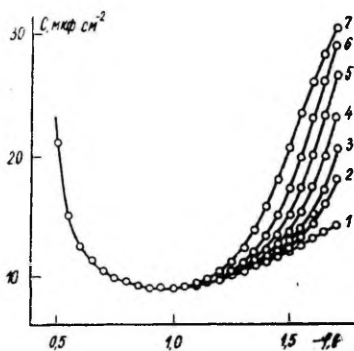


Рис. 11. Кривые дифференциальной емкости для системы xM RbCl + $(0,063-x)M$ LiCl при значениях x : 1 — 0; 2 — 0,001; 3 — 0,003; 4 — 0,006; 5 — 0,013; 6 — 0,025; 7 — 0,063 M.

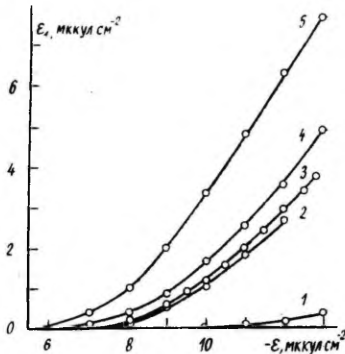


Рис. 12. Зависимость заряда специфически адсорбированных катионов от заряда электрода при концентрациях поверхностно-активного катиона $x=0,025$ M: 1 — Na⁺; 2 — NH₄⁺; 3 — K⁺; 4 — Rb⁺; 5 — Cs⁺.

Необходимая для расчета точка нулевого заряда висмута в растворах LiCl в метаноле была определена «обратным» интегрированием соответствующих экспериментальных кривых дифференциальной емкости и сопоставлением полученных ϵ , ϕ -кривых для LiCl с соответствующими зависимостями для растворов KF в метаноле. Наибольшие значения сдвига точки нулевого заряда в отрицательную сторону не превышали 0,02 в, при этом предполагалось, что изменение катионного состава смеси не вызывает дополнительного сдвига точки нулевого заряда.

Расчет заряда специфически адсорбированных катионов ϵ_1 проводился по уравнению (5). Условие конгруэнтности адсорбционных изотерм к заряду было выполнено в случае всех изученных систем катионов. Постоянная в выражении $\epsilon_1 = \frac{\Delta\phi}{const}$ мккул/см² для различных катионов имеет следующее значение: Na⁺ — 8,5; NH₄⁺ — 14,5; K⁺ — 15,7; Rb⁺ — 21; Cs⁺ — 20. Результаты расчета приведены в виде графической зависимости ϵ_1 от ϵ на рис. 12. Рисунок показывает, что заметная специфическая адсорбция изученных катионов наблюдается лишь при более отрицательных зарядах, чем -6 — -8 мккул/см². Адсорбция иона Na⁺ является ничтожной, но все же превышает погрешность опыта. Не очень точными являются и данные об ионе аммония, они, по-видимому, несколько завышены из-за возможного искажающего действия продуктов, образующихся при гидролизе NH₄Cl следами воды. Значительную специфическую адсорбцию на висмуте в метаноле

проявляют Cs⁺ и Rb⁺, заметно адсорбируется и K⁺, однако перезарядки поверхности указанные катионы не вызывают. Сравнение полученных в настоящей работе значений ϵ_1 с соответствующими результатами для водных растворов показывает, что в метаноле катионы щелочных металлов адсорбируются на висмуте значительно сильнее, чем в воде [5, 6]. Можно считать, что увеличение адсорбируемости щелочных катионов при переходе от воды к метанолу связано с уменьшением энергии сольватации катионов в метаноле [17]. Значительное возрастание адсорбции при переходе от воды к диметилформамиду [34], также этиленгликолю [35] установлено для ртутного электрода.

Наряду с другими параметрами, характеризующими адсорбцию катионов на висмуте, были рассчитаны значения отношения объемных концентраций c_K/a для равенства поверхностных избытков $\Gamma_+(K^*) = \Gamma_+(Li^+)$ [34]. Необходимые для этого расчета составляющие заряда диффузного слоя ϵ_2 , определенного по уравнению (15), выражаются уравнением

$$\epsilon_2 = \epsilon_2^+ + \epsilon_2^- = \epsilon_2^+(Li^+) + \epsilon_2^+(K^*) + \epsilon_2^-, \quad (17)$$

где ϵ_2^+ можно найти по уравнениям теории диффузного двойного слоя [15]. Составляющие заряда катионов $\epsilon_2^+(Li^+)$ и $\epsilon_2^+(K^*)$ диффузного слоя получаются из соотношения

$$\frac{\epsilon_2^+(K^*)}{\epsilon_2^+(Li^+)} = \frac{y}{a-y}. \quad (18)$$

По графической зависимости общих поверхностных избытков $F\Gamma_+(K^*) = \epsilon_1 + \epsilon_2^+(K^*)$ и $F\Gamma_+(Li^+) = \epsilon_2^+(Li^+)$ от отношения объемных концентраций c_K/a были определены значения этого отношения для условия $\Gamma_+(K^*) = \Gamma_+(Li^+)$. Полученные результаты приведены в таблице 3 для изученных катионов при зарядах -11 и -12 мккул/см², где они сопоставлены с данными для водной среды [6].

Таблица 3

Растворитель	Заряд e , мккул/см ²	$\frac{c_{Na^+}}{c_{общ.}}$	$\frac{c_{K^+}}{c_{общ.}}$	$\frac{c_{Rb^+}}{c_{общ.}}$	$\frac{c_{Cs^+}}{c_{общ.}}$
Метанол	-11	0,46	0,42	0,36	0,14
	-12		0,39	0,31	0,09
Вода	-12		0,48	0,45	0,37

Поскольку при отсутствии специфической адсорбции приведенное в таблице 3 отношение должно равняться 0,5, то на основании данных таблицы можно сказать, что в метаноле адсорбция

катионов гораздо больше, чем в воде и значительно возрастает в ряду: $\text{Na}^+ < \text{K}^+ \leq \text{NH}_4^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$. В таком же ряду увеличивается адсорбция указанных катионов и в водных растворах [6]. Адсорбция иона Cs^+ на висмуте в среде метанола при зарядах -11 — -12 *мккул/см²* уже настолько сильна, что может быть сравнена с адсорбцией его на платине в водных растворах, где соответствующее отношение $c_{\text{Cs}^+}/a = 0,075$ [34].

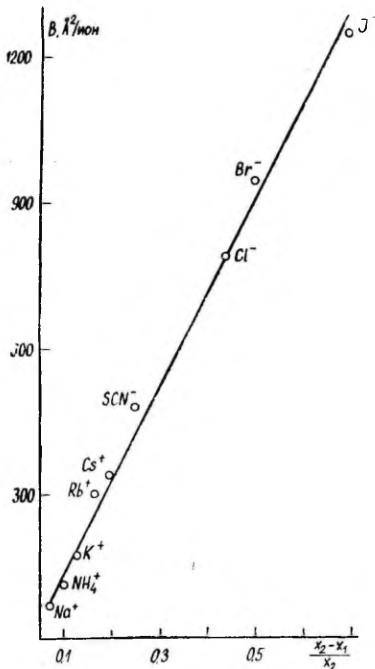
Результаты математической обработки опытных C , φ -кривых по изложенным выше методам расчета представлены в таблице 4.

Таблица 4

Катион	a	$-\Delta G_{\text{A}}^{\circ}$, ккал/моль	$V_{\text{CH}_3\text{OH}}, V_{\text{H}_2\text{O}}$ $\text{\AA}^2/\text{ион}$		$K^{\circ 2}$ мкф/см ²	K^{V} , мкф/см ²	$\frac{x_2 - x_1}{x_2}$
Na^+			70	90	11,7	174	0,068
NH_4^+			110	150	11,5	113	0,101
K^+	-4,1	14	170	100	11,75	92,4	0,127
Rb^+	-2,9	15,5	300	140	11,7	72,6	0,161
Cs^+	-2,1	16,8	330	220	11,7	60	0,2

Приведенные в таблице данные свидетельствуют о весьма значительном отталкивательном взаимодействии между адсорбированными на висмуте катионами, однако отталкивание между анионами было гораздо больше (таблица 1). Как и в случае анионов, отталкивание между адсорбированными катионами заметно уменьшается по мере снижения отношения $(x_2 - x_1)/x_2$. Из данных таблицы видно, что плоскость расположения заряда специфически адсорбированных катионов находится значительно ближе к внешнему слою Гельмгольца, чем у анионов (таблица 2). Более низкое по сравнению с анионами расстояние между внутренним и внешним плоскостями Гельмгольца вызывает значительное ослабление отталкивания между адсорбированными катионами и снижение значений V , так как нейтрализующее действие заряда анионов во внешнем слое Гельмгольца на адсорбированные специфически катионы является относительно сильным. Интересно отметить, что независимо от природы и знака заряда иона значения V в первом приближении зависят от расстояния между внешним и внутренним плоскостями Гельмгольца (от отношения $(x_2 - x_1)/x_2$) линейно. Для всех изученных ионов эта зависимость изображена на рис. 13.

Влияние растворителя на отталкивание между адсорбированными специфически ионами в значительной мере сводится также к изучению расстояния между внутренним и внешним плоскостями Гельмгольца при переходе от одного растворителя к дру-



гому. Поскольку размеры молекул CH_3OH больше размеров молекул H_2O , то в среде метанола отношение $(x_2 - x_1)/x_2$, а следовательно, и значения B в среднем несколько выше, чем в случае водных растворов.

Сравнение стандартных свободных энергий адсорбции свидетельствует о том, что у анионов значения $-\Delta G^\circ_{\text{A}}$ на 8—10 ккал/моль больше, чем у катионов. Такое значительное различие отражает, видимо, различную физическую природу адсорбционной связи между металлом и соответствующим видом ионов.

Рис. 13. Зависимость второго вирального коэффициента B от отношения $(x_2 - x_1)/x_2$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Payne, R., *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*; Vol. 7, P. Delahay, Ed., Interscience, New York, (1970) pp. 1—76.
2. Hurwitz, H., *J. Electroanal. Chem.*, **10**, 35 (1965).
3. Dutkiewicz, E., Parsons, R., *J. Electroanal. Chem.*, **11**, 100 (1966).
4. Robinson, R., *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 6035 (1952).
5. Пальтс К. А., Пальм У. В., Двойной слой и адсорбция на твердых электродах, II. Материалы симпозиума, Тарту, 1970, стр. 282.
6. Пальтс К. А., Пальм У. В., *Электрохимия*, **7**, 1312 (1971).
7. Вайсберг А., Риддик Дж., Проскауэр Э., Тупс Э., *Органические растворители*, Изд. ИЛ, М., 1958, стр. 307.
8. Пальм У., Паст В., Пуллеритс Р., *Уч. зап. Тартуского гос. ун-та*, вып. 219, 63 (1968).
9. Юрьев Ю. К., *Практические работы по органической химии*, изд. МГУ, 1961, стр. 57.
10. Lund, H., *Vjeggum, J., Berichte*, **64**, 210 (1931).
11. Иванов В. Ф., Дамаскин Б. Б., Пешкова Н. И., Ивашенко А. А., Балашов В. Ф., *Электрохимия*, **4**, 851 (1968).
12. *Справочник химика*, т. II, Изд. «Химия», М., 1963.
13. Тедорадзе Г. А., Григорьев Н. Б., *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 390 (1964).
14. Дойлидо Я., Иванова Р. В., Дамаскин Б. Б., *Электрохимия*, **4**, 567 (1968).

15. Grahame, D. C., Chem. Rev., 41, 441 (1947).
16. Пальтс К., Пальм У., Паст В., Пуллеритс Р., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 235, 57 (1969).
17. Grahame, D. C., Z. Elektrochem., 59, 740 (1955).
18. Minc, S., Jastrzebska, J., J. Electrochem. Soc., 107, 135 (1960).
19. Minc, S., Jastrzebska, J., ДАН СССР, 120, 114 (1958).
20. Пальм У. В., Паст В. Э., Пуллеритс Р. Я., Электрохимия, 2, 604 (1966).
21. Frumkin, A. N., Ergebn. exact. Naturwiss., 7, 235 (1928).
22. Дамаскин Б. Б., Сурвила А. А., Рыбалка Л. Е., Электрохимия, 3, 146, 927 (1967).
23. Пуллеритс Р. Я., Пальм У. В., Паст В. Э., Электрохимия, 5, 886 (1969).
24. Григорьев Н. Б., Мачавариани Д. Н., Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. Материалы симпозиума, Тарту, 1968, стр. 61.
25. Garnish, J. D., Parsons, R., Trans. Faraday Soc., 63, 1754 (1967).
26. Devanathan, M. A. V., Trans. Faraday Soc., 50, 373 (1954).
27. Пальтс К., Пуллеритс Р., Паст В., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 235, 64 (1969).
28. Grahame, D. C., Soderberg, V. A., J. Chem. Phys., 22, 449 (1954).
29. Парсонс Р., Тр. 4-го совещ. по электрохимии, Изд. АН СССР, М. 1959, стр. 42.
30. Дамаскин Б. Б., Ганжина И. М., Иванова Р. В., Электрохимия, 6, 1540 (1970).
31. Grahame, D. C., Parsons, R., J. Amer. Chem. Soc., 83, 1291 (1961).
32. Рауне, Р., J. Chem. Phys., 42, 3371 (1965).
33. Grahame, D. C., J. Amer. Chem. Soc., 80, 4201 (1958).
34. Иванова Р. В., Дамаскин Б. Б., Мазурек С., Электрохимия, 6, 1041 (1970).
35. Джапаридзе Ш. С., Джапаридзе Д. И., Дамаскин Б. Б., Электрохимия, 7, 1535 (1971).

Поступила: 29/XII 1970 г.

ELEKTRILISE KAKSIKIHI STRUKTUURIST VISMUTELEKTROODIL METANOOLI KESKKONNAS

E. Petjärv, K. Kolk, U. Palm

Resümee

Diferentsiaalmahtuvuse mõõtmise meetodil uuriti elektrilise kaksikkihi ehitust ja leelismetalli katioonide ning halogeniidanioonide adsorptsiooni metanooli keskkonnas vismutelektroodil. Leiti, et null-laengu potentsiaal vismutil metanoolis on $-0,50 \pm 0,02$ V (küllastatud kalomelelektroodi suhtes). Hurwitz-Parsons-Dutkiewicz'i meetodil määrati spetsiifiliselt adsorbeerunud katioonide ja anioonide laeng, selle põhjal arvatati rida kaksikkihti iseloomustavaid suurusi ja leiti adsorbeerunud ioonide vahelist vastastikust toimet iseloomustava viriaalkoefitsiendi B väärtused. Katioonide adsorptsioon metanoolis ületab tunduvalt vesilahustes leitud väärtused. anioonidel aga on adsorptsioon metanooli keskkonnas mõnevõrra

madalam kui vesilahustes. Katioonide adsorptsiooniline aktiivsus kasvab reas $\text{Na}^+ < \text{K}^+ \leq \text{NH}_4^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$ ja anioonidel vastavalt $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$.

STRUCTURE OF ELECTRICAL DOUBLE LAYER ON BISMUTH ELECTRODE IN METHANOL

E. Petjärvi, K. Kolk, U. Palm

Summary

The structure of the electrical double layer and the adsorption of alkali metal cations and anions of halides have been studied in methanol solutions on the basis of differential capacitance measurements. It has been found that the potential of the point of zero charge of bismuth electrode in methanol was $-0,5 \pm 0,02$ V (S.C.E.). The charge of specifically adsorbed ions has been calculated according to the method of Hurwitz, Parsons and Dutkiewicz. Some important parameters characterizing the properties of the double layer on the bismuth electrode in methanol have been calculated and the values of the twodimensional second virial coefficient have been determined. The adsorption activity of the alkali metal cations is in methanol considerably larger than in the water solutions, but the adsorption of the anions is somewhat less than in water. The adsorption activity of the ions on the bismuth electrode in methanol deminishes in the series: $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$; $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{NH}_4^+ \geq \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$.

ИЗУЧЕНИЕ АДсорбЦИИ АНИЛИНА И ТОЛУИДИНОВ НА ВИСМУТОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ

А. Алумаа, У. Пальм

Кафедра неорганической химии

Адсорбция анилина и толуидинов в широком интервале концентраций в растворах 0,1 и 1 N KF, а также в подкисленных растворах K_2SO_4 изучалась на твердом висмутовом электроде методом измерения зависимости дифференциальной емкости электрода от потенциала. Параметры, рассчитанные из кривых дифференциальной емкости и характеризующие адсорбционные свойства ароматических аминов, зависят от концентрации электролита в растворе и от строения молекул изученных соединений. Показано, что модель двух параллельных конденсаторов удовлетворительно описывает адсорбционное поведение анилина и толуидинов на висмуте в области отрицательного заряда поверхности электрода.

Изучение на висмутовом электроде адсорбции фенола [1] и различных производных (диокси-[2] и метилоксибензолов [3]) показало, что адсорбционное поведение указанных соединений сильно зависит от природы и числа, а также от относительного расположения функциональных групп в ароматической молекуле. При этом, было выяснено, что адсорбционное поведение названных соединений на висмуте несколько отличается от их поведения на ртутном электроде [1, 2], особенно в области небольших отрицательных и положительных зарядов поверхности. Значительный интерес представляет изучение на висмуте закономерностей адсорбции и азотосодержащих ароматических соединений типа анилина и его производных и сравнение полученных данных с результатами, относящимися к другим электродам и к свободной поверхности раствор/воздух.

Адсорбция анилина, *орто*-, *мета*- и *пара*-толуидинов на висмутовом электроде изучалась методом измерения зависимости дифференциальной емкости C от потенциала ϕ при частоте

200 $\mu\text{г}$ с помощью импедансного моста Р-568. Измерения проводились при температуре $20 \pm 0,1^\circ\text{C}$ в 0,1 N растворах КФ, содержащих добавки изучаемых соединений в различных концентрациях $c = 0,001\text{—}0,12 M$. Для получения хорошо воспроизводимых и стабильных во времени значений емкости значительное внимание было обращено на очистку применяемых соединений. Очистка анилина осуществлялась перегонкой при атмосферном давлении в присутствии цинковой пыли и последующей двухкратной вакуумной перегонкой. Все толуидины перегонялись под вакуумом, при этом первый раз от цинковой пыли. Вакуумная дистилляция проводилась при давлении 2 мм рт. столба.

Кривые дифференциальной емкости, полученные на висмуте в растворах анилина и толуидинов, по внешней форме аналогичны соответствующим C, φ -кривым в случае ртутного электрода [4]. На рис. 1 и 2 приведены C, φ -кривые, измеренные на висмуте в растворах, содержащих анилин и m -толуидин в различных

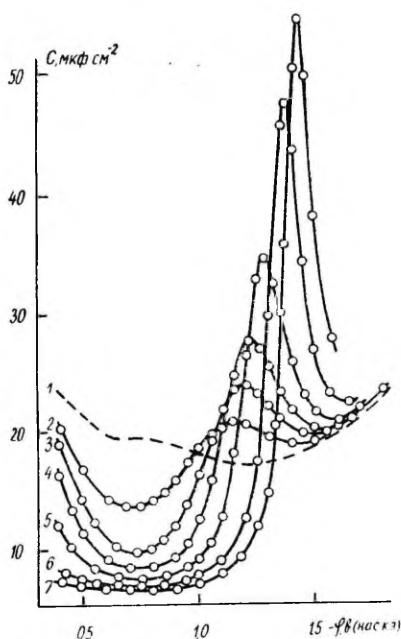


Рис. 1. Кривые дифференциальной емкости висмутового электрода в 0,1 N КФ с добавками анилина: 1 — 0; 2 — 0,01; 3 — 0,02; 4 — 0,03; 5 — 0,05; 6 — 0,1; 7 — 0,15 M .

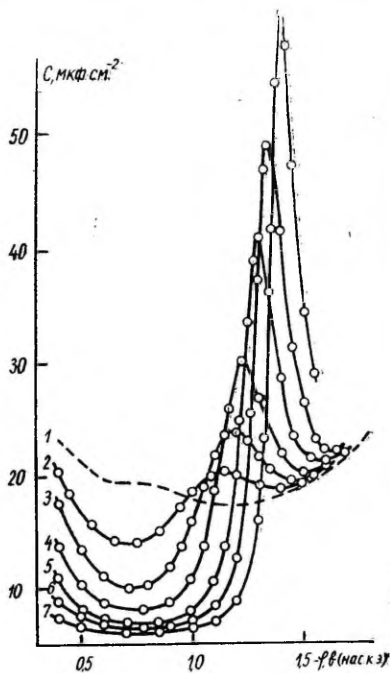


Рис. 2. Кривые дифференциальной емкости висмутового электрода в 0,1 N КФ с добавками m -толуидина: 1 — 0; 2 — 0,002; 3 — 0,005; 4 — 0,01; 5 — 0,02; 6 — 0,03; 7 — 0,05 M .

концентрациях. Из рисунков видно, что C, φ -кривые имеют хорошо выраженные адсорбционно-десорбционные максимумы, потенциал и высота которых закономерно изменяются с концентрацией ароматического амина в растворе. Во избежание окисления висмута в области положительного заряда поверхности анодные ветви C, φ -кривых в присутствии анилина или толуидинов в растворе были сняты в $0,1 N H_2SO_4$ или в подкисленных растворах K_2SO_4 [5]. Соответствующие C, φ -кривые изображены на рис. 3 и 4. Рис. 3 показывает, что C, φ -кривые, снятые в растворах с большей концентрацией H_2SO_4 , чем ароматического амина (который в этом случае находится в растворе в основном

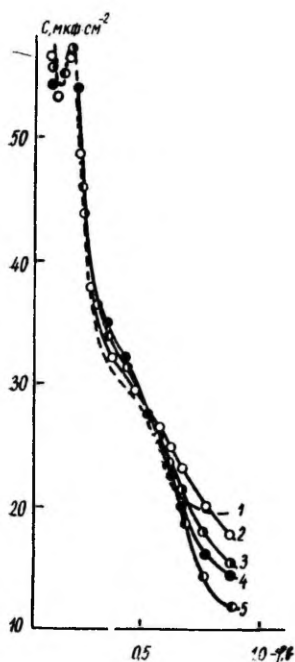


Рис. 3. Кривые дифференциальной емкости висмутового электрода в $0,1 N H_2SO_4$ (1) с добавками $0,05 M$ анилина (2), $0,05 M$ *p*-толуидина (3), $0,05 M$ *o*-толуидина (4) и $0,05 M$ *m*-толуидина (5).

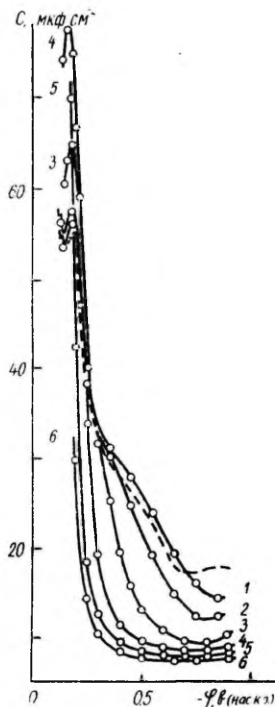


Рис. 4. Кривые дифференциальной емкости висмутового электрода в $0,05 N H_2SO_4$ (пунктир) и в растворах $0,05 M$ *o*-толуидина при составе фона: 1 — $0,05 N H_2SO_4$; 2 — $0,045 N H_2SO_4 + 0,005 N K_2SO_4$; 3 — $0,04 N H_2SO_4 + 0,01 N K_2SO_4$; 4 — $0,03 N H_2SO_4 + 0,02 N K_2SO_4$; 5 — $0,02 N H_2SO_4 + 0,03 N K_2SO_4$; 6 — $0,01 N H_2SO_4 + 0,04 N K_2SO_4$.

в виде соответствующего катиона), лишь незначительно отличаются от кривой емкости фона. Однако при обратном соотношении содержания H_2SO_4 и ароматического амина в растворе, т. е. при меньшей концентрации H_2SO_4 , чем содержание амина, в области потенциала нулевого заряда наблюдается резкое снижение емкости и при потенциалах $-0,15$ — $-0,19$ в (нас. к. э.) имеются максимумы, высота которых увеличивается с возрастанием концентрации амина в растворе (рис. 4). Аналогичные максимумы отсутствуют на кривых рис. 3. Поскольку адсорбция катионов изученных аминов мало влияет на емкость электрода, особенно при положительном заряде поверхности (рис. 3), то можно считать, что депрессия емкости и анодные пики на C , ϕ -кривых связаны с адсорбцией нейтральных молекул аминов [4].

Что касается природы упомянутых катодных и анодных пиков на C , ϕ -кривых, то в случае ртутного электрода на основе сопоставления C , ϕ - и σ , ϕ -кривых (σ -межграничное натяжение) в растворах анилина [4], *o*- и *n*-толуидинов [6] было показано, что полной десорбции ароматического амина с поверхности ртути соответствуют лишь катодные пики. Анодные максимумы на C , ϕ -кривых обусловлены изменением ориентации адсорбированных молекул амина относительно поверхности электрода и лишь частичной десорбцией органического соединения с поверхности металла. Молекулы ароматических аминов, как и их катионы в подкисленных растворах, не десорбируются при положительных зарядах $\epsilon > 0$ в силу сильного π -электронного взаимодействия с металлом [4, 6], что приводит к значительному возрастанию их поверхностной активности по сравнению с свободной границей раздела раствор/воздух.

Повышенная по сравнению с межфазной границей раствор/воздух поверхностная активность анилина и толуидинов наблюдается также на висмутовом электроде. Изотермы понижения пограничного натяжения при $\epsilon = 0$, изображенные на рис. 5, показывают, что понижение пограничного натяжения $\Delta\sigma$ на границе висмут/раствор значительно превышает значения $\Delta\sigma$ в случае границы раздела раствор/воздух. По сравнению с ртутным электродом на висмуте понижение пограничного натяжения несколько меньше, что, видимо, обусловлено более сильной адсорбцией воды на висмуте. В свете изложенного вполне вероятно, что рассматриваемые ароматические амины, как и в случае ртути [4, 6], лишь частично десорбируются с поверхности положительно заряженного висмута и наблюдаемые на C , ϕ -кривых анодные максимумы связаны с процессами изменения ориентации адсорбированных молекул органического вещества.

Для теоретической интерпретации полученных C , ϕ -кривых по теории адсорбции органических соединений на электродах, развитой Фрумкинским и Дамаскиным [7, 8], необходимо знание

сдвига точки нулевого заряда $\Delta\varphi_{\varepsilon=0}$ по отношению к потенциалу нулевого заряда без добавки адсорбата, вызванного ориентированными органическими молекулами в адсорбционном слое. На рис. 6 представлена зависимость $\Delta\varphi_{\varepsilon=0}$ от степени заполнения θ поверхности висмута адсорбированным анилином или толуидинами. Значения θ рассчитаны из данных ε , φ -кривых по формуле $\theta = (\varepsilon_0 - \varepsilon) / (\varepsilon_0 - \varepsilon')$, где ε_0 и ε' — заряды поверхности электрода при заполнениях поверхности $\theta = 0$ и $\theta = 1$ соответственно. Соответствующие значения $\Delta\varphi_{\varepsilon=0}$ были определены в 0,002 *N* растворах KF по сдвигу потенциала минимума *C*, φ -кривой под влиянием добавки амина. Полученные небольшие положительные значения $\Delta\varphi_{\varepsilon=0}$ отражают, видимо, преобладание положительного эффекта —NH₂-группы в молекуле над отрицательным вкладом π -электронов бензольного кольца [8]. Только в случае *m*-толуидина при малых заполнениях наблюдается незначительный сдвиг $\Delta\varphi_{\varepsilon=0}$ (около 5 мВ) в отрицательную сторону. В то же время на ртутном электроде в растворах *n*- и *o*-толуидина наблюдался весьма значительный сдвиг $\Delta\varphi_{\varepsilon=0}$ в отрицательную сторону (до 60 мВ) [6]. На свободной границе раствор/воздух, где π -электронное взаимодействие отсутствует, были получены высокие положительные значения скачка адсорбционного потенциала, который у анилина равняется $\sim 0,14$ в, у *o*-толуидина $\sim 0,15$ в и у *n*-толуидина $\sim 0,30$ в [6].

Данные зависимости $\Delta\sigma$ от $\lg c$ и $\Delta\varphi_{\varepsilon=0}$ от θ свидетельствуют о более слабом π -электронном взаимодействии ароматических аминов с висмутом, чем с ртутью. Можно, следовательно, предположить, что молекулы адсорбированных аминов ориентированы на висмуте в области $\varphi_{\varepsilon=0}$ и катодных потенциалов более вертикально, чем на ртути. Для более глубокого обоснования этого предположения, а также для точного сопоставления закономерностей адсорбционного поведения рассматриваемых соединений на висмуте, с одной стороны, и на ртути и свинце, с другой, кривые дифференциальной емкости, полученные на висмуте в присутствии ароматических аминов в растворе, были подвергнуты теоретической обработке по методам расчета, развитым Дамаскиным и основывающимся на модельном представлении о двойном слое как о двух параллельно соединенных конденсаторах [7]. Результаты расчета, сопоставленные с соответствующими величинами для ртутного [4, 6] и свинцового [9] электродов, изложены в нижеследующей таблице. Значения приведенных в таблице характеристик были рассчитаны следующим образом: предельная емкость электрода при $\theta=1$ C' — экстраполяцией значений емкости в минимуме C , φ -кривых к $1/c = 0$; предельный скачок адсорбционного потенциала φ_N — из ε , φ -кривых; коэффициент аттракционной постоянной 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 потенциале максимальной адсорбции φ_m при $\theta = 0,5$; величины $A = RT\Gamma_m$ (Γ_m — значение предельной адсорбции) и константы адсорбционного равновесия B_0 — из зависимости $\varphi_{\text{макс}}$ от $\lg c$; разность стандартной свободной энергии адсорбции органических соединений и воды $-\Delta G_A^0$ по формуле $-\Delta G_A^0 = RT \ln (55,5 B_0)$.

Металл	Электролит	a_0	$C, \frac{\text{мкф}}{\text{см}^2}$	$\varphi_N, \text{ в}$	$A, \frac{\text{мкДж}}{\text{см}^2}$	$\beta, \text{ в}^{-1}$	$B_0, \frac{\text{л}}{\text{моль}}$	$-\Delta G_A^0, \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$
Анилин								
Ві	0,1 N KF	0,65	6,3	0,035	1,24	-0,6	75	4,86
Ві	1,0 N KF	0,95	6,6	0,035	1,22	-0,1	90	4,95
Hg	1,0 N KCl	0,95	7,8	0,048	1,06	-0,28	191	5,31
Pb	0,1 N Na ₂ SO ₄	0,5	8,3	0,025	0,91	-0,8	174	5,30
o-толуидин								
Ві	0,1 N KF	0,45	6,2	0,04	0,89	-0,66	680	6,12
Ві	1,0 N KF	0,65	6,1	0,04	1,03	-0,66	780	6,20
Hg	0,05 N Na ₂ SO ₄	-0,3	—	—	—	-2,3	—	—
m-толуидин								
Ві	0,1 N KF	0,35	5,7	0,015	0,94	-0,76	830	6,24
n-толуидин								
Ві	0,1 N KF	0,05	6,0	0,045	0,90	-1,2	1250	6,48
Ві	1,0 N KF	0,25	5,9	0,045	0,94	-1,2	2150	6,79
Hg	0,05 N Na ₂ SO ₄	-0,7	—	—	—	-2,3	—	—

Результаты в таблице, а также $\Delta\sigma$, $\lg c$ -кривые на рис. 5 свидетельствуют о том, что введение в молекулу анилина заместителя $-\text{CH}_3$ вызывает заметные изменения в адсорбционном поведении. Из рисунка видно, что при $\varepsilon = 0$ поверхностная активность анилина меньше, чем толуидинов. Если в случае *n*-толуидина значение $\Delta\sigma$ при $\lg c = -2$ составляет в среднем 17,5 *дин/см*, то у анилина соответствующая величина лишь 5,6 *дин/см*. В то же время поверхностная активность обеих соединений на границе раздела воздух/раствор отличается незначительно (при $\lg c = -2$ около на 1,5 *дин/см* [6, 10]). Следует отметить, что поверхностная активность на висмуте при переходе от *m*- к *n*-толуидину мало изменяется. О более слабом взаимодействии анилина с висмутом, чем толуидинов, говорят и значения B_0 и $-\Delta G_A^0$. У анилина B_0 в десять и больше раз меньше, а $-\Delta G_A^0$ до 1,6 *ккал/моль* меньше, чем в случае толуидинов. На основе этих количественных различий можно считать, что в интервале изученных потенциалов адсорбированные молекулы анилина ориентированы на висмуте более вертикально, чем у толуидинов. Этот вывод подтверждается также значениями A и a_0 в таблице. АATTRAKЦИЯ

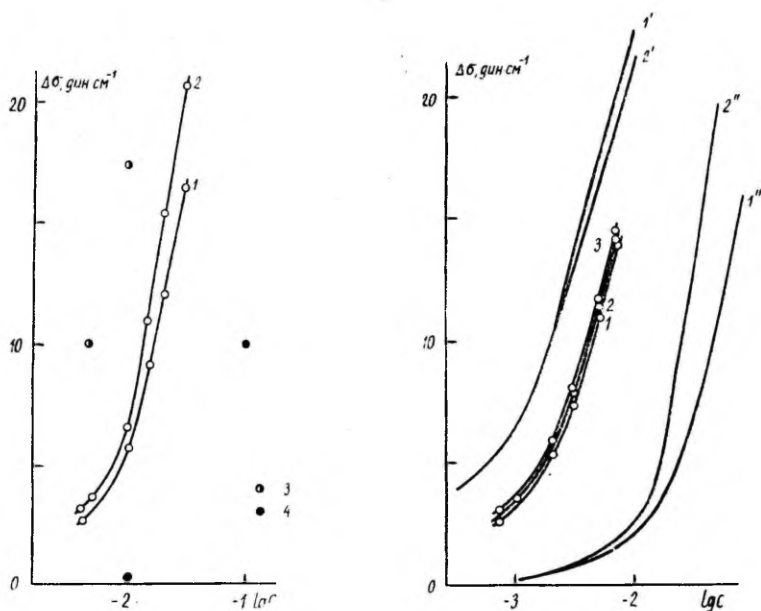


Рис. 5.* а — Зависимость снижения пограничного натяжения от содержания анилина в 0,1 N (1) и 1 N (2) растворах KF на висмуте и в 1 N Na₂SO₄ на ртути (3) [10, 11], а также на границе раствор/воздух (4) для 1 N Na₂SO₄ [10, 11].

б — Зависимость снижения пограничного натяжения от содержания толуидинов в 0,1 N KF на висмуте (1, 2, 3) и в 0,1 N Na₂SO₄ на ртути (1', 3') [6], а также на границе раствор/воздух для 0,1 N Na₂SO₄ (1'', 3'') [6].
1, 1', 1''-о-толуидин; 2, 2', 2''-п-толуидин; 3, 3''-м-толуидин.

при потенциале нулевого заряда висмута (a_0) уменьшается в ряду: анилин > о-толуидин > м-толуидин > п-толуидин, что, видимо, отражает и ряд последовательности уменьшения вклада вертикального компонента в ориентации адсорбированных частиц при данном потенциале. Разумеется, величина a является суммарной величиной, выражающей результат влияния стерических и электростатических факторов на взаимодействие между адсорбированными молекулами и поэтому не является однозначной характеристикой их ориентации на электроде. Судя по величинам A , площадь, приходящаяся на одну молекулу анилина в адсорбционном слое при потенциалах $-1,1$ — $-1,5$ в, на 30—40% меньше, чем у толуидинов.

* Данные для ртутного электрода и границы раствор/воздух взяты из работ, указанных в подрисуночном тексте.

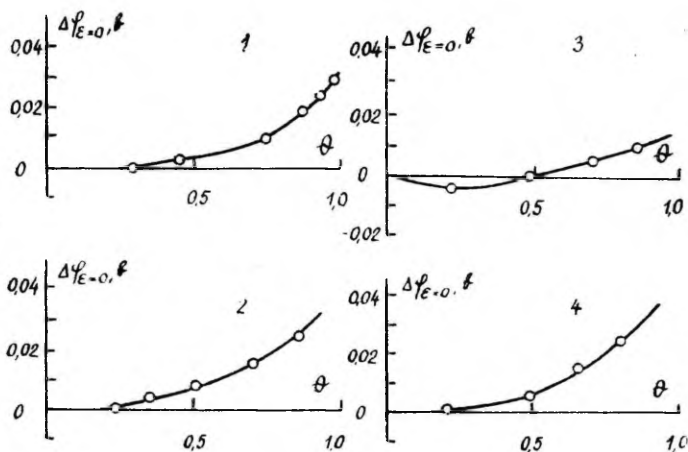


Рис. 6. Зависимость адсорбционного скачка потенциала от заполнения поверхности висмута анилином (1), *o*-толуидином (2), *m*-толуидином (3) и *p*-толуидином (4).

Закономерности изменения ориентации молекул адсорбированных ароматических аминов с потенциалом электрода или концентрацией электролита в растворе несколько отличаются. Экспериментальные данные показывают, что аттракционное взаимодействие между адсорбированными на висмуте молекулами ароматических аминов в первом приближении линейно зависит от потенциала $a = a_0 + \beta\varphi$. Коэффициент β можно считать величиной, которая в известной мере отражает природу процессов переориентации при изменении потенциала. По данным таблицы, а также по рис. 7 все изученные в данной работе соединения по возрастанию отрицательного значения β находятся в ряду: анилин < *o*-толуидин < *m*-толуидин < *p*-толуидин. Судя по величинам β и данным рис. 7, в области $\epsilon < 0$ изменения в ориентации адсорбированных на висмуте молекул ароматических аминов, по-видимому, увеличиваются при переходе от анилина к *p*-толуидину. Однако в случае всех соединений значения a остаются положительными вплоть до потенциала нулевого заряда, т. е. между адсорбированными молекулами в области $\epsilon < 0$ преобладают силы притяжения. В то же время на ртутном электроде у *o*- и *p*-толуидинов [6] $a_0 < 0$, что указывает на более горизонтальную их ориентацию на ртути.

Данные в вышеприведенной таблице показывают, что значения адсорбционных параметров весьма заметно зависят и от расположения $-\text{CH}_3$ -группы в молекуле амина относительно $-\text{NH}_2$ -группы. Зависимость β , а также других характеристик от строе-

ния молекулы толуидина является результатом сочетания стерических и дипольных различий разных изомеров. По-видимому, $-\text{CH}_3$ -группа в *para*-положении по отношению к $-\text{NH}_2$ -группе повышает из-за меньших стерических препятствий больше всего ориентационную подвижность в адсорбционном слое. По сравнению с *m*- и *p*-толуидином молекулы *o*-толуидина ориентированы, видимо, несколько вертикальнее.

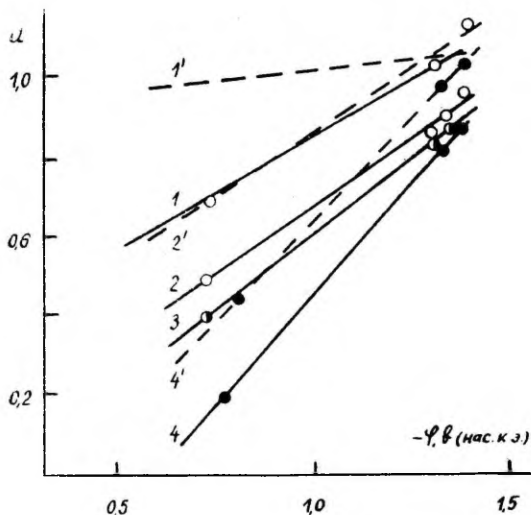


Рис. 7. Зависимость аттракционной постоянной от потенциала при адсорбции анилина (1, 1'), *o*- (2, 2'), *m*- (3) и *p*-толуидина (4, 4') из 0,1 N KF (1, 2, 3, 4) и 1,0 N KF (1', 2', 4').

Опыты показали, что увеличение концентрации индифферентного электролита фона приводит к увеличению аттракции между адсорбированными на висмуте молекулами, мерой которой служит значение a . Как видно из рис. 7, у толуидинов значения a увеличиваются при переходе от 0,1 N к 1 N раствору KF на 0,2 единиц во всем изученном интервале потенциалов и величина коэффициента β в пределах точности измерений от концентрации KF не зависит. В случае анилина аттракция увеличивается при переходе от 0,1 N к 1 N KF лишь в области потенциала максимальной адсорбции, но практически не изменяется при потенциа-

лах катодных максимумов на C, φ -кривых. Коэффициент β уменьшается почти в 6 раз. При изучении адсорбции алифатических спиртов на положительно заряженной поверхности ртути рост значений a при увеличении концентрации электролита фона связывался с эффектом высаливания органического вещества в пределах двойного электрического слоя (сегрегацией молекул спирта и воды) [12]. В случае адсорбции ароматических аминов на висмуте повышение аттракции при возрастании концентрации KF в растворе, по-видимому, связано с процессами переориентации адсорбированных молекул аминов в более вертикальное положение. При этом повышенная активность изученных аминов в 1 N растворе KF не приводит к смещению потенциала адсорбционных максимумов в более отрицательную сторону, как установ-

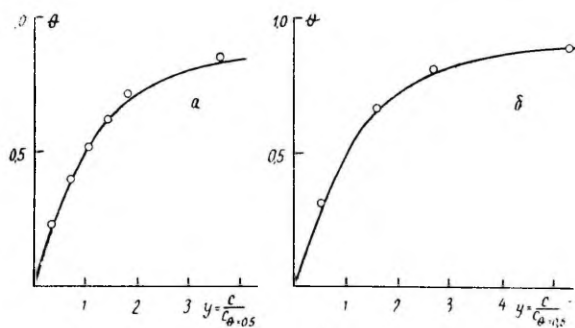


Рис. 8. Изотерма адсорбции *o*-толуидина на висмуте из 0,1 N KF (а) при $\varphi = -0,72$ в и из 1 N KF (б) при $\varphi = -0,73$ в. Сплошная линия — расчет по уравнению изотермы Фрумкина при $a=0,5$ (1) и $a=0,7$ (2); точки — опытные данные.

лено в случае адсорбции алифатических спиртов на ртути [12]. Можно предположить, что ожидаемый сдвиг потенциала $\varphi_{\text{макс}}$ в катодную сторону компенсируется возрастанием положительного скачка адсорбционного потенциала из-за некоторой переориентации адсорбированных на висмуте молекул аминов в более вертикальное положение.

Приведенные на рис. 8 изотермы адсорбции *o*-толуидина на висмуте в 0,1 N и 1 N растворах KF показывают, что в общем адсорбция *o*-толуидина, а также других изученных ароматических аминов может быть описана изотермой Фрумкина
$$Vc = \frac{\theta}{1-\theta} \exp(-2a\theta)$$
 со значением a , определенным из опытной изотермы при $\theta = 0,5$. Небольшие отклонения от рассчитанной теоретически кривой при $\theta > 0,7$ в 0,1 N растворе KF объяс-

няются, видимо, переориентацией по мере увеличения заполнения поверхности адсорбированных молекул в более вертикальное положение, чем при $\theta = 0,5$. В пользу такого предположения говорит лучшее совпадение опытных и рассчитанных кривых и при $\theta > 0,7$ в 1 *N* растворе KF, где ориентация адсорбированных молекул более вертикальна, чем в 0,1 *N* KF.

Сравнение адсорбционного поведения изученных ароматических аминов на различных электродах показывает, что в пределах относительно далекоидущих качественных аналогий наблюдаются весьма существенные количественные расхождения. Поскольку большинство численных значений адсорбционных характеристик на других электродах в литературе отсутствует (адсорбция *m*-толуидина, по литературным данным, ранее вообще

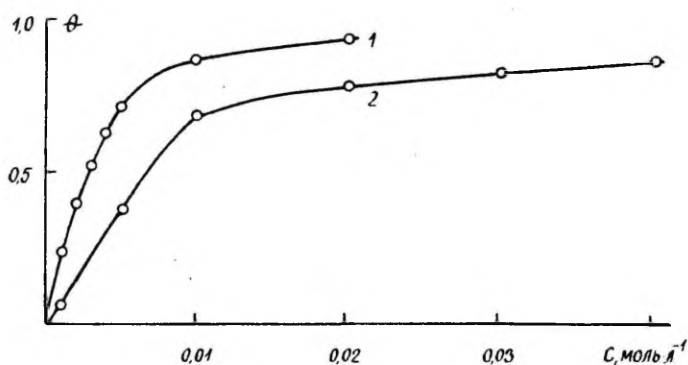


Рис. 9. Изотермы адсорбции нейтральных молекул *o*-толуидина из 0,1 *N* KF (1) и кислых растворов (2) на висмуте при $\varphi = -0,72$ в.

не исследована), то нижеследующее сопоставление проводится преимущественно на примере адсорбции анилина. Данные таблицы показывают, что адсорбционные параметры на ртути [4] и свинце [9] близки. Наиболее существенное отличие имеет место лишь в значениях параметра a_0 , что, видимо, обусловлено различной концентрацией фона. По всей вероятности, в более концентрированном растворе значение a_0 на свинце, как и на висмуте, имеет более высокое значение. Можно считать, что ориентация адсорбированных на ртути и свинце молекул анилина является относительно близкой. Значения приведенных в таблице адсорбционных характеристик для висмута значительно отличаются от ртутного и свинцового электродов. Довольно сильно расходятся предельные значения емкости C' . Меньшая ее величина на висмуте говорит о более вертикальной ориентации адсорбированных молекул анилина по сравнению с ртутью и

свинцом. Этот вывод подтверждается и большим значением максимальной адсорбции Γ_{III} . Наиболее вероятной причиной более вертикальной, чем на Hg и Pb, ориентации анилина является более сильная адсорбция воды на Vi, что отражается и в значениях B_0 и $-\Delta G_A^0$. В силу более сильной адсорбции воды на висмуте взаимодействие — NH₂-группы, а также π -электронное взаимодействие выражено слабее, чем на ртути и свинце. Поэтому и различия в адсорбционном поведении анилина, с одной, и толуидинов, с другой стороны, на висмуте выражены значительно слабее, чем на ртути [4, 6].

Меньшим значением B_0 анилина на висмуте можно, видимо, объяснить и различное влияние адсорбции катионов анилина на адсорбцию нейтральных молекул анилина на висмуте и ртути. Если адсорбция катионов анилина не снижает поверхностной активности нейтральных молекул анилина на ртути [13], то на висмуте в кислой среде степень заполнения растет с концентрацией нейтральных молекул в растворе медленнее, чем в нейтральных растворах. Как видно из рис. 9, понижается и поверхностная активность молекул толуидинов на висмуте при совместной адсорбции их с катионами толуидиния.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алумаа А. Р., Пальм У. В., Электрохимия, 6, 580 (1970).
2. Алумаа А. Р., Пальм У. В., Двойной слой и адсорбция на твердых электродах II. Материалы симпозиума. Тарту, 1970, стр. 64.
3. Алумаа А., Пальм У., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 265, 41 (1970).
4. Дамаскин Б. Б., Мишутушкина И. П., Герович В. М., Каганович Р. И., Ж. физ. химии, 38, 1797 (1964).
5. Пуллеритс Р. Я., Пальм У. В., Паст В. Э., Электрохимия, 4, 728 (1968).
6. Дамаскин Б. Б., Дяткина С. Л., Венкатесан В. К., Электрохимия, 5, 524 (1969).
7. Дамаскин Б. Б., Ж. физ. химии, 37, 2483 (1963).
8. Дамаскин Б. Б., Фрумкин А. Н., Дяткина С. Л., Изв. АН СССР ОХН, № 10, 2171 (1967).
9. Мачавариани Д. Н., Диссертация, М., 1971.
10. Frumkin, A. N., Ergebn. exact. Naturwiss., 7, 235 (1928).
11. Фрумкин А. Н., Каганович Р. И., Бит-Попова Э. С., ДАН СССР, 141, 670 (1961).
12. Сурвила А. А., Дамаскин Б. Б., Электрохимия, 3, 1138 (1967).
13. Дяткина С. Л., Дамаскин Б. Б., Электрохимия, 2, 1340 (1966).

Поступила: 24/XI 1970 г.

ANILIINI JA TOLUIDIINIDE ADSORPTSIOONI UURIMINE VISMUTELEKTROODIL

A. Alumaa, U. Palm

Resümee

Laias kontsentratsioonide vahemikus uuriti aniliini ja toluidiinide adsorptsiooni tahkel Bi-elektroodil 0,1 ja 1 N KF ning hapustatud K_2SO_4 lahustes diferentsiaalmahtuvuse mõõtmise meetodil. Diferentsiaalmahtuvuse potentsiaalset sõltuvuse kõveratest arvatud aromaatsete amiinide adsorptsiooni iseloomustavad konstandid sõltuvad elektrolüüdi kontsentratsioonist lahuses ja uuritud molekulide ehitusest. On näidatud, et kahe paralleelse kondensaatori mudel kirjeldab rahuldavalt aniliini ja toluidiinide adsorptsiooni negatiivselt laetud vismutelektroodi pinnal.

STUDY OF ADSORPTION OF ANILINE AND TOLUIDINES ON BISMUTH ELECTRODE

A. Alumaa, U. Palm

Summary

The adsorption of aniline and toluidines has been studied on solid bismuth electrode in the solutions of 0,1 and 1 N KF and in acid solutions of K_2SO_4 in wide range of aniline and toluidine concentrations by the differential capacitance measurement method. The parameters, characterizing the structure of adsorbed layer of the molecules of aromatic amines on the surface of bismuth, have been calculated from the differential capacitance curves of Bi by means of Frumkin—Damaskin adsorption theory. The results obtained in this way showed the significant dependence of the adsorption of aromatic amines on the structure of their molecules and on the electrolyte concentration in the solution.

ОБ АДСОРБЦИИ ПИРИДИНА НА ВИСМУТЕ

М. Сальве, А. Алумаа, У. Пальм

Кафедра неорганической химии

Методом измерения дифференциальной емкости изучена адсорбция пиридина на твердом каплевидном висмутовом электроде в растворах различных электролитов. Найдено, что некоторые адсорбционные параметры зависят от концентрации и природы фона. Величины, рассчитанные по теории Фрумкина-Дамаскина, характеризующие адсорбцию пиридина на висмуте, близки к соответствующим данным для ртутного электрода.

С целью выяснения зависимости закономерностей адсорбции и строения адсорбционного слоя от структуры и электронных свойств органических молекул во многих работах изучена адсорбция ряда ароматических соединений на электродах [1—5]. При введении в ароматическую молекулу различных заместителей ($-\text{OH}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{NH}_2$ и др. функциональных групп) параметры, характеризующие строение адсорбированных на электроде молекул, значительно изменяются [4, 5]. По литературным данным большое внимание обращено к изучению адсорбции пиридина на ртутном [6, 7, 8] и на некоторых твердых [9, 10] электродах. С точки зрения выяснения роли материала электрода в адсорбции органических молекул значительный интерес представляет подробное изучение адсорбции пиридина также на висмуте.

В данной работе методом измерения зависимости дифференциальной емкости S от потенциала электрода φ изучалась адсорбция пиридина на твердом каплевидном висмутовом электроде. Измерения проводились в 0,1—1,0 N растворах различных электролитов. Количественная обработка полученных S , φ -кривых осуществлялась методами расчета, разработанными Б. Б. Дамаскиным [11, 12]. Поскольку в случае пиридина, также как и фенола [1, 2] и метилоксибензолов [3], имеет место линейная зависимость аттракционной постоянной a от φ с большим отрицательным значением наклона β , то и в данном случае при-

менялся вариант количественной теории адсорбции ароматических молекул Фрумкина—Дамаскина, исходящий из модели двух параллельно соединенных конденсаторов и изотермы адсорбции Фрумкина [13].

Экспериментальная часть

Измерение емкости двойного электрического слоя проводилось при помощи импедансного моста Р-568 в растворах KF, LiOH, KOH, CsOH и H_2SO_4 при температуре 20°C и частоте 200 *гц*. Электролиты, применяемые для приготовления растворов фона, были высокой степени чистоты, соли предварительно прокаливались при температуре 600°—700°C с целью удаления следов возможных примесей органических веществ. Пиридин очищался кипячением над гидроксидом калия и последующей двукратной перегонкой в атмосфере гелия высокой степени чистоты. Применяемая для приготовления растворов бидистиллированная вода предварительно очищалась при помощи активированного угля [14]. Каплевидные висмутовые электроды изготовлялись из висмута марки «ос. ч.» по методике, описанной ранее [15].

На рис. 1 приведены кривые дифференциальной емкости висмута в 0,1 N KF при различных концентрациях пиридина в растворе. Рисунок показывает, что на *C*, ϕ -кривых имеются максимумы, потенциал и высота которых закономерно меняются с изменением концентрации пиридина. Десорбция пиридина с поверхности висмута на блюдается в зависимости от концентрации пиридина в растворе при более отрицательных катодных потенциалах, чем —1,3 в (нас. к. э.). Значительное возрастание дифференциальной емкости по мере уменьшения катодной поляризации при приближении к потенциалу нулевого заряда висмута может быть связано с процессом пере-

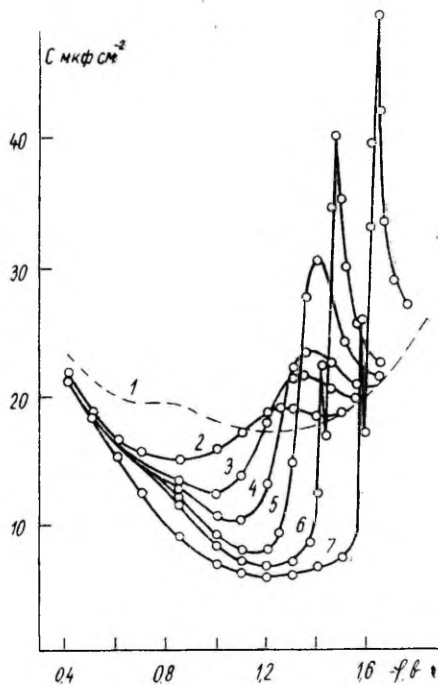
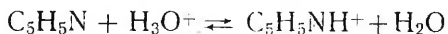


Рис. 1. Кривые дифференциальной емкости висмутового электрода в растворе 0,1 N KF+KOH с добавками пиридина: 1 — 0; 2 — 0,02; 3 — 0,04; 4 — 0,05; 5 — 0,07; 6 — 0,1; 7 — 0,2 M.

ориентации адсорбированных молекул пиридина, приводящей к их более плоскому расположению при низких отрицательных и положительных зарядах поверхности висмута и к возникновению π -электронного взаимодействия с электродом. Полученные C , φ -кривые оказались хорошо воспроизводимыми лишь в растворах со значением $pH \geq 12$, где протолитическое равновесие



сильно сдвинуто в сторону образования пиридина и содержание ионов пиридиния настолько мало, что не влияет на емкость висмута.

Некоторым различием между полученными на висмуте C , φ -кривыми и кривыми дифференциальной емкости пиридина на капельном ртутном электроде [6] является наличие предварительного, невысокого острого катодного максимума при более анодных потенциалах, чем потенциал максимума десорбции пиридина в растворах, содержащих C_5H_5N 0,1 моль/л и больше. Во всех случаях потенциал второго максимума по отношению к десорбционному максимуму сдвинут на 50–60 милливольт в анодную сторону, и этот сдвиг практически не зависел ни от концентрации пиридина, ни от природы и концентрации фона. Практически полное отсутствие фарадеевского тока в области адсорбционно-десорбционных максимумов, а также отсутствие влияния природы и концентрации электролита на параметры острого предварительного максимума относительно основного пика десорбции говорят о том, что острый пик, видимо, не связан с какими-то посторонними электрохимическими процессами (восстановление пиридина и полимеризация, взаимодействие пиридина с ионами фона и т. д.). Поскольку рассматриваемый пик на C , φ -кривых наблюдается лишь при относительно высоких концентрациях пиридина в растворе ($c \geq 0,1 M$), где степень заполнения поверхности висмута пиридином θ приближается к 1 ($\theta > 0,9$), то можно предположить, что этот максимум связан с полным вытеснением воды из двойного слоя с тех участков поверхности висмута, где адсорбированные молекулы воды наиболее сильно связаны с висмутом. Адсорбционное вытеснение воды пиридином сопровождается образованием практически мономолекулярной пленки вертикально ориентированных адсорбированных молекул пиридина ($\theta \sim 1$). Эта пленка образуется, по-видимому, в результате срастания отдельных островков адсорбированных молекул пиридина по мере уменьшения отрицательного заряда поверхности. Как будет показано ниже, в пользу адсорбции пиридина на висмуте в виде сегрегированных островков говорит и весьма сильное аттракционное взаимодействие между адсорбированными моле-

кулами C_5H_5N . Образование молекулярной пленки [16] и адсорбционных островков [8] было установлено также в случае ртутного электрода. Однако в отличие от твердого висмутового электрода, где поверхность имеет все же некоторую неоднородность, на энергетически однородной поверхности ртути процесс адсорбционного вытеснения воды из двойного слоя может иметь иной характер и не привести к возникновению на C, φ -кривых дополнительного острого пика. Разумеется, изложенное рассуждение о закономерностях адсорбции пиридина на висмуте носит сильно гипотетический характер и требует в дальнейшем более глубокого доказательства.

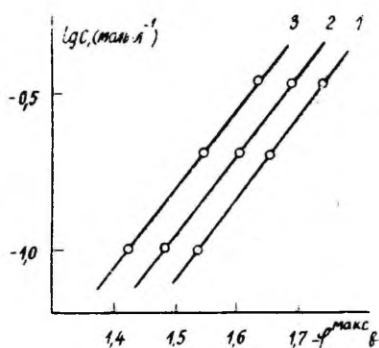


Рис. 2. Зависимость потенциала катодного максимума $\varphi^{\text{макс}}$ от концентрации пиридина при различных катионах фона: 1 — LiOH; 2 — KOH; 3 — CsOH.

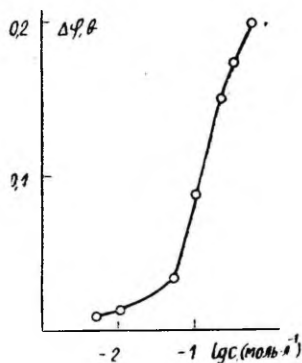


Рис. 3. Зависимость адсорбционного сдвига потенциала $\Delta\varphi_{e=0}$ от концентрации пиридина в растворе.

Измерения емкости в 0,5 N растворах LiOH, KOH и CsOH показали, что потенциал адсорбционно-десорбционного максимума $\varphi^{\text{макс}}$ на C, φ -кривых зависит несколько от природы катиона электролита фона. На рис. 2 приведена зависимость $\varphi^{\text{макс}}$ от $\lg c$ в случае различных катионов в растворе. Из рисунка видно, что максимумы в растворах, содержащих катионы Cs^+ , сдвинуты на 100 мВ в анодную сторону по сравнению с фоном LiOH. Наблюдаемый сдвиг потенциалов в ряду $Li^+ < K^+ < Cs^+$ совпадает с рядом возрастания специфической адсорбции указанных ионов на висмуте [17]. Видимо, усиление специфической адсорбции катионов фона на электроде облегчает десорбцию пиридина с отрицательно заряженной поверхности [18].

Так как измерение дифференциальной емкости при более анодных потенциалах в нейтральных и щелочных растворах невозможно в силу окисления электрода, анодная ветвь C, φ -кривых измерялась в 0,1 N растворе H_2SO_4 . Однако в кислых раство-

рах происходит сильная протонизация пиридина, и анодная ветвь, как и в случае анилина [5, 19], мало отличается от кривой фона, если концентрация кислоты превышает концентрацию пиридина, так как в этом случае адсорбируется главным образом катион пиридиния, который из-за сильного π -электронного взаимодействия с положительными зарядами поверхности висмута мало влияет на емкость электрода. При более высоких концентрациях пиридина, чем H_2SO_4 , получались относительно слабо выраженные анодные максимумы. Аналогично соответствующим кривым, полученным на ртутном электроде [6], анодные пики на C , ϕ -кривых и в данном случае обусловлены, по всей вероятности, переориентацией молекул пиридина в горизонтальное положение, сопровождающейся лишь частичной десорбцией их с поверхности висмута.

Изучение влияния адсорбции пиридина на потенциал нулевого заряда висмута $\phi_{\varepsilon=0}$ показало, что в присутствии C_5H_5N в растворе $\phi_{\varepsilon=0}$ смещается в положительную сторону. Зависимость адсорбционного сдвига потенциала $\Delta\phi_{\varepsilon=0}$ от содержания пиридина в растворе, измеренного в 0,005 N KF, изображена на рис. 3. Положительные значения $\Delta\phi_{\varepsilon=0}$ свидетельствуют о том, что адсорбированные на висмуте молекулы пиридина ориентированы атомами азота в сторону раствора. Как видно, при низких концентрациях пиридина ($c \leq 0,07$ М) $\Delta\phi_{\varepsilon=0}$ имеет весьма небольшие значения, что указывает на относительно плоское расположение адсорбированных молекул пиридина. При $c > 0,07$ М значения $\Delta\phi_{\varepsilon=0}$ сильно увеличиваются, что, видимо, отражает ослабление π -электронного взаимодействия с поверхностью висмута и переориентацию молекул C_5H_5N в более вертикальное положение.

С целью сравнения адсорбционной активности пиридина на висмуте с данными для ртутного электрода [6] двухкратным интегрированием экспериментальных C , ϕ -кривых были рассчитаны электрокапиллярные кривые при различных концентрациях пиридина. Полученные кривые зависимости поверхностного натяжения σ от ϕ (рис. 4) близки к экспериментальным σ , ϕ -кривым ртутного электрода [6]. Понижение в присутствии пиридина поверхностного натяжения $\Delta\sigma$ при $\varepsilon=0$, являющееся мерой поверхностной активности C_5H_5N , на висмуте лишь незначительно меньше, чем на ртути (рис. 5). Видимо, несколько пониженная поверхностная активность пиридина при $\varepsilon=0$ связана с более сильной адсорбцией воды на висмуте, чем на ртути. Сравнение поверхностной активности пиридина на висмуте с соответствующими данными для бензола показывает, что при $\varepsilon=0$ поверхностная активность бензола значительно больше, чем пиридина. Так, при $c=0,05$ М значение $\Delta\sigma$ у C_5H_5N — 12, а у C_6H_6 — около 29* $дин/см$. Такое заметное различие в значениях $\Delta\sigma$ указывает

* Получено путем экстраполяции.

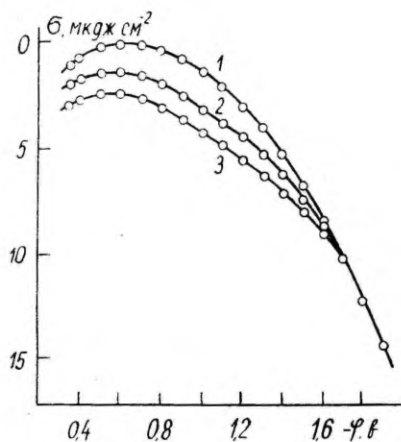


Рис. 4. Электрокапиллярные кривые, рассчитанные из экспериментальных C , ϕ -кривых в 0,1 N KF (1) и с добавками пиридина 0,1 M (2) и 0,2 M (3).

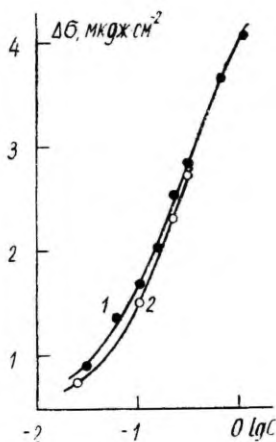


Рис. 5. Зависимость понижения поверхностного натяжения $\Delta\sigma$ от $\lg c$ для ртути* (1) и висмута (2).

на значительные расхождения в ориентациях адсорбированных на висмуте молекул пиридина и бензола при $\epsilon=0$.

Результаты расчета параметров адсорбционного слоя молекул пиридина на висмуте, сопоставленные с соответствующими величинами для ртутного [6] электрода, приведены в таблице. В таблице C' является предельной емкостью электрода при $\theta=1$, ϕ_N — предельный скачок адсорбционного потенциала, B_0 и $-\Delta G_A^0$ — соответственно константа адсорбционного равновесия и разность стандартной свободной энергии адсорбции пиридина и воды, s — площадь, приходящаяся на одну молекулу пиридина в адсорбционном слое. Значение $A=RT\Gamma_m$, где Γ_m — величина предельной адсорбции, было определено из рассчитанных электрокапиллярных кривых (рис. 4) по уравнению [11]

$$A = \frac{\sigma - \sigma_0}{\ln(1 - \theta) + a\theta^2},$$

σ_0 — пограничное натяжение в чистом растворе фона.

Таблица

Металл	$\phi_N, \text{В}$	a_0	$\beta, \text{В}^{-1}$	$B_0, \frac{\text{л}}{\text{моль}}$	$A, \frac{\text{мкдж}}{\text{см}^2}$	$s, \text{А}^2$	$-\Delta G_A^0, \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	$C', \frac{\text{мкф}}{\text{см}^2}$
Bi	1,0	-0,5	-2,7	37,2	1,45	27,2	4,5	5,2
Hg	1,3	-0,64	-2,8	23,5	1,88	24	4,8	5,0

* Рассчитанная из данных, приведенных в [6].

Данные таблицы показывают, что основные адсорбционные характеристики C_5H_5N на висмуте относительно мало отличаются от ртутного электрода. На висмуте, как и на ртути, наблюдается линейная зависимость a от φ и может быть выражена уравнением $a = a_0 + \beta\varphi$, по которому значения a при потенциалах $-1,5$ — $1,6$ в (нас. к. э.) приближаются к двум, и соответствующие максимумы на C , φ -кривых вырождаются почти в вертикальную линию. Величина a показывает, что вблизи потенциала адсорбционно-десорбционных максимумов молекулы C_5H_5N ориентированы на висмуте практически вертикально. Сильная аттракция между адсорбированными молекулами пиридина при относительно вертикальной их ориентации значительно содействует возникновению вышеописанной двумерной адсорбционной пленки при больших значениях θ . Взаимодействие пиридина с висмутом ($-\Delta G_A^0$) мало отличается от ртутного электрода, но все же несколько слабее, чем было обнаружено на меди, где $-\Delta G_A^0 = 7,5$ ккал/моль [10].

ЛИТЕРАТУРА

1. Дамаскин Б. Б., Герович В. М., Гладких И. П., Каганович Р. И., Ж. физ. химии, **38**, 2459 (1964).
2. Алумаа А. Р., Пальм У. В., Электрохимия, **6**, 580 (1970).
3. Алумаа А., Пальм У., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 265, 41 (1970).
4. Герович В. М., Кандидатская диссертация, МГУ, 1969.
5. Дяткина С. Л., Кандидатская диссертация, МГУ, 1969.
6. Ключкина Л. Д., Дамаскин Б. Б., Изв. АН СССР, № 5, 1022 (1963).
7. Barradas, R. G., Hamilton, P. G., Conway, V. E., Coll. Czechoslov. Chem. Commun., **32**, 1790 (1967).
8. Armstrong, R. D., J. Electroanal. Chem., **20**, 168 (1969).
9. Petit, M., van Huong, N., Clavilier, J., Compt. rend. Acad. Sci., **C 266**, 300 (1968).
10. Barradas, R. G., Conway, V. E., J. Electroanal. Chem., **6**, 314 (1963).
11. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Батраков В. В., Адсорбция органических соединений на электродах Изд. «Наука», М., 1968.
12. Дамаскин Б. Б., Сурвила А. А., Рыбалка Л. Е., Электрохимия, **3**, 146 (1967).
13. Дамаскин Б. Б., Электрохимия, **4**, 675 (1968).
14. Березина Н. П., Николаева-Федорович Н. В., Электрохимия, **3**, 3 (1967).
15. Пальм У., Паст В., Пуллерите Р., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 219, 63 (1968).
16. Nügnberg, H. W., Wolff, G., Coll. Czechoslov. Chem. Commun., **30**, 3997 (1965).
17. Пальте К., Пальм У., Паст В., Пуллерите Р., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 235, 57 (1969).
18. Gierst, L., Hegman, P., Z. analyt. Chemie, **216**, 238 (1966).
19. Алумаа А., Пальм У., (в настоящем выпуске).

Поступила: 05 I 1971 г.

PÜRIDIINI ADSORPTSIOONIST VISMUTIL

M. Salve, A. Alumaa, U. Palm

Resüme e

Diferentsiaalmahtuvuse mõõtmise meetodil uuriti püridiini adsorptsiooni tilgakujulisel vismutelektroodil 0,1—1,0 N KF, LiOH, KOH, CsOH ja H₂SO₄ lahustes. On näidatud, et adsorptsiooni-desorptsiooni maksimumide potentsiaal sõltub fooni katiooni iseloomust. Eksperimentaalsetest andmetest Frumkin—Damaskini teooria põhjal arvatatud adsorptsioonilised parameetrid on lähedased Hg-tilkelektroodi korral saadud suurustele.

ADSORPTION OF PYRIDINE ON BISMUTH

M. Salve, A. Alumaa, U. Palm

Summary

The adsorption of pyridine on bismuth drop electrode in the solution of 0,1—1,0 N KF, LiOH, KOH, CsOH and H₂SO₄ was studied. The dependence of desorption potentials of pyridine on the nature of cation was obtained. The parameters, characterizing the structure of adsorbed layer of pyridine molecules have been evaluated by means of Frumkin—Damaskin adsorption theory.

ОБ АДСОРБЦИИ ФЕНИЛЕНДИАМИНОВ НА ВИСМУТОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ

А. Алумаа, У. Пальм

Кафедра неорганической химии

Адсорбция *о*-, *м*-, и *п*-фенилендиаминов изучалась в 0,1 *N* и 1,0 *N* растворах КФ в широком интервале потенциалов на твердом висмутовом электроде методом измерения зависимости дифференциальной емкости электрода от потенциала. Рассчитанные из кривых дифференциальной емкости параметры, характеризующие адсорбционные свойства фенилендиаминов, зависят от строения молекул изученных соединений и от концентрации электролита. Показано, что фенилендиамины взаимодействуют при низких зарядах поверхности с висмутом слабее, чем с ртутью.

Введение в молекулу спиртов [1] и аминов [2] второй функциональной группы приводит к существенному изменению их адсорбционных свойств на электродах. В основном это проявляется в изменении ориентации адсорбированных молекул в более плоскую и в усилении взаимодействия полярных групп с поверхностью металла. Плоская ориентация адсорбированных молекул на поверхности металла при адсорбции ароматических соединений способствует взаимодействию π -электронов бензольного ядра с положительными зарядами поверхности электрода [3]. Это взаимодействие, как следует из сравнения поверхностных активностей ряда ароматических соединений на ртути [5, 7] и висмуте [4, 6], зависит также от материала электрода. Различия в адсорбционном поведении весьма отчетливо проявлялись при адсорбции диоксипбензолов на положительно заряженной поверхности ртути [8] и висмута [9]. Представляет интерес сравнивать адсорбционное поведение также других дизамещенных ароматических соединений на различных электродах. В настоящей работе исследована адсорбция фенилендиаминов на висмуте.

Адсорбция *орто*-, *мета*- и *пара*-фенилендиаминов на висмутовом каплевидном электроде [10] изучалась методом измерения

зависимости дифференциальной емкости C от потенциала φ при частоте 200 гц с помощью импедансного моста Р-568. Измерения проводились при температуре $20 \pm 0,1^\circ \text{C}$ в 0,1 N и 1,0 N растворах KF, содержащих добавки фенилендиаминов в различных концентрациях ($c = 0,005 - 0,4 M$).

Для получения устойчивых во времени значений C большое внимание было обращено на очистку и предотвращение окисле-

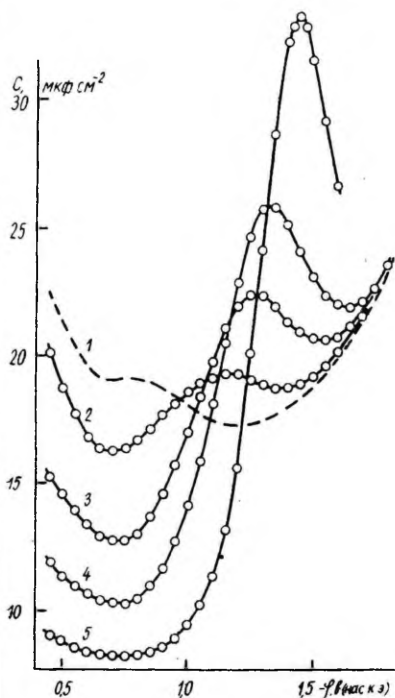


Рис. 1. Кривые дифференциальной емкости висмутового электрода в 0,1 N растворах KF с добавками *o*-фенилендиамина: 1 — 0; 2 — 0,005; 3 — 0,02; 4 — 0,05; 5 — 0,15 M .

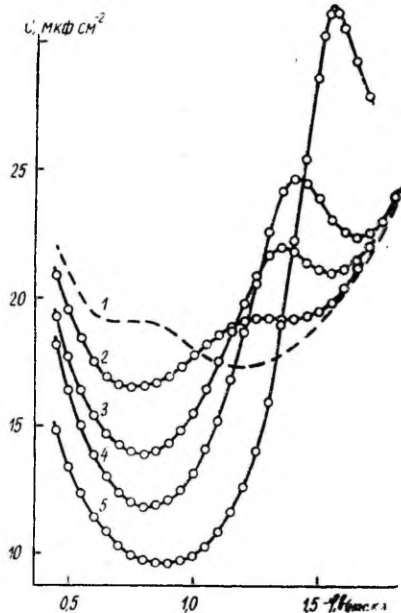


Рис. 2. Кривые дифференциальной емкости висмутового электрода в 0,1 N растворах KF с добавками *m*-фенилендиамина: 1 — 0; 2 — 0,005; 3 — 0,02; 4 — 0,05; 5 — 0,2 M .

ния фенилендиаминов. Примененные *орто*- и *мета*-фенилендиамины трижды перекристаллизовывались из толуола, а *пара*-фенилендиамин, имеющий наибольшую склонность к окислению, дважды возгонялся под вакуумом.

Как видно из рис. 1 и 2, кривые дифференциальной емкости в растворах *o*-фенилендиамина, а также других изомеров, имеют невысокие катодные максимумы, высота и потенциал (рис. 3)

которых закономерно меняются с концентрацией органического вещества в растворе. При высоких отрицательных потенциалах C , φ -кривые с добавкой фенилендиамин совпадают* с кривой фона. Можно, следовательно, считать, что указанные максимумы соответствуют десорбции адсорбата с отрицательно заряженной поверхности висмута. По сравнению с анилином [6] адсорбционно-десорбционные максимумы фенилендиаминов оказываются значительно более низкими и, в зависимости от взаимного распо-

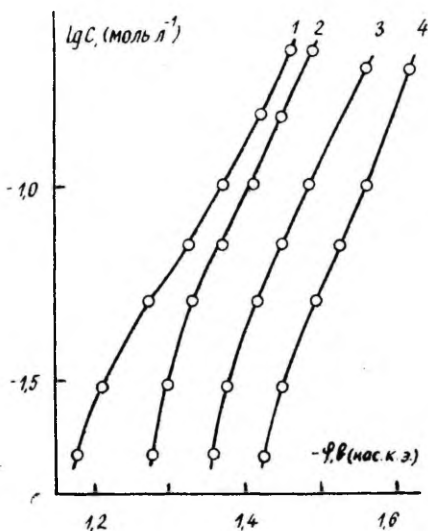


Рис. 3. Зависимость потенциалов катодных пиков на C , φ -кривых в 0,1 N растворах KF от концентрации органического вещества: 1 — анилин; 2 — *o*-фенилендиамин; 3 — *m*-фенилендиамин; 4 — *p*-фенилендиамин.

ложения amino-групп в молекуле адсорбата (рис. 3), сдвинуты в сторону более отрицательных потенциалов. В ту же сторону сдвинуты также минимумы на C , φ -кривых в растворах фенилендиаминов (рис. 4). Интересно отметить, что при переходе от фенола [4] к диоксибензолам [9] такого сильного сдвига параметров C , φ -кривых в отрицательную сторону не наблюдалось, хотя значения дипольного момента заметно увеличились.

* В случае относительно высоких концентраций фенилендиаминов в растворе измерение емкости в области высоких катодных потенциалов было затруднено катодным выделением водорода на висмуте.

Сравнение C , φ -кривых, полученных на висмуте и ртути [8] в растворах фенилендиаминов, указывает на довольно значительные расхождения. На C , φ -кривых ртути в 1 М растворе KCl наблюдаются при потенциалах, более положительных нулевой точки металла на $\sim 0,2$ в, аналогичные максимумы, как и в случае адсорбции анилина [7] на ртути. Они были связаны с частичной десорбцией молекул адсорбата при изменении их ориентации

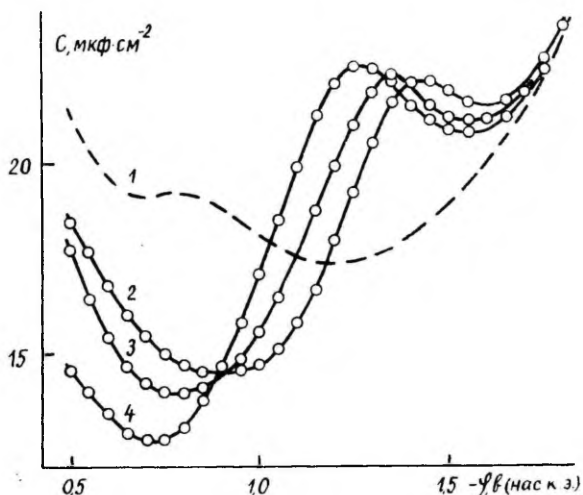


Рис. 4. Кривые дифференциальной емкости висмутового электрода в 0,1 N растворах KF с добавками: 1 — 0; 2 — 0,02 M *o*-фенилендиамина; 3 — 0,02 M *m*-фенилендиамина; 4 — 0,02 M *p*-фенилендиамина.

относительно поверхности ртути. В то же время на кривых емкости висмута в растворах фенилендиаминов в упомянутой области потенциалов максимумы не наблюдаются (рис. 1, 2, 5). Возможно, что на висмуте эти максимумы, как и в случае адсорбции анилина и толуидинов [6], сдвинуты настолько к анодным потенциалам, что они оказываются недостижимыми при измерении C , φ -кривых на фоне 0,1 N KF. Такое сильное расхождение адсорбционного поведения фенилендиаминов на ртути и висмуте обусловлено, по-видимому, не только свойствами электродного металла, но и различным электролитом фона. При использовании в качестве электролита фона KCl специфическая адсорбция Cl^- видимо, способствует частичной десорбции адсорбированных молекул при изменении их ориентации в более плоскую. Поэтому

максимум переориентации образуется относительно близко к потенциалу нулевого заряда. Из рис. 4 видно, что при переходе от *o*- к *m*- и *p*-фенилендиаминам наблюдается такое же уменьшение депрессии емкости в средней части *C*, φ -кривой как и в случае *o*-, *m*- и *p*-диоксибензолов [9]. Однако при адсорбции *o*- и *p*-фенилендиаминов на ртути [8] *p*-изомер снижает емкость больше, чем *o*-изомер.

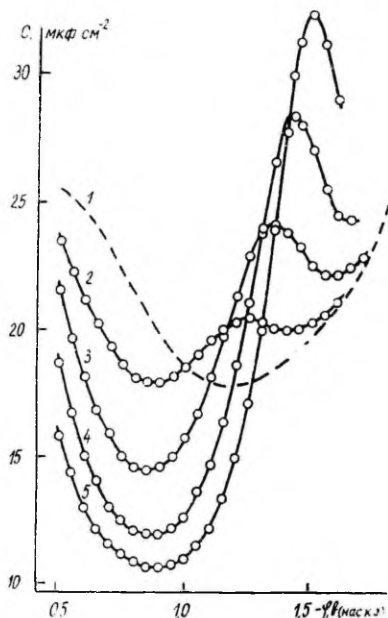


Рис. 5. Кривые дифференциальной емкости висмутового электрода в 1,0 *N* растворах KF с добавками *m*-фенилендиамина: 1 — 0; 2 — 0,005; 3 — 0,02; 4 — 0,05; 5 — 0,1 *M*.

Для количественного сопоставления адсорбционного поведения фенилендиаминов на висмуте и ртути, а также для сравнения адсорбции различных изомеров между собой, опытные *C*, φ -кривые были подвергнуты теоретической обработке [11]. Сравнение электрокапиллярных кривых висмута, полученных двукратным интегрированием кривых дифференциальной емкости, с соответствующими кривыми ртути [8] свидетельствует о том, что на висмуте фенилендиамины понижают поверхностное натяжение σ заметно меньше, чем на ртути, но значительно больше, чем на свободной поверхности раствора. Так при 0,005 *M* концентрации *p*-фенилендиамина $\Delta\sigma$ для границы раздела незагрязненной поверхности Hg/1 *M* KCl [8] и Bi/1 *N* KF равны соответ-

ственно 10 и 3,7 *дин/см*, в то же время для границы 1 М раствора КСl с воздухом [8] практически не отличается от нуля. О повышенной поверхностной активности фенилендиаминов на электродах по сравнению со свободной поверхностью раствора говорит тот факт, что на границе раствора с воздухом фенилендиамины не проявляют поверхностную активность до концентрации $c = 0,1 \text{ M}$ [8], но на висмуте заполнение поверхности Θ в случае всех изомеров при такой концентрации превышает 0,8. Сравнение $\Delta\sigma$ различных изомеров фенилендиамина показывает, что поверхностная активность на незаряженной поверхности висмута убывает в ряду: *о*-, *м*- и *п*-фенилендиамин. Аналогичное соотношение поверхностной активности *о*- и *п*-фенилендиамина наблюдается также на незаряженной поверхности ртути [8]. Причиной сильно повышенной активности фенилендиаминов на ртути и висмуте является как π -электронное взаимодействие, так и взаимодействие полярных групп адсорбированных молекул с металлом при плоской их ориентации. При этом, как следует из вышеприведенных данных, взаимодействие с висмутом заметно слабее, чем с ртутью. В пользу этого вывода говорят также значения адсорбционного скачка потенциала. Если на ртути потенциал нулевого заряда $\varphi_{z=0}$ в растворах *п*-фенилендиамина сдвинут только в отрицательную сторону и зависимость $\Delta\varphi_{z=0}$ от Θ проходит через максимум ($\Delta\varphi_{z=0} = -30 \text{ мв}$) [8], то на висмуте наблюдается сдвиг * нулевого заряда в отрицательную сторону (около 5 мв) только при малых заполнениях. При больших заполнениях $\Delta\varphi_{z=0}$ имеет низкие положительные значения. Менее интенсивное взаимодействие адсорбированных молекул с висмутом наблюдалось также при изучении адсорбции анилина [6] и диоксибензолов [9] и объяснялось большей по сравнению с ртутью адсорбцией воды на висмуте, а также некоторыми полупроводниковыми свойствами висмута.

В силу сильного взаимодействия адсорбированных молекул фенилендиаминов с поверхностью висмута при их преимущественно плоской ориентации аттракционное взаимодействие между молекулами в адсорбционном слое является слабым. При этом, как следует из сопоставления изотерм адсорбции [11] различных изомеров при потенциалах максимальной адсорбции, аттракционная постоянная *a* уменьшается при переходе от *о*- к *м*- и *п*-фенилендиаминам. В случае *о*-изомера *a* имеет положительное значение (0,25), у *м*- и *п*-изомеров *a* является отрицательной величиной (соответственно $-0,2$ и $-0,4$) и указывает на преобладание сил отталкивания между адсорбированными молекулами. Возможно, что увеличение аттракции в ряду от *п*- к *м*- и *о*-фени-

* Определение сдвига потенциала нулевого заряда проводилось по смещению минимума на C, φ -кривых в 0,002 N растворах KF.

лендиаминам отражает и изменение ориентации адсорбированных молекул в более наклонную, так как в таком же ряду наблюдается и уменьшение предельной емкости C' . Более наклонно ориентированы на висмуте и молекулы *o*-изомера диоксибензола [9].

При увеличении концентрации индифферентного электролита наблюдается увеличение аттракции между молекулами в адсорбционном слое, что проявляется в возрастании высоты катодных максимумов на C , φ -кривых (рис. 2 и 5). С переходом от 0,1 N к 1,0 N растворам KF аттракция между молекулами *m*-фенилендиаминна возрастает от $-0,2$ до $0,2$. Увеличение a с увеличением концентрации фона наблюдалось также в случае адсорбции анилина на висмуте [6] и связывалось с изменением ориентации молекул в более вертикальную.

Сравнение адсорбционных характеристик фенилендиаминов с соответствующими параметрами диоксибензолов на висмуте дает основание предположить, что молекулы фенилендиаминов в адсорбционном слое ориентированы несколько более наклонно, чем молекулы диоксибензолов. Увеличение вертикального компонента ориентации наблюдалось также при переходе от фенола [4] к анилину [6].

ЛИТЕРАТУРА

1. Каганович Р. И., Дамаскин Б. Б., Ганжина И. М., Электрохимия, **4**, 867 (1968).
2. Каганович Р. И., Дамаскин Б. Б., Андрусев М. М., Электрохимия, **5**, 745 (1969).
3. Герович М. А., Ольман О. Г., Ж. физ. химии, **28**, 19 (1954).
4. Алумаа А. Р., Пальм У. В., Электрохимия, **6**, 580 (1970).
5. Дамаскин Б. Б., Герович В. М., Гладких М. П., Каганович Р. И., Ж. физ. химии, **38**, 2495 (1964).
6. Алумаа А., Пальм У., в настоящем сборнике.
7. Дамаскин Б. Б., Мишутушкина И. П., Герович В. М., Каганович Р. И., Ж. физ. химии, **38**, 1797 (1964).
8. Дяткина С. Л., Диссертация, М., 1969.
9. Алумаа А. Р., Пальм У. В., Двойной слой и адсорбция на твердых электродах, Н. Тарту, 1970, стр. 64.
10. Пуллеритс Р. Я., Пальм У. В., Паст В. Э., Электрохимия, **4**, 728 (1969).
11. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Батраков Б. В., Адсорбция органических соединений на электродах, Изд-во «Наука», 1968.

Поступила: 22/ХІІ 1970 г.

FENÜLEENDIAMIINIDE ADSORPTSIOONIST VISMUTELEKTROODIL

A. Alumaa, U. Palm

Resümee

Laias kontsentratsioonide vahemikus uuriti *o*-, *m*- ja *p*-fenüleendiiamiini adsorptsiooni tahkel Bi-elektroodil 0,1 ja 1 *N* KF lahuses diferentsiaalmahtuvuse mõõtmise meetodil. Diferentsiaalmahtuvuse potentsiaalset sõltuvuse kõveratest arvatud fenüleendiiamiinide adsorptsiooni iseloomustavad parameetrid sõltuvad adsorbaadi molekulide ehitusest ja elektrolüüdi kontsentratsioonist lahuses.

ADSORPTION OF PHENYLENEDIAMINES ON BISMUTH

A. Alumaa, U. Palm

Summary

The adsorption of *o*-, *m*- and *p*-phenylenediamines has been studied on solid bismuth electrodes in the solutions of 0,1 *N* and 1,0 *N* KF in wide range of phenylenediamine concentrations. The adsorption parameters have been calculated from the differential capacity curves of bismuth by means of Frumkin-Damaskin adsorption theory. The results showed the significant dependence of the orientation of adsorbed molecules on the electrode potential and on the structure of molecules.

СПОСОБ КАЛИБРАЦИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ДАТЧИКОВ КОНЦЕНТРАЦИИ КИСЛОРОДА

Р. Марвет

Лаборатория электрохимии

Рассматривается возможность калибровки электрохимических датчиков концентрации кислорода при помощи воды, насыщенной кислородом воздуха. Анализируется возможность составления унифицированных номограмм для введения температурной поправки.

Использование электрохимическими датчиками концентрации кислорода требует периодической проверки их калибровки. Обычно это делается при помощи метода Винклера [1] как общепризнанного стандартного метода. Однако применение метода Винклера требует наличия квалифицированного лаборанта-химика, хорошо оборудованной лаборатории; сами определения довольно трудоемки.

Нами была исследована возможность проверки калибровки электрохимических датчиков концентрации кислорода по концентрации насыщения воды кислородом воздуха. Датчики погружались для калибровки в ультратермостат «U — 10», наполненный дистиллированной водой, которая насыщалась воздухом при помощи двойного насоса термостата. Концентрацию насыщения кислорода проверяли при помощи метода Винклера.

Были проверены следующие аспекты калибровки датчиков:

1. Скорость достижения насыщения воды кислородом воздуха.
2. Возможность возникновения пересыщения воды кислородом при переходе от низких температур к высшим.
3. Точность такой калибровки.

Было найдено, что при данной температуре полное насыщение воды кислородом достигается в течение 10—15 минут, что лишь на несколько минут превышает время, требуемое для установле-

ния 100% выходного сигнала датчика (толщина пленки 100 мкм) и мало влияет на длительность проверки калибровки датчика.

При повышении температуры насыщенного раствора в данных условиях пересыщения не возникает и в течение указанного выше времени достигается одинаковая концентрация кислорода независимо от того, повысилась или снизилась при этом температура.

Параллельное определение концентрации кислорода методом Винклера показало, что в вышеуказанных условиях, учитывая поправку на давление воздуха, в воде устанавливается постоянная концентрация кислорода, которую можно взять за основу для калибровки электрохимических датчиков кислорода. Погрешность такой калибровки не превышает погрешности метода Винклера. Так можно, пользуясь данными растворения кислорода воздуха в воде, удобно и просто проверить калибровку электрохимических анализаторов кислорода.

Однако в литературе имеются существенно различающиеся данные по растворимости кислорода в воде [2—8]. Учитывая это, нами была составлена таблица концентраций насыщения воды кислородом воздуха при 760 мм рт. столба; насыщение воды воздухом проводилось в тех же условиях, в которых производится калибровка датчиков. На основе многократных определений методом Винклера был составлен график зависимости концентрации насыщения для интервала температур от 10°С до 26°С, и по этому графику экстраполяцией найдены концентрации насыщения через каждые 0,1°С. Данные приведены в таблице.

Выходной ток пленочных анализаторов сильно зависит от температуры. Для устранения температурной зависимости выходного сигнала часто используются компенсирующие системы или вводят поправку при помощи расчета. Нами были составлены номограммы для введения температурной по-

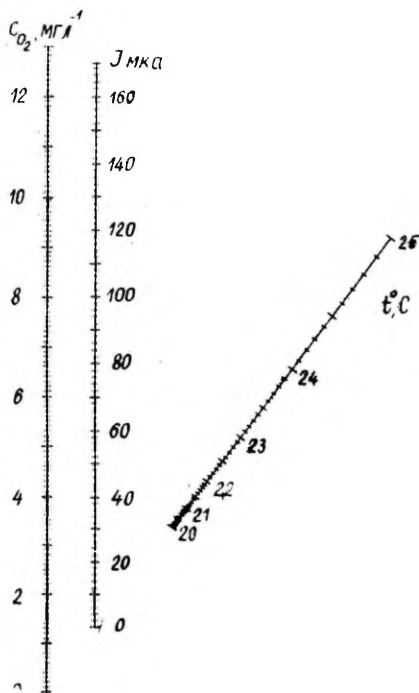


Рис. Номограмма для учета температурной поправки в интервале температур 20—25°С.

Таблица

$t^{\circ}C$	$C_{O_2}^0, \frac{мг}{л}$	$t^{\circ}C$	$C_{O_2}^0, \frac{мг}{л}$	$t^{\circ}C$	$C_{O_2}^0, \frac{мг}{л}$	$t^{\circ}C$	$C_{O_2}^0, \frac{мг}{л}$
10,0	11,00	13,0	10,21	16,0	9,55	19,0	8,99
10,1	10,97	13,1	10,18	16,1	9,53	19,1	8,98
10,2	10,94	13,2	10,16	16,2	9,51	19,2	8,96
10,3	10,91	13,3	10,14	16,3	9,49	19,3	8,94
10,4	10,88	13,4	10,12	16,4	9,47	19,4	8,93
10,5	10,86	13,5	10,09	16,5	9,45	19,5	8,91
10,6	10,83	13,6	10,07	16,6	9,43	19,6	8,89
10,7	10,80	13,7	10,04	16,7	9,41	19,7	8,88
10,8	10,77	13,8	10,02	16,8	9,39	19,8	8,86
10,9	10,74	13,9	10,00	16,9	9,37	19,9	8,85
11,0	10,71	14,0	9,98	17,0	9,35	20,0	8,83
11,1	10,69	14,1	9,96	17,1	9,34	20,1	8,81
11,2	10,66	14,2	9,94	17,2	9,32	20,2	8,80
11,3	10,64	14,3	9,91	17,3	9,30	20,3	8,78
11,4	10,61	14,4	9,89	17,4	9,28	20,4	8,77
11,5	10,58	14,5	9,86	17,5	9,26	20,5	8,75
11,6	10,56	14,6	9,84	17,6	9,24	20,6	8,73
11,7	10,53	14,7	9,82	17,7	9,23	20,7	8,72
11,8	10,50	14,8	9,80	17,8	9,21	20,8	8,70
11,9	10,47	14,9	9,78	17,9	9,19	20,9	8,68
12,0	10,45	15,0	9,76	18,0	9,17	21,0	8,67
12,1	10,43	15,1	9,73	18,1	9,16	21,1	8,65
12,2	10,40	15,2	9,71	18,2	9,14	21,2	8,63
12,3	10,38	15,3	9,69	18,3	9,12	21,3	8,62
12,4	10,36	15,4	9,67	18,4	9,10	21,4	8,60
12,5	10,33	15,5	9,65	18,5	9,08	21,5	8,59
12,6	10,30	15,6	9,63	18,6	9,06	21,6	8,57
12,7	10,28	15,7	9,61	18,7	9,05	21,7	8,55
12,8	10,26	15,8	9,59	18,8	9,03	21,8	8,54
12,9	10,23	15,9	9,57	18,9	9,01	21,9	8,52
22,0	8,51	23,0	8,36	24,0	8,21	25,0	8,06
22,1	8,49	23,1	8,34	24,1	8,19	25,1	8,05
22,2	8,48	23,2	8,33	24,2	8,17	25,2	8,03
22,3	8,46	23,3	8,31	24,3	8,16	25,3	8,01
22,4	8,44	23,4	8,30	24,4	8,15	25,4	8,00
22,5	8,43	23,5	8,29	24,5	8,14	25,5	7,98
22,6	8,41	23,6	8,27	24,6	8,12	25,6	7,97
22,7	8,40	23,7	8,25	24,7	8,11	25,7	7,95
22,8	8,39	23,8	8,24	24,8	8,09	25,8	7,94
22,9	8,37	23,9	8,22	24,9	8,08	25,9	7,92
						26,0	7,91

равки. Учитывая сильную экспоненциальную зависимость выходного сигнала от температуры и требования определения концентрации растворенного кислорода с точностью не менее $0,1 \text{ мг/л}$, номограммы были составлены для пятиградусных интервалов температур с точностью деления шкалы температур до $0,1^{\circ}C$. На

рис. 1 приведена номограмма для интервала температур от 15°С до 20°С.

Если учесть, что параметры датчика во времени изменяются, а также обстоятельство, что трудно готовить датчики с абсолютно одинаковыми параметрами, то составление таких номограмм целесообразно лишь в случае, если их унифицировать для всех датчиков данного типа. Это возможно в действительности для датчиков, в которых применена мембрана из одинакового материала с одинаковой толщиной. Если построить для таких датчиков графики зависимости логарифма наклона калибрационной кривой от обратной абсолютной температуры, то при изменении их параметров прямая $\lg K, \frac{1}{T}$ смещается параллельно себе. Это позволяет ввести на всю шкалу температур постоянный коэффициент для приведения всех датчиков к условиям единой калибровки. Также можно с помощью шунта изменить чувствительность регистрирующего микроамперметра и таким способом привести все датчики к единым условиям калибрации.

Для датчиков, разработанных в лаборатории электрохимии ТГУ, нами предложена следующая система калибрации.

Датчики готовят с запасом выходного сигнала около 15% по сравнению с тем, по которому составлены номограммы. При помощи шунта, встроенного в регистрирующий микроамперметр, чувствительность прибора регулируется так, чтобы выходной сигнал соответствовал сигналу, на основе которого построены номограммы. Для наших датчиков таким условным сигналом является 80 делений шкалы, когда датчик находится в воде, насыщенной кислородом воздуха при 20°С и 760 мм рт. столба. Таким образом, калибрация заключается лишь в корригировании показания регистрирующего прибора при помощи шунта. Запас мощности 15% позволяет компенсировать изменения в параметрах датчика в течение нескольких лет.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лурье Ю. Ю., Рыбникова А. И., Химический анализ производственных сточных вод. Госхимиздат, М. 1963, стр. 48.
2. Унифицированные методы исследования качества вод, часть I. Методы химического анализа вод, раздел I, М. 1965, ст. 138.
3. Кокс Ч. Р., Контроль за процессами обработки воды, Всемирная организация здравоохранения, Женева, 1965, стр. 25.
4. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, American Public Health Association, Inc., N. Y. 1966, p. 409.
5. Драчев С. М., Борьба с загрязнением рек, озер и водохранилищ промышленными и бытовыми стоками, М.—Л., 1964, стр. 200.
6. Czen sky, R., Wasser-, Abwasser- und Fischereicheemie, Leipzig, 1961, s. 412.
7. Truesdale, G. A., Downing, A. L., Lowden, G. F., J. Appl. Chem., 5, 53 (1955).
8. Elmore, H., Hayes, T. W., J. Sew. Eng. Division, Proc. Am. Soc. Civil Engers., 86, 41 (1960).

Поступила: 9/ХП 1970 г.

ELEKTROKEEMILISTE HAPNIKU KONTSENTRATSIOONI ANDURITE KALIBRATSIOONI MEETOD

R. Marvet

Resümee

Vaadeldakse elektrokeemiliste hapniku kontsentratsiooni andurite kalibreerimist õhuhapnikuga küllastatud vee abil. Analüüsitakse unifitseeritud nomogrammide koostamise võimalust temperatuuriparanduse sisseviimiseks.

ELECTROCHEMICAL OXYGEN SENSORS CALIBRATION METHOD

R. Marvet

Summary

The calibration of electrochemical oxygen sensors by means of air saturated water has been discussed. The analysis of calculating universal nomograms for determination of temperature correction was made.

РАСЧЕТ СОЛЕВОЙ ПОПРАВКИ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО КИСЛОРОДНОГО АНАЛИЗАТОРА ПО ДАННЫМ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ

Р. Марвет

Лаборатория электрохимии

При работе с электрохимическим анализатором кислорода в морской воде возникает надобность введения солевой поправки для получения объемной концентрации кислорода в воде. В настоящей работе на основании уравнения Сеченова выведена формула для расчета солевой поправки по данным электропроводности. В экспериментальной части показано, что при помощи этого уравнения можно рассчитать солевую поправку для морской воды с точностью 1,5%.

Известно, что электрохимический анализатор кислорода определяет в растворах электролитов не концентрацию, а активность кислорода [1, 2, 3]. В таком случае придется для определения объемной концентрации кислорода внести солевую поправку. Нами была сделана попытка рассчитать солевую поправку по данным электропроводности исследуемой среды, так как при гидрохимических исследованиях среди других параметров определяется обычно и электропроводность.

Ранее Хомутовым, Конником и Кузьминым [3] было использовано уравнение Сеченова для описания работы электрохимического анализатора кислорода в растворах электролитов. Для определения солевой поправки мы исходили также из этого уравнения:

$$\lg \frac{C_{O_2}}{C_{O_2}^0} = -k \cdot C_E, \quad (1)$$

где C_{O_2} — концентрация насыщения солевого раствора кислородом (мг/л) при данной температуре.

$C_{O_2}^0$ — концентрация насыщения чистой воды кислородом (мг/л) при той же температуре,

k — константа высаливания (л/г-экв),

C_E — концентрация электролита в растворе (г-экв/л).

Обозначим наклон калибрационной кривой электрохимического анализатора в солевом растворе $\left(\frac{\text{мкА}}{\text{мг/л}}\right)$

$$K_E = \frac{I_E}{C_{O_2}} \quad (2)$$

и в чистой воде

$$K_{H_2O} = \frac{I_{H_2O}}{C_{O_2}^0} \quad (3)$$

где I_E и I_{H_2O} — токи, выдаваемые анализатором, а C_{O_2} и $C_{O_2}^0$ — соответствующие концентрации кислорода в растворах электролита и в чистой воде.

Так как величина диффузионного тока кислорода в насыщенной кислородом чистой воде равна соответствующей величине в солевом растворе ($I_E = I_{H_2O}$) [2, 3], то можно написать.

$$K' = \frac{K_{H_2O}}{K_E} = \frac{C_{O_2}}{C_{O_2}^0} \quad (4)$$

K' — коэффициент для перехода от чистой воды к солевому раствору, позволяющий пользоваться калибровкой анализатора в чистой воде (солевая поправка).

На основе уравнения (4) можно ввести в уравнение Сеченова (1) солевую поправку K' и пользоваться в дальнейшем этим уравнением для вычисления величины K' для конкретных случаев.

Однако для расчета поправки K' по этому уравнению требуется величина концентрации электролита C_E . В настоящей работе для определения C_E пользовались данными электропроводности растворов. Для определения концентрации кислорода использовался электрохимический анализатор, описанный в работе [4].

Экспериментально было найдено, что в растворах, где содержание солей не превышало их максимальной концентрации в морской воде, можно считать зависимость C_E от x приблизительно линейной. Учитывая это, можно из уравнения Сеченова получить следующее выражение для солевой поправки:

$$\lg \frac{C_{O_2}}{C_{O_2}^0} = \lg \frac{K_{H_2O}}{K_E} = \lg K' = -k \cdot C_E = -k \cdot a \cdot x, \quad (5),$$

где κ — удельная электропроводность, a — константа.

Коэффициент k был вычислен по формуле

$$k = - \frac{\lg \frac{C_{O_2}}{C_{O_2}^0}}{C_E} \quad (6)$$

при известной концентрации электролита C_E .

Были получены следующие значения k :

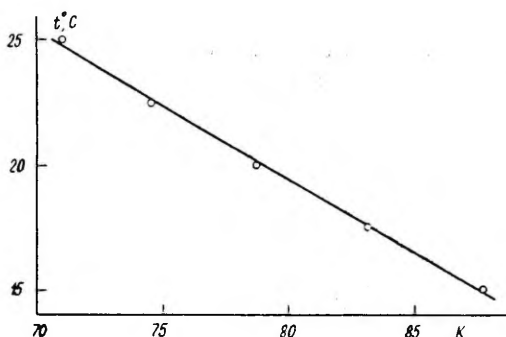
Т а б л и ц а

Электролит	k_1	k_2
NaCl	0,134	0,023
Na ₂ SO ₄	0,170	—
MgCl ₂	0,235	—
Морская вода	—	0,0231

k_1 — коэффициент для концентраций, выраженных в г-экв/л.

k_2 — коэффициент для концентраций, выраженных в весовых процентах. В работе [3] получены значения константы k_1 для NaCl и Na₂SO₄ соответственно 0,15 и 0,175.

Так как наклон кривых зависимости удельной электропроводности раствора от концентрации электролита зависит от температуры, нами рассматривалась возможность введения температурной поправки в уравнение (5). При анализе экспериментальных данных оказалось, что в сравнительно узких интервалах температур можно считать зависимость a от температуры приблизительно линейной. На рисунке приведена зависимость



Р и с. Зависимость коэффициента a от температуры в интервале 15—20°C.

коэффициента a от температуры в интервале температур $15^{\circ} - 25^{\circ} \text{C}$. Из рисунка видно, что погрешность при определении величины a по линейной зависимости не превышает $0,5\%$. Исходя из этого, можно представить уравнение (5) для указанного интервала температур для морской воды в следующей форме:

$$\begin{aligned} \lg K' &= -k \cdot [a_{15} - (t^{\circ} - 15) 1,68] \times = \\ &= -0,0231[78 - (t^{\circ} - 15^{\circ}) 1,68] \times. \end{aligned} \quad (7)$$

Нами была проведена проверка уравнения (7) в случае морской воды, а также для растворов NaCl , MgCl_2 и Na_2SO_4 . В ходе проверки солевые поправки рассчитывали по уравнению (7) и определили экспериментально по отношению $K_{\text{H}_2\text{O}}/K_{\text{E}}$. Полученные данные позволяют заключить, что расхождение в значениях K' не превышает $1,5\%$, что позволяет применять уравнение (7) для определения солевой поправки при работе в морской воде.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мансу, К. Н., Окун, D. A., Reilley, C. N., J. Electroanal. Chem., 4, 65 (1962); Мансу, К. Н., Westgarth, W. C., Journal WDCF, 34, 1937 (1962).
2. Марвет Р., Тенно Т., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 235, 100 (1969).
3. Хомутов Н. Э., Конник Э. И., Кузьмин А. А., Ж. Всес. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева, 5, 593 (1969).
4. Марвет Р., Раудсепп П., Тенно Т., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 235, 94 (1969).

Поступила: 4 XI 1970 г.

SOOLAPARANDUSE ARVUTAMINE ELEKTROKEEMILISELE HAPNIKUANALÜSAATORILE ELEKTRIJUHTIVUSE KAUDU

R. Marvet

Resümee

Töötamisel elektrokeemilise hapnikuanalüsaatoriga merevees tuleb hapniku mahtkontsentratsiooni saamiseks viia tulemustesse sisse soolaparandus. Käesolevas töös on Setšenovivi võrrandi alusel tuletatud valem soolaparanduse arvutamiseks elektrijuhtivuse kaudu. On näidatud, et antud valemi abil saab arvutada soolaparandust merevee jaoks täpsusega $1,5\%$.

CALCULATION OF THE SALT CORRECTION FOR ELECTROCHEMICAL OXYGEN ANALYSER ON BASIS OF ELECTRICAL CONDUCTANCE MEASUREMENTS

R. Marvet

Summary

By the working with electrochemical oxygen analyser in sea waters the salt correction must be taken into account. In this work the formula has been derived on the basis of the Sechenow equation for calculation of the salt correction from electric conductance of water. It has been shown that the salt correction can be calculated with the 1,5% error.

О РАБОТЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ДАТЧИКА КОНЦЕНТРАЦИИ КИСЛОРОДА В РАСТВОРАХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И В ВОЗДУХЕ

Р. Марвет

Лаборатория электрохимии

Исследована работа электрохимического датчика концентрации кислорода в растворах ряда спиртов и поверхностно-активных веществ (ПАВ). Найдено, что в растворах органических соединений уменьшается точность определения содержания кислорода и требуется калибровка датчика в исследуемой среде. В воздухе выходной сигнал датчика равен сигналу в воде, насыщенной при той же температуре кислородом воздуха.

Электрохимические датчики концентрации кислорода находят широкое применение при определении содержания растворенного кислорода как в чистой, так и в загрязненной воде, содержащей неорганические и органические вещества. Однако как в растворах неорганических солей, так и в растворах органических веществ возникают искажения в показаниях электрохимического прибора по сравнению с чистой водой. Нами показано ранее [1], что в растворах электролитов наблюдается повышение активности кислорода, которое достаточно хорошо объясняется сольватацией ионов электролита. Выведено также уравнение для расчета солевой поправки для морской воды по данным электропроводности [2].

В настоящей работе исследовалось поведение электрохимического датчика кислорода [3] в растворах ряда спиртов и ПАВ, а также в воздухе. Измерения проводились в растворах метилового, этилового, изопропилового, бутилового и аллилового спиртов и ряда ПАВ.

Было найдено, что при повышении концентрации спиртов увеличивается концентрация насыщения раствора кислородом воздуха ($C_{O_2}^0$). Так, в случае метилового спирта при росте кон-

центрации последнего от 0 до 100% $\text{C}_{\text{O}_2}^0$ повышается более чем в 5 раз (рис. 1). (Концентрация кислорода в растворах спиртов и ПАВ определялась по методу Винклера [4], ПАВ выбирались такие, к которым был применен метод Винклера). В то же время, однако, выходной ток датчика изменяется незначительно, что в свою очередь вызывает уменьшение наклона калибрационной кривой.

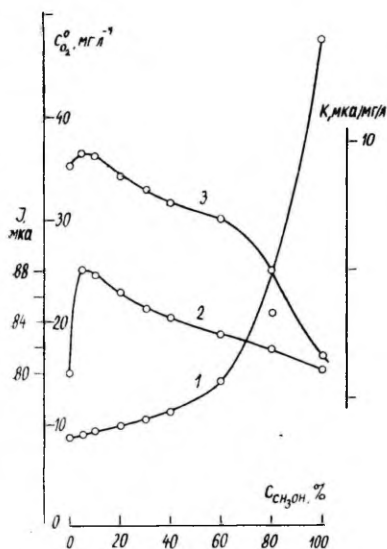


Рис. 1. Зависимости концентрации насыщения кислорода воздуха $\text{C}_{\text{O}_2}^0$ (1), выходного тока датчика I (2) и наклона калибрационной кривой (3) от концентрации метилового спирта при 20° С.

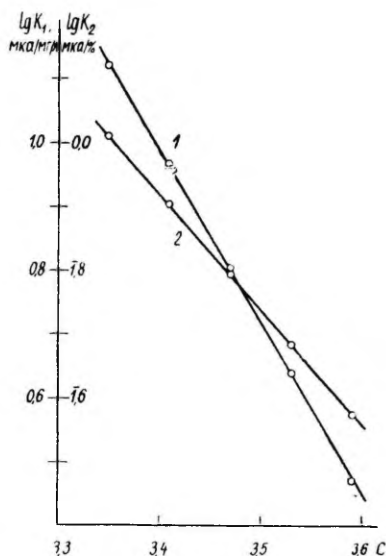


Рис. 2. Температурная зависимость величины наклона калибрационных кривых электрохимического датчика концентрации кислорода в воде $\frac{\text{мкА}}{\text{мг/л}}$ (1) и в воздухе $\frac{\text{мкА}}{\%}$ (2).

Аналогичные явления характерны также другим спиртам, однако не оказалось возможным вывести какие-нибудь общие закономерности, как в случае растворов неорганических солей. В данном случае мы имеем дело с целым рядом трудно отделимых друг от друга факторов: изменение концентрации насыщения кислорода из-за влияния органического растворителя как малополярного растворителя, ПАВ, адсорбция его на границах раздела раствор — воздух и раствор — мембрана. Все эти факторы, по-видимому, дают суммарный эффект, составные части которого исключительно трудно оценить.

Можно лишь констатировать, что при работе с электрохимическим датчиком концентрации кислорода в растворах, содержащих в значительных количествах органические вещества и ПАВ, следует в каждом отдельном случае проверять его калибровку стандартным химическим методом.

Проводилось сравнение работы электрохимического датчика концентрации кислорода в воде и в воздухе. Было найдено, что в воздухе датчик выдает такой же выходной сигнал, как при той же температуре в воде, насыщенной кислородом воздуха. Поэтому в случае воздуха кривая зависимости логарифма наклона калибрационной кривой от обратной абсолютной температуры имеет меньший наклон, чем в воде (рис. 2) из-за уменьшения концентрации насыщения воды кислородом воздуха при повышении температуры.

Обстоятельство, что при постоянной температуре ток, выдаваемый датчиком в воздухе, равен току в насыщенной воздухом воде, позволяет сделать обобщающий вывод, что электрохимический анализатор концентрации кислорода измеряет парциальное давление кислорода (как в воздухе, так и в растворах). Можно также предположить, что диффузия кислорода через полиэтиленовую мембрану происходит путем растворения его в воде, находящейся в мембране. Наличие некоторого количества воды в мембране вполне вероятно из-за набухания пленки. Это подтверждают опыты, проведенные с датчиком, на котором смонтирована свежая сухая мембрана. В таком случае в течение нескольких дней происходит увеличение выходного сигнала датчика. Это можно объяснить только повышением проницаемости пленки. Причиной этого можно считать проникновение воды в пленку, что сопровождается некоторым увеличением ее объема и расширением структуры, облегчающим диффузию кислорода через пленку.

Некоторые авторы придерживаются точки зрения, что пленочным датчиком нельзя пользоваться в течение длительных сроков для определения содержания кислорода в воздухе, так как происходит диффузия воды через пленку и высыхание электролита.

Нами были проведены измерения с хорошо герметизованным датчиком [3], имевшим полиэтиленовую пленку толщиной 160 мкм. Датчик находился постоянно в воздухе при 20°C в течение одного года. За это время выходной ток датчика существенно не изменялся, лишь в конце срока началось постепенное уменьшение выходного тока.

ЛИТЕРАТУРА

1. Марвет Р., Тейно Т., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 235, 100 (1969).
2. Марвет Р., (в настоящем выпуске, стр. 75.)

3. Marvet P., Raudsepp H., Tenno T., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 235, 94 (1969).
4. Лурье Ю. Ю., Рыбникова А. И., Химический анализ производственных сточных вод, Госхимиздат, М. 1963, стр. 48.

Поступила: 9/XII 1970 г.

ELEKTROKEEMILISE HAPNIKU KONTSETRATSIOONI ANDURI TÖÖST ORGAANILISTE ÜHENDITE LAHUSTES JA ÕHUS

R. Marvet

Resümee

On uuritud elektrokeemilise hapniku kontsentratsiooni anduri tööd rea alkoholide ja pindaktiivsete ainete lahustes. On leitud, et orgaaniliste ühendite lahustes väheneb hapniku kontsentratsiooni määramise täpsus ja vajalik on anduri kalibreerimine uuritavas keskkonnas. Õhus anduri väljundsignaal on võrdne signaaliga sama temperatuuri ja rõhu juures õhuhapnikuga küllastatud vees.

BEHAVIOR OF ELECTROCHEMICAL OXYGEN SENSOR IN SOLUTIONS OF ORGANIC COMPOUNDS AND IN AIR

R. Marvet

Summary

The behavior of electrochemical oxygen sensor has been investigated in the solutions of some alcohols and surface active compounds. It has been found that in the solutions of organic compounds the accuracy of oxygen concentration determination decreases in comparison with pure water and the calibration of sensor must be carried out in the same samples. In the air the output signal of sensor is equal to that in the case of water, saturated with the oxygen of an air at the same temperature and pressure.

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ И СТАТИКИ ИОННОГО ОБМЕНА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ

П. Тюйр, Х. Лаанпере

Кафедра неорганической химии

Методом измерения электропроводности раствора изучены кинетика и статика ионного обмена на Cu^{2+} , H^+ - и K^+ -формах катионитов КУ-2 и Дауэкс 50×10 в растворах CuCl_2 , HCl и KCl в концентрации 0,001, 0,005 и 0,01 мг-экв/см³. Установлено, что при увеличении концентрации раствора электролита скорость обмена на катионите Дауэкс 50×10 становится большей, чем на катионите КУ-2. Обмен происходит в большей мере, когда в растворе находятся двухвалентные ионы (Cu^{2+}). Изучено сохранение постоянства коэффициента селективности в области применяемых концентраций.

Для изучения процесса ионного обмена, в частности для изучения кинетики и статика, применяются наряду с другими методами и электрические методы, в том числе и метод измерения электропроводности как водных, так и неводных растворов [1, 2, 3]. Этот метод имеет ряд преимуществ: удобство, малый расход времени и др.

В настоящей работе изучались кинетика и статика ионного обмена на катионитах КУ-2 (8% ДВБ) и Дауэкс 50×10 в системах $\text{CuR}_2 + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{HR} + \text{Cu}^{2+}$, $2\text{HR} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{CuR}_2 + 2\text{H}^+$, $\text{CuR}_2 + 2\text{K}^+ \rightleftharpoons 2\text{KR} + \text{Cu}^{2+}$ и $2\text{KR} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{CuR}_2 + 2\text{K}^+$.

Экспериментальная часть

Подготовка катионитов к работе (кондиционирование, определение содержания влаги и статической обменной емкости) проводилась по методике, описанной в [3, 4]. Использовалась фракция с диаметром зерен 0,5—1,0 мм в случае КУ-2 и 0,3—0,8 мм в случае Дауэкс 50×10 .

К навеске катионита 1,0 г (в пересчете на сухой катионит), помещенную в ячейку измерения электропроводности (рис. 1), прибавлялось 100 см³ раствора электролита (CuCl₂, KCl, HCl) в концентрации $c_0 = 0,001, 0,005$ и $0,01$ мг-экв/см³.

Сопrotивление раствора измерялось при помощи кондуктометра ММЗЧ-59. Ячейка измерения электропроводности нахо-

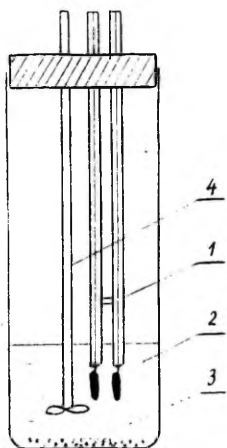


Рис. 1. Ячейка для измерения электропроводности. 1 — электроды; 2 — электролит; 3 — катионит; 4 — мешалка.

дилась в термостате при температуре $25 \pm 0,02^\circ\text{C}$. Перемешивание раствора проводилось механической мешалкой. Для измерения электропроводности мешалку выключали на 2—3 секунды. Использовались платинированные платиновые электроды.

На основе полученных экспериментальных данных строились графики зависимости изменения концентрации ионов в катионите от времени в процентах от статической обменной емкости катионита (F). Вычислялись константы скорости и коэффициенты селективности ионного обмена.

Константа скорости (k) ионного обмена вычислялась по формуле, описанной в [2]:

$$k = \frac{1}{t} \frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)},$$

где a — начальная концентрация поглощаемого иона в растворе,

b — равновесная концентрация иона, вытесняемого из катионита,

x — концентрация иона, вытесняемого из катионита, в момент времени t .

Из сравнения констант скорости обмена $\text{CuR}_2 + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons$ следует, что при концентрациях раствора HCl 0,001 и 0,005 мг-

экв/см³ обмен происходит быстрее на катионите КУ-2, а при концентрации раствора HCl 0,01 мг-экв/см³ скорость обмена на обоих катионитах практически одинакова (таблица 1).

Таблица 1

Значения констант скорости обмена $\text{CuR}_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow$ при различных концентрациях раствора HCl (c_0)

1. $c_0 = 0,001$ мг-экв/см³

КУ-2		Дауэкс 50 × 10	
$t, \text{ мин}$	$k \cdot 10^{-2}$	$t, \text{ мин}$	$k \cdot 10^{-2}$
2	3,4	2	2,8
4	3,2	4	2,8
6	3,1	6	2,6
8	3,2	8	2,6
10	3,3	10	2,7

2. $c_0 = 0,005$ мг-экв/см³

КУ-2		Дауэкс 50 × 10	
$t, \text{ мин}$	$k \cdot 10^{-1}$	$t, \text{ мин}$	$k \cdot 10^{-1}$
2	6,4	2	5,7
4	6,7	4	5,4
7	6,3	7	6,0
9	5,8	9	5,8
15	5,7	11	5,4

3. $c_0 = 0,01$ мг-экв/см³

КУ-2		Дауэкс 50 × 10	
$t, \text{ мин}$	$k \cdot 10^{-1}$	$t, \text{ мин}$	$k \cdot 10^{-1}$
2	3,7	2	3,7
5	3,1	4	3,4
7	3,0	6	3,4
9	3,3	8	3,7
12	3,2	10	3,8

Из сравнения констант скорости обмена $\text{CuR}_2 + 2\text{K}^+ \rightarrow$ следует, что при концентрации раствора KCl 0,001 мг-экв/см³ обмен происходит быстрее на катионите КУ-2. При концентрациях раствора KCl 0,005 и 0,01 мг-экв/см³ обмен происходит быстрее на катионите Дауэкс 50 × 10 (таблица 2).

Таблица 2

Значения констант скорости обмена $\text{CuR}_2 + 2\text{K}^+ \rightarrow$ при различных концентрациях раствора KCl (c_0)

1. $c_0 = 0,001$ мг-экв/см³

КУ-2		Дауэкс 50 × 10	
t , мин	$k \cdot 10^{-1}$	t , мин	$k \cdot 10^{-1}$
2	1,2	2	1,1
4	1,3	5	1,0
7	1,1	8	1,0
10	1,0	12	1,0
13	1,0	16	1,0

2. $c_0 = 0,005$ мг-экв/см³

КУ-2		Дауэкс 50 × 10	
t , мин	$k \cdot 10^{-1}$	t , мин	$k \cdot 10^{-1}$
2	3,6	2	5,2
4	3,9	4	5,4
6	3,9	7	5,4
8	4,2	10	5,4
12	4,4	12	5,6

3. $c_0 = 0,01$ мг-экв/см³

КУ-2		Дауэкс 50 × 10	
t , мин	$k \cdot 10^{-1}$	t , мин	$k \cdot 10^{-1}$
4	1,2	2	2,8
7	1,7	4	2,8
9	1,7	6	2,7
11	1,9	9	2,7
14	1,9	11	2,6

К тому же выводу приводит и анализ кривых зависимости F от времени t (рис. 2 и 3).

Сравнение констант скоростей обменов $\text{CuR}_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow$ и $\text{CuR}_2 + 2\text{K}^+ \rightarrow$ позволяет сделать вывод, что при увеличении концентрации раствора электролита скорость обмена на катионите Дауэкс 50 × 10 становится бо́льшей, чем на КУ-2 при концентрациях свыше 0,001—0,005 мг-экв/см³.

Равновесие наступает быстрее, когда первоначально в катионите находится двухвалентный катион (Cu^{2+}), то есть при обмене $\text{CuR}_2 + 2\text{H}^+(2\text{K}^+) \rightarrow$.

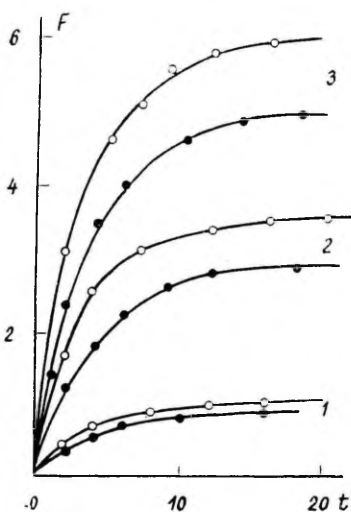


Рис. 2. Поглощение H^+ из растворов HCl на Cu^{2+} -форме катионитов $KV-2$ (○) и $Дазуэкс 50 \times 10$ (●). 1 — $0,001 N HCl$; 2 — $0,005 N HCl$; 3 — $0,01 N HCl$.

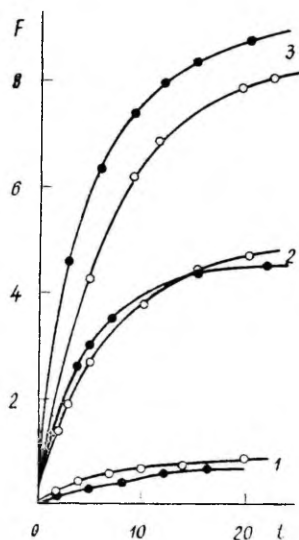


Рис. 3. Поглощение K^+ из растворов KCl на Cu^{2+} -форме катионитов $KV-2$ (○) и $Дазуэкс 50 \times 10$ (●). 1 — $0,001 N KCl$; 2 — $0,005 N KCl$; 3 — $0,01 N KCl$.

Обмен происходит в большей мере, когда первоначально в растворе находятся двухвалентные ионы меди, которые практически полностью вытесняются из раствора. Это объясняется большей адсорбируемостью ионов меди (II).

Во всех случаях равновесие наступает быстрее на катионите $Дазуэкс 50 \times 10$. С увеличением концентрации внешнего раствора равновесие достигается быстрее, так как увеличивается и ионное отношение.

При сравнении обменов $CuR_2 + 2H^+ \rightarrow$ и $CuR_2 + 2K^+ \rightarrow$ вытекает, что ионы H^+ поглощаются в большей мере, чем ионы K^+ , ввиду большей гидратации ионов H^+ .

Вычислялись коэффициенты селективности обмена (K) по уравнению

$$\frac{s_{H^+}^2}{s_{Cu^{2+}}} = K \frac{c_{H^+}^2}{c_{Cu^{2+}}},$$

где s_{H^+} и $s_{Cu^{2+}}$ — равновесные концентрации ионов H^+ и Cu^{2+} в ионите (мг-экв/г)

c_{H^+} и $c_{Cu^{2+}}$ — равновесные концентрации ионов H^+ и Cu^{2+} в растворе (мг-экв/см³).

Изучалось сохранение постоянства коэффициента селективности в области применяемых концентраций растворов HCl и KCl . Из данных таблицы 3 следует, что при обмене $\text{CuR}_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow$

Таблица 3

Значения коэффициента селективности (K)

1. При обмене $\text{CuR}_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow$

c_0 (мг-экв/см ³)	K	
	КУ-2	Дауэкс 50×10
0,001	0,57	—
0,005	0,64	0,52
0,01	0,65	0,52

2. При обмене $\text{CuR}_2 + 2\text{K}^+ \rightarrow$

c_0 (мг-экв/см ³)	K	
	КУ-2	Дауэкс 50×10
0,001	0,86	0,95
0,005	1,92	2,95
0,01	2,22	5,57

коэффициент селективности сохраняет постоянство (в пределах погрешности измерений). При обмене $\text{CuR}_2 + 2\text{K}^+ \rightarrow$ значения K увеличиваются при увеличении концентрации раствора KCl . Это объясняется ростом селективности применяемых катионитов в отношении ионов K^+ (особенно катионита Дауэкс 50×10) при увеличении концентрации раствора KCl .

ЛИТЕРАТУРА

1. Мелешко В. П., Алехина В. А., Палькина Н. С., Тр. Воронежского гос. ун-та, 57, 55 (1959).
2. Sobczyk, L., Przem. chem., 12, 389 (1956).
3. Лаанпере Х. В., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 235, 106 (1969).
4. Плюшев В. Е., Комиссарова Л. Н., Кузнецова Г. П., Тр. Моск. ин-та тонкой хим. технол., 7, 59, (1958).

Поступила: 30.X 1970 г.

IOONIVAHETUSE KINEETIKA JA STAATIKA UURIMINE ELEKTRIJUHTIVUSE MEETODIL

P. Tüür, H. Laanpere

Resümee

Käesolevas töös uuritiioonivahetuse kineetikat ja staatikat elektrijuhtivuse meetodil kationiitidel KU-2 ja Dowex 50×10. Leiti, et elektrolüüdilahuse kontsentratsiooni kasvades muutubioonivahetus kationiitil Dowex 50×10 kiiremaks kui kationiitil KU-2. $\text{CuR}_2 + 2\text{K}^+ \rightarrow$ vahetusel lahuse kontsentratsiooni kasvades kasutatud kationiitide selektiivsus K^+ -ioonide suhtes kasvab.

STUDY OF THE ION EXCHANGE KINETICS AND STATICS BY MEASURING OF ELECTROLYTIC CONDUCTANCE OF SOLUTIONS

P. Tüür, H. Laanpere

Summary

The ion exchange kinetics and statics on the cation exchangers KU-2 and Dowex 50×10 have been investigated by measuring of electrolytic conductance of solutions.

It was established that ion exchange rate at low concentrations of electrolytes (0,001—0,005 N HCl and KCl) is greater on the cation exchanger KU-2. In the solutions of 0,01 N HCl and KCl the ion exchange rate was greater on Dowex 50×10. The ion exchange selectivity to K^+ -ions was found to have been risen if the external solution concentration increased.

О ВЛИЯНИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ НА ПРОЦЕСС ГЛУБОКОЙ ОЧИСТКИ СИЛЬНОКИСЛОТНОГО КАТИОНИТА КУ-2 ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Х. Вахеметс, Л. Суйт, Ф. Шемякин

Кафедра аналитической химии

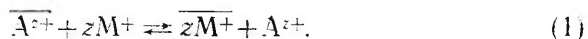
В настоящей статье выведены некоторые общие зависимости, описывающие влияние наложения равновесия образования смеси однотипных комплексов (в условиях, где $[L^{m-}] \neq f[H^+]$) на равновесие обмена ионов при допущении, что другие равновесия не оказывают влияния. Экспериментальные данные, полученные с применением систем, содержащих хлорид-ионы (HCl-H₂O, NaCl-H₂O при pH ~ 5 и *n*-бутанол — HCl-H₂O), интерпретируются в свете этих представлений.

В ходе очистки натривой формы катионита от ионов тяжелых металлов при $(S_0)_A = n \cdot 10^{-2} - n \cdot 10^{-1}\%$ с применением растворов, содержащих различные лиганды, выяснилось, что междуфазное распределение ионов железа (III) и меди (II) определяется не только равновесием простого обмена ионов [1—3].

В пределах настоящей статьи делается попытка оценить влияние образования хлоридных комплексов на результаты, полученные нами ранее [1, 3].

Общие предпосылки

Процесс десорбции ионов A^{z+} из катионита при действии раствора электролита M_mL начинается процессом обмена:



Массопередача при эквивалентном обмене описывается равенствами:

$$(S_M - S_M^0)g = ([A] - [A]^0)v, \quad (2)$$

$$(S_A^c - S_A)g = ([M]^0 - [M])v. \quad (3)$$

Константа равновесия этого процесса определяется:

$$K_{dec}^A = \frac{S_A}{[A]} \left(\frac{[M]}{S_M} \right)^z. \quad (4)$$

Если десорбировавшиеся ионы A^{z+} образуют с содержащимися в растворе анионами L^{m-} смесь одноядерных комплексов:



где $1 \leq i \leq N/m$, то общее содержание ионов A^{z+} в растворе выражается суммой:

$$C_A = \frac{[A]}{z} \sum_{i=0}^{N/m} \beta_i [L]^i. \quad (6)$$

Если другие равновесия не оказывают влияния, то величинам уравнения (4) можно придать следующий вид:

$$[A] = zC_A b_0. \quad (7)$$

где

$$b_0 = \frac{1}{\sum_{i=0}^{N/m} \beta_i [L]^i}, \quad (8)$$

$$[M] = [M]^0 - \frac{C_A}{z} = m[L]^0 - \frac{C_A}{z}, \quad (9)$$

$$S_A = S_A^c - \frac{v}{g} ([M]^0 - [M]) \quad (10)$$

$$S_M = S_M^c - \left(\frac{S_M(S_0)_A}{100} - \frac{zv}{g} C_A \right). \quad (11)$$

Так как $S_M \gg \frac{S_M(S_0)_A}{100}$ (т. е. начальное содержание ионов A^{z+} чрезвычайно мало), а также

$$mv[L]^0 \gg \frac{S_M(S_0)_A g}{100}$$

и

$$m[L]^0 \gg \frac{C_A}{z},$$

то

$$m[L]^0 - \frac{C_A}{z} \approx [M]^0$$

и междуфазное распределение ионов A^{z+} можно описать с достаточной точностью уравнением:

$$\frac{S_A}{zC_A} = K_{дес}^{\lambda} b_0 \left(\frac{S_m}{[M]} \right)^z. \quad (12)$$

Нетрудно показать, что экспериментальная зависимость $\lg \frac{S_A}{zC_A} - \lg \frac{S_m}{[M]}$ может служить основанием для качественной оценки (угловой коэффициент прямой, число точек излома, длина прямолинейной части) и количественной характеристики влияния явления комплексобразования на десорбцию ионов тяжелых металлов в целом.

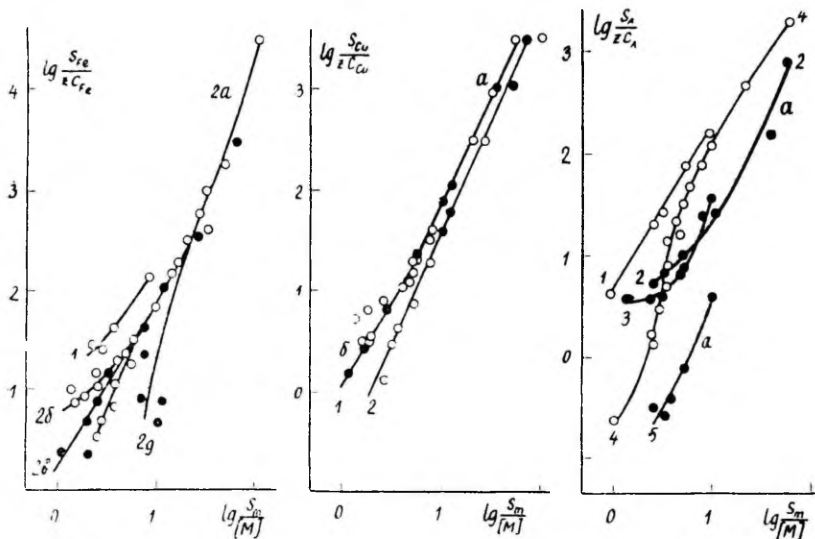


Рис. 1. Зависимость $\lg \frac{S_{Fe}}{zC_{Fe}} - \lg \frac{S_m}{[M]}$ для ионов с $(S_0)_A = (1-8) \cdot 10^{-2}$. 1 — NaCl—H₂O; $(S_0)_A = (1-3) \cdot 10^{-2}$; 2a и 2б — HCl—H₂O; $(S_0)_A = (3-8) \cdot 10^{-2}$, 2в — HCl—H₂O, 2a и 2г — *n*-бутанол-(8%) — HCl—H₂O, 2a и 2д — *n*-бутанол (69—77%) — HCl—H₂O.

Рис. 2. Зависимость $\lg \frac{S_{Cu}}{zC_{Cu}} - \lg \frac{S_m}{[M]}$ для ионов с $(S_0)_A = (1-8) \cdot 10^{-2}$. 1 — NaCl—H₂O (○) и NaCl — H₂O; $(S_0)_A = (1-3) \cdot 10^{-2}$; 2 — *n*-бутанол (8% *n*-бутанола — 69—77% — ●).

Рис. 3. Зависимость $\lg \frac{S_A}{zC_A} - \lg \frac{S_m}{[M]}$ для ионов с $(S_0)_{Fe} = 39,9$ и $(S_0)_{Cu} = 5,61$. ○ — железо(III), ● — медь(II). 1 — NaCl—H₂O, 2 — NaCl—H₂O и *n*-бутанол (69—77%) — HCl—H₂O, 3 — HCl—H₂O и *n*-бутанол (8%) — HCl—H₂O, 4 — HCl—H₂O и *n*-бутанол (8%) — HCl—H₂O, *n*-бутанол (8%) — HCl—H₂O.

Экспериментальные данные, изображенные в виде зависимости $\lg \frac{S_A}{zC_A} - \lg \frac{S_m}{[M]}$ приведены на рис. 1—3. Из этих данных видно, что с применением систем типа $\text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ для вытеснения ионов тяжелых металлов из относительно очищенного катионита, область эквивалентного обмена ($\tan \alpha = z$) наблюдается только при низких концентрациях электролита в растворе ($[\text{Cl}^-] \leq 0,14$ г-экв/л в случае десорбции ионов железа(III) (рис. 1, прямая 2а) и $[\text{Cl}^-] \leq 0,72$ г-экв/л при ионах меди(II) (рис. 2, прямая 1а, рис. 3, прямая 2а)). Графически найденные константы десорбции ионов в этом концентрационном интервале равны $pK_{\text{dec}}^{\text{Fe}} = 3,65$ и $pK_{\text{dec}}^{\text{Cu}} = 1,39$. Процесс образования комплексов ($\tan \alpha > z$) обнаруживается в результатах только в случае очистки катионита при умеренной и относительно высокой исходной насыщенности (рис. 3). У ионов железа(III) это видно ясно при концентрациях $0,92 \leq [\text{HCl}] \leq 1,35$ г-экв/л (прямая 4б). Процесс образования комплексов меди(II) начинается раньше (прямая 3а), несмотря на то, что по абсолютному содержанию они значительно уступают ионам железа(III). Графически найденные величины $p^*K_{\text{dec}}^{\text{Fe}} = 4,3$ и $p^*K_{\text{dec}}^{\text{Cu}} = 2,5$ достаточно хорошо согласуются с величинами, найденными по уравнениям (8) и (12) — соответственно 4,4 и 2,7.

Предварительные расчеты относительно комплексообразования в системе $\text{A}^{z+} - \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ в зависимости от концентраций равновесных растворов, устойчивости комплексов [4—11] при некоторых предположениях (присутствие ионита в растворе не отражается на смещении равновесий взаимного распределения комплексов, все равновесия с ионами обоих тяжелых металлов протекают независимо друг от друга, и найденные в литературе константы устойчивости комплексов применимы и при C_A порядка $10^{-7} - 10^{-2}$ г-экв/л) показали, что в чистоводных растворах хлоридные комплексы железа(III) и меди(II) могут возникнуть уже при $[\text{Cl}^-] \geq 0,1$ г-экв/л. Единственными исключениями являются ионы железа(III) в растворе хлорида натрия ($\text{pH} \sim 5$), образование хлоридных комплексов которых полностью подавлено образованием гидроксиокомплекса типа $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$, где между прочим, имеются условия превращения упомянутого комплекса в малорастворимую гидроокись. Тенденция к гидролизу у ионов меди(II) в то же время практически не проявляется.

Таким образом, результаты, полученные с применением систем $\text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ в ходе очистки катионита КУ-2 от ионов железа(III) и меди(II) в областях $\tan \alpha \geq z$, можно объяснить, основываясь на расчетных данных и выведенных выше закономерностях.

Что касается значения наличия *n*-бутанола в солянокислых растворах, то, опираясь на относительно высокое содержание воды в десорбирующих системах ($\geq 20\%$ по объему) [12—14] и

на исследование Я. И. Гурьяна [15], приходится предположить, что:

$$\lg \frac{(\beta_i)_{\text{сurr}}}{\beta_i} = \frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon_{\text{H}_2\text{O}}}. \quad (13)$$

То есть, расстояние между экспериментальными прямыми зависимости $\lg \frac{S_A}{zC_A} - \lg \frac{S_m}{[M]}$, полученное для систем $\text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$ и *n*-бутанол — $\text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$ при равных концентрациях лиганда в растворе, определяется величиной члена $\lg \frac{b_0}{(b_0)_{\text{сurr}}}$. Расчеты, учитывающие эти соображения, показали, что эти кривые в данных случаях практически совпадают. В интервале содержания *n*-бутанола 8—77% упомянутый член имеет чрезвычайно малое значение — $2 \cdot 10^{-3}$ и $2 \cdot 10^{-2}$ соответственно. Экспериментальные данные согласуются с этими только частично (рис. 3, кривые 3 и 4).

При учете активности основного электролита в растворе мы имели в виду обстоятельства, что малые изменения в концентрациях комплексообразователей оказывают весьма незначительное влияние на его коэффициенты активности, если концентрация комплексообразователей значительно меньше концентрации фоновой соли [16]. Найденное ранее более слабое десорбирующее действие растворов хлорида натрия [1] объяснимо, если учесть меньшую общую активность этого раствора. Затруднения особого рода, выявляющиеся при вытеснении микроколичеств ионов железа(III) (рис. 1, кривые 1 и 2б) по всей вероятности, могут быть обусловлены гидролизом этих ионов в фазе катионита или некоторой гетерогенностью ионита [17]. Предположение, что своеобразие вызваны диффузией ионов, не подтверждается. Своеобразное действие растворов, содержащих *n*-бутанол, также необъяснимо, если исходить лишь из активности лиганда в растворе. Значение органического растворителя определяется его содержанием в растворе и степенью исходной насыщенности ионита, а также характером десорбируемого иона. Можно предположить, что свою роль при этом играет протекающее во время достижения равновесия расслоение регенерирующего раствора и обогащение фазы ионита водным раствором хлорида натрия. (Форма катионита КУ-2-На практически не изменяется в растворах, обогащенных *n*-бутанолом.). Найденная по (4) из экспериментальных данных [1] $K_{\text{дес}}^{\text{Na}} = 1,00 \pm 0,08$ в водных растворах кислоты. Имея в виду это и наложение экстракционных равновесий хлоридных комплексов железа(III) [18], объясняется качественно различное поведение изученных ионов в системах, обогащенных *n*-бутанолом.

Величины ионных отношений $h_A = \frac{z[Cl]}{S_{Ag}}$ говорят в пользу того, что в областях $\tan \alpha < z$ ($S_{Fe} \leq n \cdot 10^{-3}$ мг-экв/г и $S_{Cu} \leq n \cdot 10^{-4}$ мг-экв/г) вытеснение ионов связано с затруднениями особого рода.

Результатами, полученными для зависимости глубины очистки ионита от исходной насыщенности его, косвенно подчеркивается значение повторения циклов десорбции. Но при этом следует отметить невозможность уменьшения остаточной концентрации ионов железа (III) и меди (II) ниже предела $n \cdot 10^{-4}$ мг-экв/г, если в качестве лигандов избраны ионы хлорида.

Обозначения

- [A], [M] — равновесные концентрации ионов A^{z+} и M^{z+} в растворе (г-экв/л).
 [A]^o, [M]^o — аналитические концентрации ионов A^{z+} и M^{z+} в растворе (г-экв/л).
 S_A, S_M — равновесные концентрации ионов A^{z+} и M^{z+} в фазе катионита (мг-экв/г).
 S_A^o, S_M^o — исходные концентрации ионов A^{z+} и M^{z+} в фазе ионита (мг-экв/л).
 $(S_o)_A$ — исходная насыщенность ионита ионами A^{z+} (% от полной обменной емкости).
 C_A, C_L — аналитические концентрации ионов A^{z+} и L^{m-} в растворе (моль/л).
 S_m — полная обменная емкость ионита (мг-экв/г).
 [L], [L] — исходные и равновесные концентрации лиганда в растворе (моль/л).
 K_{dec}^A — стехиометрическая константа десорбции иона A^{z+} .
 $^* K_{dec}^A$ — константа десорбции иона A^{z+} при комплексообразовании в растворе.
 $\beta_i, (\beta_i)_{бут}$ — полные стехиометрические константы образования комплекса $[AL_i]^{z-m_i}$ в водном и *n*-бутанольном растворах.
 $b_o, (b_o)_{бут}$ — доли гидратированных комплексобразователей в смеси одногипных комплексов в водном растворе и водно-бутанольной смеси.
 g — навеска катионита (г).
 v — объем раствора (мл).
 N — максимальное число лигандов в координационно насыщенных комплексах.
 $\epsilon, \epsilon_{H_2O}$ — диэлектрические проницаемости смеси сольвентов и чистой воды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вахеметс Х., Шемякин Ф., Суйт Л., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 219, 131 (1968).
2. Вахеметс Х., Суйт Л., Шемякин Ф., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 219, 142 (1968).
3. Вахеметс Х., Суйт Л., Шемякин Ф., Изв. АН ЭССР, 18, Химия-геология, 9 (1969).
4. Coll, H., Naumann, V., West, P. W., J. Am. Chem. Soc., 81, 1284 (1959).

5. Gamlen, G. A., Jordan, D. O., J. Chem. Soc., 1435 (1953).
6. Bjerrum, J., Kgl. Danske Videnskab. Selskab, Mat-fys. Medd., 43 (1946).
7. Connel, H. M., Davidson, N., J. Am. Chem. Soc., 72, 3164 (1950).
8. Антипова-Каратаева И. И., Золотов Ю. А., Серякова И. В., Ж. неорг. химии, 9, 1712 (1964).
9. Справочник химика, III. Изд. «Химия», М.-Л., 1964, стр. 541 и 581.
10. Sillen, L. G., Martell, A. E., Stability Constant of Metal Ion Complexes. Special Publication Nr. 17, London, The Chem. Soc., 1964.
11. Morris, D. F. C., Short, E. L., J. Chem. Soc., 2672 (1962).
12. Вайсберг А., Проскауер Э., Риддик Дж., Гупс Э., Органические растворители. Изд. ИЛ. М., 1958, стр. 96.
13. Измайлов Н. А., Электрохимия растворов. Изд. «Химия», М., 1966, стр. 348.
14. Бейтс Р., Определение рН. Изд. «Химия», Л., 1968, стр. 193.
15. Турьян Я. И., Ж. неорг. химии, 4, 813 (1959).
16. Россотти Ф., Россотти Х., Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах. Изд. «Мир», М., 1965, стр. 43.
17. Gronaеus, S., Acta chem. scandin., 7, 469 (1953).
18. Усанович М. И., Албанова Е. Х., Изв. АН Каз. ССР, Сер. хим. 26 (1968).

Поступила: 27/X 1970.

KOMPLEKSIMOODUSTAMISE MÖJUST TUGEVA- HAPPELISE KATIONIIDI KU-2 SÜGAVPUHASTUS- PROTSESSILE RASKEMETALLIDE IOONIDEST

H. Vahemets, L. Suit, F. Semjakin

Resümee

Arvestades kompleksimoodustumistasakaalude liitumist iooni-vahetustasakaaluga, selgitatakse tulemusi, mis saadi raud(III) ja vask(II) ionide desorptsioonil nende $n \cdot 10^{-2} - n \cdot 10^{-1}\%$ algsisaldusega naatriumvormis kationiidist KU-2 kloriidsüsteemide kasutamisel (NaCl—H₂O, HCl—H₂O, *n*-butanool — HCl—H₂O).

INFLUENCE OF COMPLEX FORMATION TO THE PROCESS OF DEEP PURIFICATION OF A STRONG ACID CATION EXCHANGER KU-2 FROM THE IONS OF HEAVY METALS

H. Vahemets, L. Suit, F. Shemyakin

Summary

The influence of complex formation in solution on the equilibrium of ion exchange is discussed on the basis of the results obtained by using the systems containing chloride ions for the desorption of iron(III) and copper(II) (at relatively low degree of saturation) from a strong acid cation exchanger KU-2.

К ВОЗМОЖНОСТЯМ ОЧИСТКИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ХЛОРИДА НАТРИЯ ОТ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА(III) И МЕДИ(II) МЕТОДОМ РАВНОВЕСНОГО ПРОТИВОТОЧНОГО ИОННОГО ОБМЕНА

Х. Вахеметс, Л. Суйт, Э. Аварсоо, Ф. Шемякин

Кафедра аналитической химии

Изучена сорбируемость ионов железа(III) и меди(II) из растворов хлорида натрия (при 10^{-4} — $10^{-3}\%$ -ном содержании их в исходной сухой соли) на катионите КУ-2 в зависимости от концентраций основного электролита и кислоты в равновесном растворе. На основе полученных данных обсуждаются возможность и условия очистки раствора хлорида натрия с применением противотока фаз, осуществляемого методом противотока сосудов.

Поглощение какого-либо иона из их смеси сильнокислотным катионитом является сложной функцией свойств всех присутствующих в растворе ионов, а также их общей концентрации и состава фаз системы. С разбавлением растворов, как известно, равновесие ионного обмена смещается в направлении поглощения ионов с большей величиной заряда [1—4]. Поэтому при очистке растворов электролитов общий солевой фон обычно противодействует поглощению ионов примесей. Отмеченное затруднение выявляется ярко в случаях, если сам анион электролита склонен к образованию комплексов с ионами примесей [5—8].

Целью настоящей работы являлось выяснение благоприятных условий сорбции ионов железа(III) и меди(II) из растворов хлорида натрия, чтобы на основе полученных данных обсудить возможность и условия применения противотока фаз в виде варианта, теоретически обоснованного в работах [9—13]. При выборе хлорида натрия в качестве очищаемой соли мы имели в виду трудности, возникающие при использовании общеизвестных химических методов очистки [14]. Правда, в доступной нам литературе имеются некоторые работы, посвященные специальным вопросам очистки растворов хлорида натрия с применением

ионного обмена [15—16], но в этих работах не ставилась задача глубокой очистки электролитов.

Экспериментальная часть

Ход очистки катионита КУ-2 (фракция с диаметром 0,25—0,50 мм) для опытов сорбции описан ранее [17]. Степень очистки подготовленного катионита определялась анализом золы, полученной из определенной навески очищенного катионита медленным озолением при температуре 400—500 °С в кварцевых сосудах. Было найдено, что суммарное содержание ионов тяжелых металлов [18] составляло $(9 \pm 3) \cdot 10^{-5}$ мг-экв/г, содержание железа и меди [17] — соответственно $(1,0 \pm 0,8) \cdot 10^{-4}\%$ и $(3,1 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}\%$ на абсолютно сухой катионит (число параллельных определений 2—4, $\alpha=0,80$) [19]. Результаты качественного спектрального анализа [20] указывали на присутствие в золе натрия, кремния, алюминия, магния, кальция, марганца, железа, меди, титана и ванадия.

Исходные и равновесные концентрации хлорида натрия в растворе (при $\text{pH} \sim 5$) определялись аргентометрическим титрованием по методу Мора. Равновесное содержание соли в системе $\text{NaCl}-\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$ рассчитывалось по разности общей концентрации хлорид-ионов и водородных ионов в растворе. Сорбция ионов железа (III) и меди (II) изучалась в статических условиях. Равновесные концентрации этих ионов в фазах системы определялись по методам, примененным нами ранее [17].

Исходный 2N раствор хлорида натрия был приготовлен из соли особой чистоты, необходимая концентрация ионов железа (III) и меди (II) в котором создавалась прибавлением стандартных растворов соответствующих хлоридов. Примененные более низкие концентрации очищаемой соли были получены разбавлением исходного раствора водой, чем обеспечивалось практическое постоянство соотношения примесей и исходного электролита в растворе в опытах всей серии. Ионит применялся в воздушносухом виде. Объем раствора был 100 мл. Полученные результаты со статистической обработкой их согласно [19] приведены в таблице. Величины констант селективности ионов тяжелых металлов (в общем виде ионов A^{z+}) рассчитывались согласно выражению:

$$K_A = \frac{S_{\text{Na}}^z [A]}{S_A [\text{Na}]^z}, \quad (1)$$

где обозначения такие же, как в статье [21].

При выборе концентрации соли учитывались данные, приведенные в таблице. Расчеты показывают, что гидролиз обоих ионов

Зависимость процента сорбции ионов железа(III) и меди(II) от концентрации хлорида натрия в растворе при pH ~ 5

Исходное содержание примесей (на сухую соль)		Исходная концентрация хлорида натрия, г-экв/л	Навеска катионита (абс. сух.), г	Процент сорбции		Число опред.	pK _A по уравн. (1)	
железо(III) %	медь(II) %			железо	медь		pK _{Fe}	pK _{Cu}
2,5 · 10 ⁻⁴	1,3 · 10 ⁻⁴	2,0052	0,37 ± 0,04	15 ± 3	0	6	0,80	
		1,5039	0,35 ± 0,04	23 ± 3	10 ± 3	6	0,52	0,54
		1,0026	0,4 ± 0,2	40 ± 12	33 ± 20	8	0,30	0,74
1,19 · 10 ⁻³	6,04 · 10 ⁻⁴	0,5013	0,4 ± 0,1	61 ± 3	46 ± 1	7	-0,25	0,42
		2,0096	1,1 ± 0,9	10 ± 9	0	6	-0,03	
		1,5185	1,1 ± 0,5	11 ± 6	10 ± 10	8	-0,33	0,08
		1,0152	1,1 ± 0,4	22 ± 9	29 ± 11	4	-0,67	0,27
		0,5102	1,3 ± 0,3	46 ± 6	54 ± 10	9	-1,05	0,06

должен наблюдаться уже в умеренно щелочной среде, поэтому основное внимание было обращено на изучение подкисленных растворов. Результаты, изображенные на рис. 1, получены в статических условиях после однократного достижения равновесия с применением 5 мл влажного (или 2,72 г абсолютно сухого) катионита в 0,66 N растворе хлорида натрия, содержащего 368 мкг железа (III) и 426 мкг меди (II) на 100 мл исходного раствора.

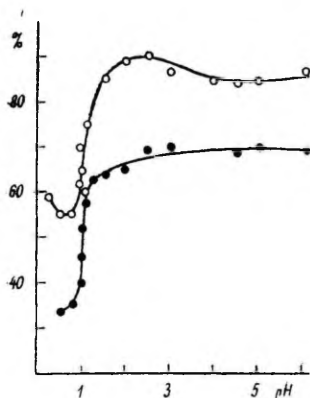


Рис. 1. Зависимость процента сорбции ионов железа(III) (○) и меди(II) (●) от рН равновесного раствора 0,66 N хлорида натрия.

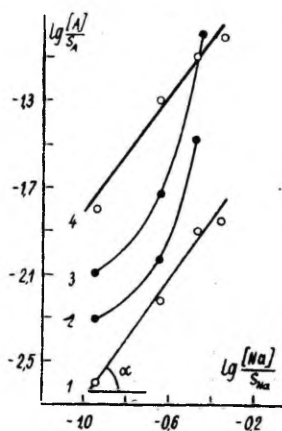
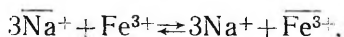


Рис. 2. Зависимость $\lg \frac{[A]}{S_A} - \lg \frac{[Na]}{S_{Na}}$ от процентного содержания примесей на исходную сухую соль. 1 и 2 — $2,5 \cdot 10^{-4}\%$ Fe(III) (○) и $1,3 \cdot 10^{-4}\%$ Cu(II) (●), 3 и 4 — $1,19 \cdot 10^{-3}\%$ Fe(III) (○) и $6,04 \cdot 10^{-4}\%$ Cu(II) (●).

На основе полученных данных можно отметить, что ионы железа(III) являются не только легче сорбируемыми ионами при данных условиях вообще, но и область концентраций хлорида натрия, в которой сорбция ионов достаточно велика, несколько шире для них как в близких к нейтральным, так и в кислых растворах. При этом можно наблюдать существенное различие в поведении изученных примесей. Основываясь на расчетных данных [21], можно причинами отмеченного своеобразия считать различия в процессе образования комплексов с гидроксильными и хлоридными ионами, налагающихся на равновесие сорбции ионов. Подтверждением этого служат данные графического изображения зависимости (1) в логарифмических координатах:

$$\lg \frac{[A]}{S_A} = \lg K_A + z \lg \frac{[Na]}{S_{Na}} \quad (2)$$

приведенные на рис. 2. Как видно, величина константы сорбции ионов железа (III), найденная по прямым 1 и 4, хотя и определяется содержанием примесей в растворе, является практически независимой от содержания хлорида натрия в растворе, во всяком случае до $2N$ концентрации. Графически найденная величина pK_{Fe} (соответственно 3,06 и 2,21) не согласуется с величинами, рассчитанными исходя из предположения обмена типа



представленными в таблице. Кроме этого, и $\tan \alpha \approx 1$. Следовательно, ионы железа (III) в изученном интервале концентраций соли сорбируются в виде одновалентных катионов типа $[Fe(OH)_2]^+$. Соответствие результатов рис. 2 с расчетными данными наблюдается также в случае сорбции ионов меди (II) (кривые 2 и 3).

Что касается значения присутствия кислоты в очищаемом растворе соли, то при $pH > 2$ это мало сказывается на результатах (рис. 1). Более кислые растворы являются нецелесообразными для очистки раствора соли. Величина константы равновесия обмена ионов натрия на водород [21] указывает на возможность непосредственного участия ионов водорода в процессе обмена при этих условиях. Качественно различное поведение изученных ионов в растворах при $pH < 0,8$ объяснимо с точки зрения превращения типа: $[Fe(OH)_2]^+ \xrightarrow[Cl^-]{H^+} [FeCl_i]^{3-i}$, связанного

с образованием менее устойчивых комплексов [21]. На основе всех этих соображений сильнокислотная область растворов более подробно не изучалась, тем более, что аномальная сорбция ионов железа (III) вряд ли мыслима при $[H^+] > 5$ г-экв/л [22—23].

Выбор оптимальной концентрации раствора хлорида натрия ($pH \sim 5$), необходимой для осуществления очистки раствора соли методом равновесного противоточного ионного обмена проводился по закономерностям, выведенным ранее [9—13], но с учетом образования комплексов в растворе.

Величина критерия

$$\frac{S_{Na}}{[Na]} \frac{g}{v} : K_A, \quad (3)$$

рассчитанная для изученных условий, указывает на принципиальную возможность осуществления сколь угодно глубокой очистки раствора хлорида натрия, если применять глубоко очищенный катионит. Однако следует отметить, что с достижением

определенной остаточной концентрации примесей в растворе могут возникнуть качественно новые обстоятельства и закономерности, противодействующие осуществлению теоретической возможности [24].

Так как при точной количественной характеристике зависимость $K_A = f([Cl])$ оказалась значительно более сложной функцией именно для слабее поглощающегося иона, то необходимая для очистки ориентировочная концентрация электролита выбрались на основе данных сорбции ионов железа (III). Учитывая конкретные условия проведения процесса очистки раствора электролита ($\sum_A C_A^0 \ll S_m$ и $\sum_A C_A^0 \ll \sum C$) в уравнение

$$\lg K_A = -\frac{1}{n} \lg \eta_A + v_A \lg x + \lg \frac{g}{v}, \quad (4)$$

можно вести упрощение

$$x = \frac{S_m - \frac{v}{g} \sum_A C_A^0}{\sum C - \sum C_A^0} \approx \frac{S_m}{\sum C},$$

где η_A — кратность очистки, n — число ячеек в цикле сорбции ионов, S_m — полная обменная емкость катионита (мг-экв/г), g — навеска ионита (г), $\sum C_A^0$ — суммарная исходная концентрация всех примесей (г-экв/л), v_A — относительный заряд сорбируемой примеси, $\sum C$ — общая концентрация электролита (г-экв/л).

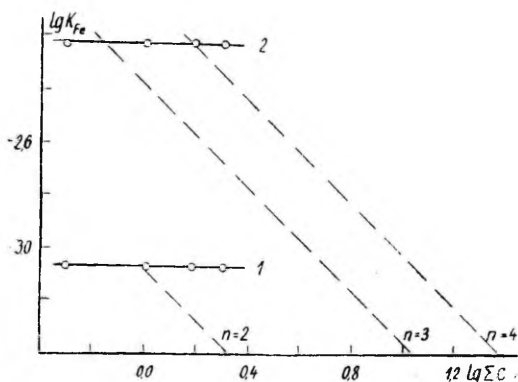


Рис. 3. Выбор оптимальной концентрации раствора хлорида натрия (рН ~ 5) в зависимости от исходного содержания примесей в сухой соли и числа ячеек в рабочем цикле для сорбции ионов железа (III) ($\eta_{Fe} = 10^4$, $g = 2$ г, $v = 100$ мл).

1 — как для кривых 1 и 2 на рис. 2, 2 — как для кривых 3 и 4 на рис. 2.

Зависимость $\lg K_A - \lg \sum C$, изображенная на рис. 3 (кривые 1 и 2), составлена на основе данных рис. 2. При расчете прямой (4) для условий $\eta_{\text{Fe}} = 10^4$ и $\nu_{\text{Fe}} = 1$ (рис. 2) величины n , g и v выбрались такими, чтобы при найденных концентрациях оказалось возможным и одновременное поглощение ионов меди(II). Как видно из рис. 3, желаемая очистка 0,9 N раствора соли от ионов железа(III) является вполне осуществимой уже с применением 2—4 ячеек. Принципиальная возможность одновременной сорбции ионов меди(II) при $n \geq 3$ выяснена в результате расчетов, проведенных по данным рис. 2. (кривые 2 и 3). Необходимые для этого величины $\lg K_{\text{Cu}}$ были найдены графически по касательной упомянутых кривых.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванов А. Н., Гапон Е. Н., Ж. физ. химии, **15**, 639 (1941).
2. Subra Rao, H. D., David, M. M., Am. Inst. Chem. Eng. J., **3**, 187 (1957).
3. Wiklander, L., Ann. Roy. Agr. Coll. Sweden, **14**, 1 (1946).
4. Wiklander, L., Svensk Kem. Tidskr., **57**, 54 (1945).
5. Гельферих Ф., Иониты. Изд. ИЛ, М., 1962, стр. 198.
6. Mulay, L. N., Selwood, P. W., J. Am. Chem. Soc., **76**, 6207 (1954).
7. Milburn, R. M., Vosburgh, W. C., J. Am. Chem. Soc., **77**, 1352 (1955).
8. Verecki-Biedermann, C., Arkiv kemi, **9**, 175 (1956).
9. Суйт Л., Шемякин Ф., Исследования в области ионообменной, распределительной и осадочной хроматографии. Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 55.
10. Суйт Л., Хроматография, ее теория и применение. Изд. АН СССР, М., 1960, стр. 38.
11. Суйт Л., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 95, 126 (1960).
12. Суйт Л., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 127, 51 (1962).
13. Суйт Л., Диссертация, Тарту, 1964.
14. Rexer, H., Reinstoffprobleme, Bd. I, Akademie — Verlag, Berlin, 1966.
15. Салдадзе К. М., Шейнина Е. А., Хроматография, ее теория и применение. Изд. АН СССР, М., 1960, стр. 33.
16. Шейнина Е. А., Салдадзе К. М., Ионообменные сорбенты в промышленности. Изд. АН СССР, М., 1963, стр. 153.
17. Вахеметс Х., Шемякин Ф., Суйт Л., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 219, 131 (1968).
18. Бланк Е., Сизенко И., Булгакова А., Ж. аналит. химии, **18**, 1046 (1963).
19. Адамович Л., Рациональные приемы составления аналитических прописей. Изд. Харьковского гос. ун-та, 1966, стр. 54.
20. Вахеметс Х., Суйт Л., Шемякин Ф., Изв. АН ЭССР, **18**, Химия-геология, **9** (1969).
21. Вахеметс Х., Суйт Л., Шемякин Ф. (в настоящем выпуске).
22. Klaus, K., Michelson, D., Nelson, F., J. Am. Chem. Soc., **81**, 3204 (1959).
23. Titze, H., Samuelson, O., Acta chem. scandinav., **16**, 678 (1962).
24. Степин Б., Горштейн И., Блюм Г., Курдюмов Г., Оглоблина Г., Методы получения особо чистых неорганических веществ. Изд. «Химия», М., 1969, стр. 30.

Поступила: 5/XI 1970 г.

NAATRIUMKLORIIDI VESILAHUSE PUHASTATAVUSEST RAUD(III) JA VASK(II) IOONIDEST TASAKAALULISE VASTUVOOLULISE IOONIVAHETUSE MEETODIL

H. Vahemets, L. Suit, E. Avarsoo, F. Semjakin

Resümee

Käesolevas töös uuriti naatriumkloriidi vesilahuse puhastatavust raud(III) ja vask(II)ioonidest (nende $n \cdot 10^{-4}$ – $n \cdot 10^{-3}\%$ algsisalduse korral lähtesoolas) kationiidil KU-2 sõltuvana põhielektrolüüdi vesilahuse kontsentratsioonist ja lahuse happesusest. Saadud tulemuste alusel iseloomustatakse puhastusprotsessi teostatavust faaside vastuvoolu tingimustes.

POSSIBILITY OF PURIFICATION OF SODIUM CHLORIDE WATER SOLUTIONS FROM THE IONS OF IRON(III) AND COPPER(II) BY THE USE OF A COUNTER-CURRENT ION EXCHANGE METHOD

H. Vahemets, L. Suit, E. Avarsoo, F. Shemyakin

Summary

A study of sorbability of some ions of heavy metals depending on salt concentrations and acidity of sodium chloride solutions has been undertaken for choosing the optimum conditions for purification of salt solution by the use of a counter-current ion exchange method.

К ВОЗМОЖНОСТЯМ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА (III) В РАСТВОРЕ ХЛОРИДА НАТРИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ ОРТО- И БАТОФЕНАНТРОЛИНОВ

Х. Вахеметс, Э. Аварсоо

Кафедра аналитической химии

Изучена применимость орто- и батофенантролинов для экстракционно-фотометрического определения микросодержаний ионов железа (III) в растворе очищенного хлорида натрия и выбраны метод и условия определения.

Относительно малая интенсивность окраски комплексов $[\text{Fe}(\text{Phen})_3]^{2+}$ ($\epsilon = 11000$ при $\lambda = 505$ мк [1—3]), образующихся при взаимодействии ионов железа (III) с ортофенантролином (Phen), а также не всегда легко осуществимое экстрагирование их в виде ионных ассоциатов [4—12] затрудняют определение низких концентраций ионов железа (III) в растворе. Хотя батофенантролиновые комплексы железа $[\text{Fe}(\text{BF})_3]^{2+}$ значительно более сильно окрашены и гораздо легче поддаются экстрагированию, чем пердыдушие [13], причиной относительно скромного применения их является достаточно высокая стоимость реагента.

Цель настоящей работы — выбор подходящего метода и условий проведения экстракционно-фотометрического определения микросодержаний ионов железа (III) в растворе хлорида натрия, чтобы на основе этого оценить достигнутую степень чистоты раствора упомянутой соли.

Экспериментальная часть

Экстрагируемость окрашенного комплекса $[\text{Fe}(\text{Phen})_3]^{2+}$ [2] из раствора лиганда (объем раствора 50 мл) изучалась после трехкратного взбалтывания в течение 2 минут. Фаза органического растворителя, полученная после расслоения фаз, фильтровалась через сухую отмытую от ионов железа фильтровальную бумагу

в мерную колбу объемом 25 мл и заполнялась до метки. Определения с применением батофенантролина проводились по методике [13]. Оптические плотности растворов измерялись на фотоэлектрическом колориметре ФЭК-56 (кюветки 50 мм; $\lambda = 490$ мкм). Вода и органические растворители были очищены [14—15]. Последние из них сохранялись под слоем порошкообразного очищенного активированного угля. Растворы остальных реагентов были очищены от ионов железа (III) экстрагированием по описанной методике. Результат слепого опыта учитывался только в серии опытов, где лигандами служили органические анионы. При количествах железа (III) ниже 10 мкг применялась полиэтиленовая делительная воронка, снабженная краном, изготовленным из фторопласта.

В качестве лигандов для образования $\text{Fe}(\text{Phen})_3\text{L}_2$ были выбраны ионы роданида, перхлората, иодида, а также некоторые кислотно-основные индикаторы (тропеолин 00, крезоловый красный, конго красный, ализарин S, бромфеноловый синий, β -динитрофенол, метиловый фиолетовый, малахитовый зеленый). Влияние их на экстрагируемость 10—14 мкг железа (III) изучалось в интервале концентраций лиганда 0,1—2,0 моль/л. В качестве органических растворителей применялись изоамиловый спирт, хлороформ, 1,2-дихлорэтан, нитробензол и 1 : 1 смесь изоамилового спирта с хлороформом.

Оказалось, что выбранные органические соединения не способствуют экстрагированию ионов железа (III). Наиболее быстро и полно экстрагируется ионный ассоциат типа $\text{Fe}(\text{Phen})_3(\text{ClO}_4)_2$. Воспроизводимые результаты с применением ионов роданида и иодида можно было получить с применением свежеприготовленных растворов. Влияние сольвентов определяется последовательностью: нитробензол > 1,2-дихлорэтан > хлороформ > смесь изоамилового спирта и хлороформа (1 : 1). Хотя наиболее благоприятной системой оказалась система ClO_4^- — нитробензол, имея в виду возможности проведения определений в наших условиях, пришлось ограничиться системой ClO_4^- — 1,2-дихлорэтан. Предварительные опыты для выяснения значения равновесной концентрации перхлората в экстрагируемом растворе показали, что изменение концентрации лиганда в интервале 0,01—2,2 г-ионов/л совсем не отразилось на степени извлечения ионов железа (III). Все дальнейшие определения с применением орто-фенантролина проводились при $[\text{ClO}_4^-] = 0,06$ г-ионов/л.

Сравнение результатов фотометрического и экстракционно-фотометрического вариантов определения железа (III) со статистической обработкой их [16] приведено в табл. 1. Чувствительность определений, характеризуемая величиной соотношения $\frac{\Delta D}{\Delta C}$, при изученных условиях прежде всего определяется интен-

Характеристика фотометрических методов определения железа (III)
с применением фенантролинов

Метод и условия определения		Результаты определения					
система	ход определения	объем водной фазы	$\Delta C_{Fe}, \text{мкг}$	ΔD при $\alpha = 0,95$	Число параллельных определений	Область закона Бера, до мкг	Мало пригодн. обл., мкг
		объем растворителя					
Phen — H ₂ O	[2]	$\frac{100}{-}$	14	$0,126 \pm 0,093$	6	140	<11
			47	$0,411 \pm 0,061$	6		
			94	$0,826 \pm 0,049$	4		
Phen — ClO ₄ ⁻ — —1,2-дихлорэтан	[эта статья]	$\frac{50}{25}$	2,8	0,103	2	40	<3
			4,7	$0,174 \pm 0,086$	10		
			9,3	$0,321 \pm 0,072$	10		
			14,0	0,511	2		
BF — ClO ₄ ⁻ — —CHCl ₃	[4]	$\frac{50}{25}$	4,7	$0,291 \pm 0,075$	6	14 (более высок сод. не исслед.).	
			9,3	$0,581 \pm 0,071$	4		
			14,0	$0,842 \pm 0,042$	4		

сивностью окраски комплекса. Кроме этого, как можно убедиться, образование ионного ассоциата само собой практически не изменяет интенсивность окраски ортофенантролинового комплекса. Наличие хлорида натрия в экстрагируемом растворе не сказывается на результатах (табл. 2). Аналогичные результаты были получены и с применением системы $\text{BF}-\text{NaCl}-\text{ClO}_4-\text{CHCl}_3$.

Таблица 2

Зависимость процента экстракции $\text{Fe}(\text{Phen})_3(\text{ClO}_4)_2$ от содержания ионов железа (III) и хлорида натрия в растворе ($v=50$ мл) с применением 1,2-дихлорэтана

Исходные условия		Средний процент экстракции при $\alpha=0,80$	Число параллельных определений
Прибавл. железо (III), мкг	Концентрация хлорида натрия, моль/л		
14	0,3	89 ± 2	2
	0,9	88 ± 1	2
	1,3	91 ± 2	2
	2,0	92 ± 2	2
19	2,0	105 ± 4	4
	9,3	117 ± 13	2
	9,3	97 ± 5	3
	6,5	115 ± 4	4
	4,7	97 ± 2	4
	2,8	98 ± 6	2

Таблица 3

Зависимость процента экстрагирования ионов железа (III) от условий проведения и метода экстрагирования в растворе хлорида натрия ($v=900$ мл)

Метод определения	Концентрация хлорида натрия, моль/л	Прибавл. железо (III), мкг	Найдено железа (III), мкг при $\alpha=0,95$	Число определений	Средний % экстраг.
Phen-- ClO_4^- —ди- хлорэтан	2,0	2,8	$2,2 \pm 0,1$	8	79
		4,7	$4,7 \pm 0,2$	8	100
BF— ClO_4^- — — CHCl_3	1,4	2,8	$3,0 \pm 0,5$	4	107
		1,9	$1,7 \pm 0,2$	4	90
		0,9	$0,8 \pm 0,2$	4	89
		0,7	$0,8 \pm 0,2$	4	114
		0,6	$0,8 \pm 0,2$	4	133
		2,0	0,5	$0,5 \pm 0,1$	10

Исходя из данных таблицы 2, изучение возможностей экстракционного концентрирования железа (III) проводилось при достаточно высоких концентрациях хлорида натрия в растворе. Объем водной фазы был 900 мл. Равновесные концентрации всех примененных реагентов сохранялись такими же, как в предыдущих сериях. Объем органического растворителя был 25 мл (табл. 3). Область более высоких концентраций основного электролита не представляла интереса, так как процесс очистки раствора хлорида натрия будет осуществляться с применением ионообменного метода [17].

Как можно видеть, при определении нескольких микрограмм или меньших количеств ионов железа (III) в литре раствора самой подходящей системой является система $\text{BF}_4^- - \text{ClO}_4^- - \text{CHCl}_3$.

Расчеты, проведенные на базе констант диссоциации ортофенантролина и всех возможных комплексов железа (II) $[\text{Fe}(\text{Phen})_i]^{2+}$ ($1 \leq i \leq 3$) [1—3] подтверждают возможность количественного образования только координационно насыщенного комплекса. Последний, как известно, имеет наибольшую интенсивность окраски [3]. Кроме этого, конкурирующее образование комплексов с участием хлоридных и гидроксильных ионов [18] в присутствии ортофенантролина полностью подавлено в изученных условиях экстрагирования. Поэтому различия в действии рассмотренных фенантролинов при экстракционно-фотометрических определениях следовых количеств ионов железа (III) обусловлены различиями не только в интенсивности окраски комплексов [7—3, 13], а прежде всего различиями в устойчивости ионных ассоциатов и в междофазном распределении их.

На основе полученных данных можно отметить, что если определение железа (III) проводится при 10^{-7} — 10^{-6} %-ном содержании его в сухой соли, то подходящим методом является только батофенантролиновый, при более высоких исходных содержаниях ионов железа (III) можно упомянутый метод заменить экстракционно-фотометрическим вариантом ортофенантролинного метода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hummel, F. C., Willard, H. H., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., **10**, 13 (1938).
2. Fortune, W. C., Mellon, M. G., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., **10**, 60 (1938).
3. Koltoff, I. M., Lee, T. S., Leussing, D. L., J. Am. Chem. Soc., **70**, 2348, 3596 (1948).
4. Margerum, D. W., Banks, Ch., Analyt. Chem., **26**, 200 (1954).
5. Powell, R., Taylor, C. G., Chem. and Ind., (London), 726 (1954).
6. Schilt, A., Smith, G., Analyt. Chim. Acta, **15**, 567 (1956).
7. Панталер Р. П., Методы анализа веществ особой чистоты и монокристаллов. Изд. «ВНИИ монокристаллов, сцинтилляционных материалов и особо чистых веществ», Харьков, 1952, стр. 83.

8. Rexer, H., Reinstoffe in Wissenschaft und Technik. Akamie-Verlag. Berlin, 1963.
9. Knizek, M., Provazik, J., Analyst-Chemist, **54**, 6 (1965).
10. Paul, J., Microchim. Acta, **1075** (1966).
11. Stefens, B. G., Suddeth, H. A., Analyt. Chem., **39**, 1478 (1967).
12. Knizek, M., Musilova, M., Talanta, **15**, 479 (1968).
13. Gahler, R. A., Hamner, R. M., Schubert, R. C., Analyt. Chem., **33**, 1937 (1961).
14. Вахеметс Х., Суйт Л., Шемякин Ф., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 265, 79 (1970).
15. Вайсберг А., Проскауер Э., Риддик Дж., Тупс Э., Органические растворители. Изд. ИЛ, М., 1958.
16. Адамович Л., Рациональные приемы составления аналитических прописей. Изд. Харьковск. ун-та, Харьков, 1966, стр. 54.
17. Вахеметс Х., Суйт Л., Аварсоо Э., Шемякин Ф. (в настоящем выпуске).
18. Sillen, L. G., Martell, A. E., Stability constant of Metal Ion complexes. Special Publication Nr. 17. London, The Chemical Soc., 1961.

Поступила: 10/XI 1970 г.

RAUD(III) IOONIDE MIKROKOGUSTE MÄÄRAMISE VÕIMALUSTEST NAATRIUMKLORIIDI VESILAHUSEST ORTO- JA BATOFENANTROLIINI KASUTAMISEL

H. Vahemets, E. Avarsoo

Resümee

Võrreldi orto- ja batofenantroliini kasutatavust raud(III) mikrosalduste ekstraktsioon-fotomeetrisel määramisel naatriumkloriidi vesilahusest ja valiti sobiv süsteem määramiseks.

POSSIBILITY OF DETERMINATION OF MICRO-AMOUNTS OF IRON(III) IN SODIUM CHLORIDE SOLUTION BY THE USE OF ORTO- AND BATHOFENANTROLINES

H. Vahemets, E. Avarsoo

Summary

A comparison of possibilities of simultaneous concentration and determination of micro-amounts of iron(III) in purified sodium chloride solutions by the use of orto- and bathofenantrolines has been made and the most suitable system has been selected.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВИНЦА НА ОСНОВЕ КРИСТАЛЛОФОСФОРА

И. Кильк, М.-Л. Аллсалу

Кафедра аналитической химии

Предложен метод для количественного определения микроколичеств ($10^{-6} \div 10^{-4}$ г) свинца на основе кристаллофосфора. Кристаллофосфор получается при действии уксуснокислого раствора свинца на окись кальция с последующим высушиванием шихты при 105°C . Относительная ошибка определения 15%.

Приводятся люминесцентные свойства активированного свинцом гидроокиси кальция, а также сравнение спектральных характеристик гидроокиси кальция, активированного рядом изоэлектронных ионов: Tl^+ , Pb^{2+} , Bi^{3+} .

Для определения ультрамалых количеств примесей в высокочистых веществах все большее признание приобретает люминесцентный метод, использующий свечение кристаллофосфоров. Для качественного открытия свинца на основе кристаллофосфоров самыми чувствительными являются реакции, основанные на образовании кристаллофосфора CaO-Pb [1—4]. По литературным данным спектры возбуждения и излучения CaO-Pb , приготовленного высокотемпературной обработкой, изменяются с изменением условий синтеза и содержания свинца [4, 5]. Данные о спектральных свойствах фосфоров, полученных без прокаливания шихты, отсутствуют.

В данной работе изучаются возможности определения свинца с помощью окиси кальция без прокаливания шихты, а также спектральные свойства кристаллофосфоров, полученных в условиях определения.

Экспериментальная часть

Исходными реактивами при синтезе кристаллофосфоров служили: а) CaO (ос. ч.), прокаленная при 1000°C в течение часа. б) Стандартный раствор свинца $0,2 \text{ мг}/0,015 \text{ мл}$ в разбавленной

уксусной кислоте (1:4), приготовленный из $Pb(NO_3)_2$ (ч. д. а.). Растворы с меньшим содержанием свинца готовили путем разбавления его раствором уксусной кислоты (1:4) в день применения.

Для синтеза образцов, а также и для измерения спектральных характеристик кристаллофосфоров была применена методика и аппаратура, приведенная в [6].

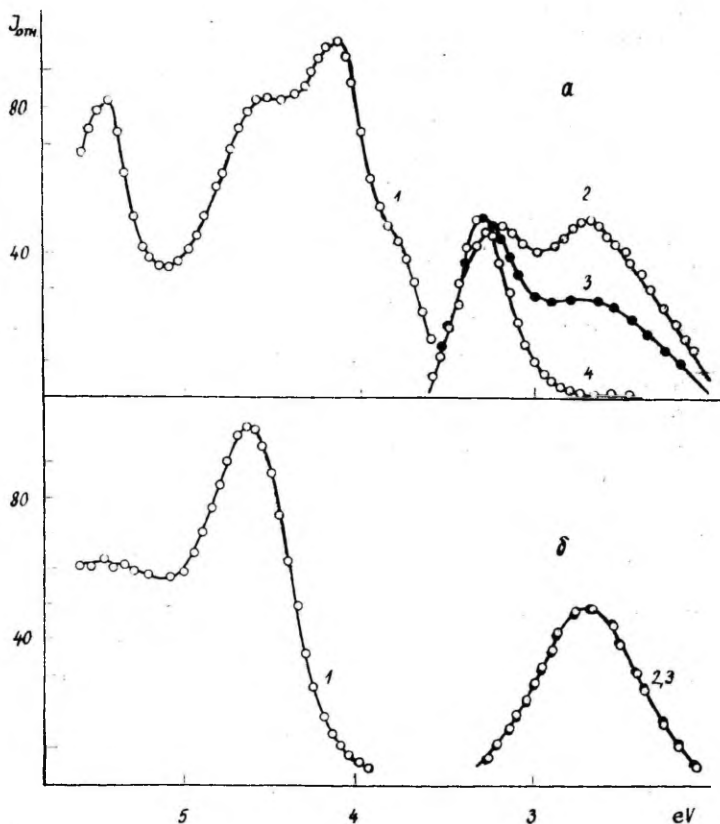


Рис. 1. Спектры возбуждения и излучения активированных свинцом (а—10⁻¹ % Pb) и таллием (б) кристаллофосфоров на основе гидроксида кальция. 1 — спектры возбуждения (фильтр СЗС-22). Спектры излучения: 2 — $\nu_{возб.} = 4,9$ эв, 3 — $\nu_{возб.} = 4,65$ эв, 4 — $\nu_{изб.} = 4,5$ эв, 5 — $\nu_{возб.} = 3,95$ эв.

Спектры возбуждения (рис. 1^а, кривая 1) кристаллофосфоров, приготовленных в условиях определения свинца, отличаются от спектра возбуждения CaO-Pb, приготовленного при высоко-

температурном прокаливании [5]. Длинноволновая полоса возбуждения приготовленных образцов является неэлементарной (рис. 1^а). Самая коротковолновая подполоса этой неэлементарной полосы не связана со свинцом, а обусловлена действием водного раствора уксусной кислоты на окись кальция [6]. В присутствии свинца появляются полосы с максимумами при 4,45 и 4,10 эв (рис. 1^а, кривая 1).

В спектре излучения, в зависимости от энергии кванта возбуждающей радиации, появляются одна или две полосы. При возбуждении при 4,9 эв в спектре излучения главной полосой является полоса с максимумом при 2,9 эв (рис. 1^а, кривая 2), которая, как было показано в [6], не связана с присутствием свинца. Начиная с 4,5 эв преимущественно возбуждается активаторное свечение (рис. 1^а, кривые 3, 4, 5) с максимумом полосы излучения при 3,55 эв.

Неэлементарная длинноволновая полоса активаторного возбуждения (с максимумами при 4,45 и 4,10 эв), по-видимому, связана с переходом $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ в ионах Pb^{2+} . Под действием внутрикристаллического поля 3P_1 -состояние расщеплено на два компонента (расщепление 0,35 эв).

При сравнении изученных нами спектральных свойств активированной висмутом [6] и свинцом гидроокиси кальция с приведенными в литературе данными для других систем, активированных теми же активаторами, можно заключить, что в области активаторного поглощения спектры возбуждения (в особенности длинноволновые полосы) имеют в главных чертах одинаковую структуру. Следовательно, для описания свойств, исследованных нами кристаллофосфоров, можно использовать модель центров люминесценции, оправдывающую себя в других активированных ртутеподобными ионами классах кристаллофосфоров.

При активации гидроокиси кальция изоэлектронным к Pb^{2+} и Bi^{3+} ртутеподобным ионом Tl^{+} (рис. 1^б) длинноволновая полоса возбуждения закономерно смещается в область больших энергий. Хотя четкого мультиплетного расщепления 3P_1 -состояния при измерении при 293°K не наблюдалось, видно, что полоса возбуждения Tl^{+} является довольно широкой и, вероятно, неэлементарной. Как и в других системах, несмотря на то, что в рядах свободных ионов $Tl^{+} \rightarrow Pb^{2+} \rightarrow Bi^{3+}$ энергии переходов $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ возрастают, в фосфорах на основе гидроокиси кальция также наблюдается обратный эффект из-за сильного действия кристаллического поля.

При разработке способа определения свинца мы использовали метод градуировочного графика. Для построения градуировочного графика кристаллофосфоры готовили приведенным в [6] способом из CaO (0,02 г) и стандартного раствора свинца (0,015 мл), содержащего $2 \cdot 10^{-9} - 1 \cdot 10^{-3}$ г Pb . Зависимость интенсивностей свечения от содержания свинца представлена на

рис. 2 (средние значения от 5 параллельных проб). Заметное свечение появляется при содержании свинца $2 \cdot 10^{-7}$ г. Концентрационное тушение начинается с $2 \cdot 10^{-4}$ г.

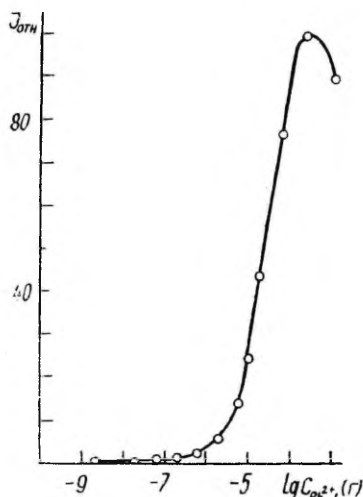


Рис. 2. Зависимость интенсивностей свечения кристаллофосфоров от концентрации свинца $\nu_{\text{возб.}} = 3,95 \text{ эВ}$

Исследовано влияние тяжелых металлов на интенсивность свечения кристаллофосфоров. Кроме свинца, свегающиеся образцы образуют ещё висмут и таллий. Другие тяжелые металлы (изучено влияние Fe, Cu, Mn, Cd) являются гасителями люминесценции. При этом гасящее действие не зависит от содержания свинца. Определению свинца не мешают еще $5 \cdot 10^{-7}$ г Mn и Fe и $5 \cdot 10^{-6}$ г Cd и Cu в 0,015 мл уксуснокислом растворе. Щелочные металлы практически не мешают определению свинца.

Данные экспериментальных измерений подвергнуты статистической обработке. Результаты расчетов приведены в таблице.

Таблица

Число определений	Среднее арифметическое из найденных значений (\bar{x}) , г	Дисперсия S^2	Точность $\pm \varepsilon_{0,95}$	Относительная ошибка, %
6	$2,0 \cdot 10^{-8}$	$0,77 \cdot 10^{-16}$	$0,92 \cdot 10^{-8}$	46
6	$2,0 \cdot 10^{-7}$	$0,34 \cdot 10^{-14}$	$0,69 \cdot 10^{-7}$	35
6	$1,9 \cdot 10^{-6}$	$0,04 \cdot 10^{-12}$	$0,21 \cdot 10^{-6}$	11
6	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$0,054 \cdot 10^{-10}$	$0,24 \cdot 10^{-5}$	12
4	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$0,02 \cdot 10^{-10}$	$0,22 \cdot 10^{-5}$	11
4	$0,6 \cdot 10^{-4}$	$0,033 \cdot 10^{-8}$	$0,29 \cdot 10^{-4}$	15

Как видно из таблицы, относительная ошибка определения до $1,9 \cdot 10^{-6}$ не превышает 15%. При более низких содержаниях точность определения уменьшается.

ЛИТЕРАТУРА

1. Столяров К. П., Григорьев Н. Н., Вести. ЛГУ, № 22, 104 (1959).
2. Столяров К. П., Григорьев Н. Н., Люминесцентный анализ неорганических веществ, Изд. «Химия», Л., 1967, стр. 312.
3. Столяров К. П., Методы микрохимического анализа, Изд. ЛГУ, 1960, стр. 122.
4. Столяров К. П., Химический анализ в ультрафиолетовых лучах, Изд. «Химия», М.—Л., 1965, стр. 98.
5. Ewles, G., Lee, N., J. Electrochem. Soc., 100, 392, (1953).
6. Кильк И. Р., Аллсалу М.-Л. Ю., Керикмяэ М. П. (в настоящем выпуске).

Поступила: 13/XI 1970 г.

PLII MÄÄRAMINE KRISTALLFOSFOORI ALUSEL

I. Kilk, M.-L. Allsalu

Resümee

Töös on esitatud plii mikrohulkade (10^{-6} – 10^{-4} g) määramise meetodika kaltsiumhüdoksiidi alusel. Suhteline viga määramisel ei ületa 15%. On esitatud ka pliiiga aktiveeritud kaltsiumhüdoksiidi luminesentsi iseloomustavad karakteristikud.

DETERMINATION OF LEAD ON BASES OF CRYSTAL PHOSPHOR

I. Kilk, M.-L. Allsalu

Summary

A new method for the quantitative determination of microamounts (10^{-6} – 10^{-4} g) of lead has been discussed. Calciumhydroxide forms the bases of the phosphors. The accuracy of the determination of lead is 15%. The characteristics of the luminophore on the bases of calcium hydroxide activated by lead are shown in the paper as well.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВИСМУТА НА ОСНОВЕ КРИСТАЛЛОФОСФОРА

И. Кильк, М.-Л. Аллсалу, М. Керикмяэ

Кафедра аналитической химии

Предложен метод для количественного определения микроколичеств ($10^{-7} \div 3 \cdot 10^{-5}$ г) висмута на основе кристаллофосфора. Кристаллофосфор получается при действии кислого раствора висмута на окись кальция с последующим высушиванием шихты при 105°C . Относительная ошибка определения 15%. Показано, что основой люминофора служит гидроокись кальция. Приводятся люминесцентные свойства активированной висмутом гидроокиси кальция.

Обнаружение и количественное определение микроколичеств примесей с использованием кристаллофосфоров основано на способности некоторых неорганических соединений люминесцировать при введении в их кристаллическую решетку примесных атомов. При этом для создания центров свечения в большинстве случаев требуется высокотемпературная обработка шихты, усложняющая проведение анализа. Для обнаружения [1—4] и количественного определения [5] висмута известны чувствительные методы с использованием кристаллофосфора CaO-Vi , полученного прокаливанием основы с активатором при высоких температурах. Для ускорения проведения анализа и повышения селективности нами представлен метод для качественного и полуколичественного определения висмута с помощью окиси кальция без прокаливания шихты [6].

В настоящей работе изучены возможности использования окиси кальция для количественного определения микроколичеств висмута без прокаливания шихты (шихта высушивалась при 105°C). Для выбора условий проведения анализа необходимы точные характеристики люминесцентных свойств применяемой

системы. Ввиду того, что в данном случае в литературе такие характеристики отсутствуют, были исследованы и спектральные свойства образцов, полученных в условиях определения висмута.

Экспериментальная часть

Исходными реактивами при синтезе кристаллофосфоров служили:

а) СаО (ос. ч.), прокаленная при 1000°C в течение часа.

б) Стандартный раствор висмута 0,2 мг/0,015 мл в разбавленной уксусной, соляной или азотной кислоте, приготовленный из $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ (ч. д. а.). Растворы с меньшим содержанием висмута готовили путем разбавления этого раствора раствором растворителя в день применения.

Для приготовления растворов применяли воду, дважды перегнанную в кварцевом приборе.

Источниками возбуждения служили ртутная лампа СВД-120 А (при измерении относительных интенсивностей и спектров излучения) или водородная лампа ДВС-25 (при измерении спектров возбуждения). При измерении спектров возбуждения в качестве монохроматора был использован спектрофотометр СФ-4, люминесценцию регистрировали через фильтр СЗС-22 при помощи ФЭУ-18. В случае измерения спектров излучения и относительных интенсивностей образец помещали между двумя монохроматорами СФ-4 и излучение регистрировали с ФЭУ-18.

Шихту готовили в кварцевой ступке введением на поверхность окиси кальция (0,02 г) 0,015 мл уксуснокислого, солянокислого или азотнокислого раствора висмута. Смесь высушивалась при 100°C и тщательно растиралась.

Спектры возбуждения (рис. 1^а, кривая 1) и излучения (рис. 1^а, кривые 2, 3, 4) кристаллофосфора, приготовленного в условиях определения висмута, существенно отличаются от соответствующих спектров СаО-Ві фосфора, полученного при высокотемпературном прокаливании (рис. 2^а, кривые 1, 2). Кроме коротковолнового сдвига, намечается осложнение спектров. Вместо длинноволновой полосы возбуждения (макс. 3,5 эв.) СаО-Ві, приписанной переходу $^1s_0 \rightarrow ^3p_1$ в ионе Bi^{3+} [7], появляется сложная полоса, состоящая, по-видимому, из трех полос с максимумами при $\sim 3,8$ эв., 4,1 эв. и $\sim 4,6$ эв. В спектре излучения в зависимости от энергии кванта возбуждающей радиации появляются одна или две полосы (рис. 1^а). Дополнительные опыты показали, что длинноволновая полоса излучения с максимумом при 2,7 эв и коротковолновая подполоса возбуждения с максимумом при $\sim 4,6$ эв не связаны с висмутом. Они появляются и без наличия висмута при действии растворов кислот на СаО (рис. 1^б, кривые 1, 2, 3), а также при долговременном стоя-

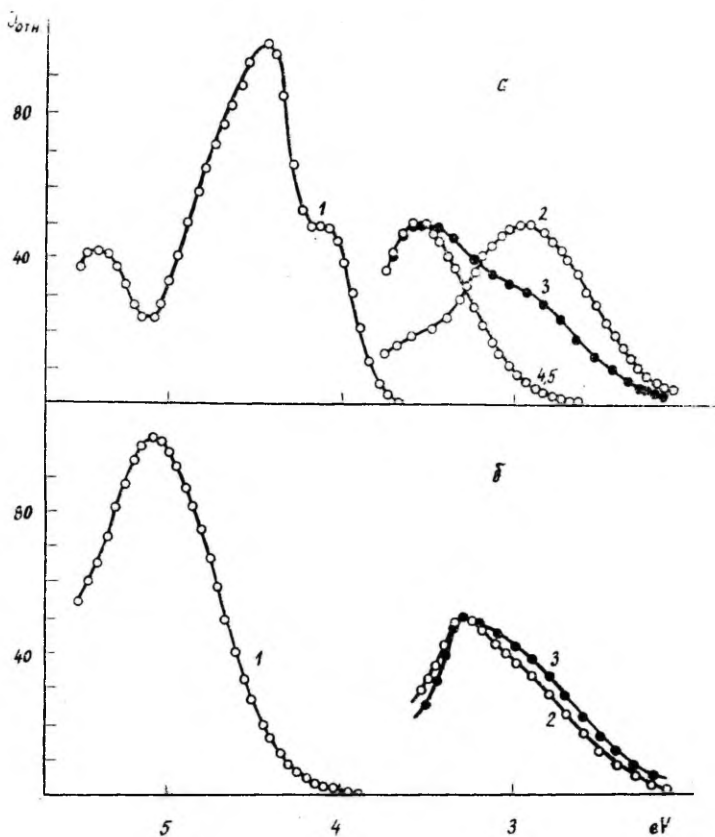


Рис. 1. Спектры возбуждения и излучения активированного висмутом кристаллофосфора на основе гидроксида кальция при концентрациях висмута: *a* — 10⁻²% вес.; *б* — без активатора.

1 — спектры возбуждения (фильтр СЗС-22). Спектры излучения: *2* — $\nu_{возб.} = 4,9$ эв; *3* — $\nu_{возб.} = 4,65$ эв; *4* — $\nu_{возб.} = 3,95$ эв.

нии окиси кальция на воздухе. Интенсивность этих полос зависит от природы применяемой кислоты, наиболее высокой является в случае уксусной кислоты. Проведенные нами опыты исследования влияния тяжелых металлов показали, что это свечение не связано с присутствием тяжелых металлов в кислотах.

Коротковолновая полоса излучения с максимумом при 3,3 эв (рис. 1^а, кривые 2, 3, 4) и полосы возбуждения с максимумами при 4,1 эв и 3,8 эв появляются только в присутствии ионов висмута. При этом общая форма спектров не зависит от природы применяемого растворителя. Это привело нас к предположению,

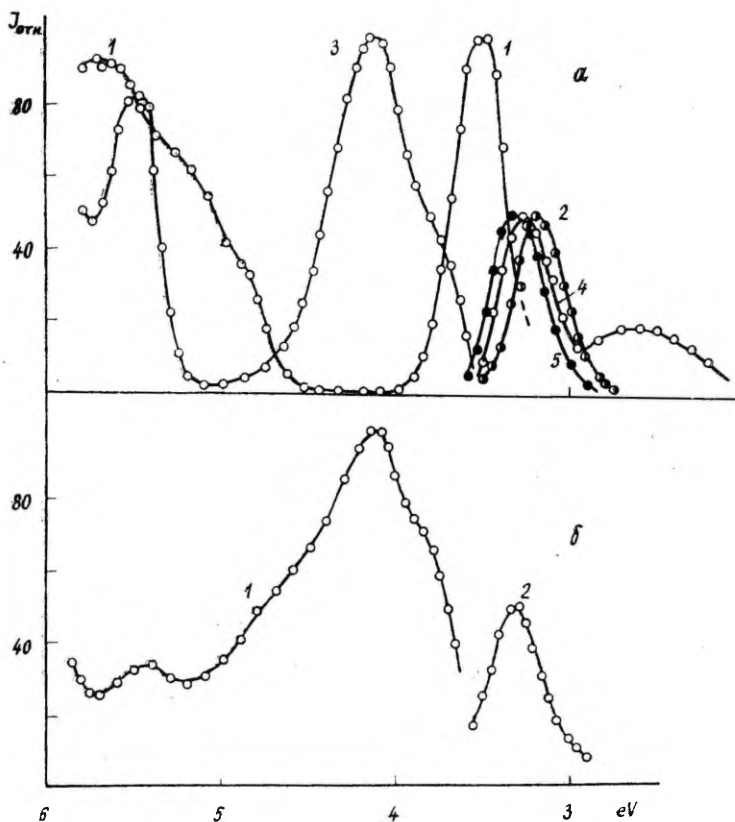


Рис. 2. Спектры возбуждения и излучения.
а — Спектры возбуждения CaO-Vi ($10^{-1}\%$ вес.), измеренного после прокаливания образца при 1100°C (1) и после длительного стояния этой же пробы на воздухе (3). (Фильтр СЗС-22).
 Спектры излучения образца, измеренного сразу после прокаливания: 2 — $\nu_{возб.} = 3,7$ эв и после длительного стояния: 4 — $\nu_{возб.} = 4,9$ эв, 5 — $\nu_{изл.} = 3,95$ эв.
б — Спектры возбуждения (1) и излучения (2) ($\nu_{возб.} = 3,95$ эв) кристаллофосфора, приготовленного на основе гидрооксида кальция.

что различия в спектрах непрокаленного и полученного при высокотемпературном прокаливании фосфоров могут быть обусловлены действием водного раствора на основание люминофора. Как известно, при действии воды на окись кальция последняя переходит в гидроксид. Эта же реакция происходит и при стоянии CaO на воздухе. Поэтому были исследованы спектры излучения и возбуждения кристаллофосфоров CaO-Vi после их дли-

тельного стояния на воздухе. Оказалось, что спектральные характеристики этих кристаллофосфоров (рис. 2^а, кривые 3, 4, 5) практически совпадают со спектрами непрокаленных образцов. Рентгенографические исследования показали, что в обоих случаях основным компонентом кристаллофосфора является гидроксид кальция. Таким образом, основой люминофора в данном случае, по-видимому, служит гидроксид кальция. В пользу этого говорит и факт, что при применении в качестве реактива вместо окиси кальция гидроксид образуется кристаллофосфор с такими же спектральными свойствами (рис. 2^б).

Исходя из аналогии с другими кристаллофосфорами, активированными ртутеподобными ионами, неэлементарная длинноволновая полоса активаторного возбуждения с максимумами при 4,1 эв и 3,8 эв, по-видимому, генетически связана с переходом $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ в ионах Bi^{+3} . Расщепление полосы на два компонента (величина расщепления 0,3 эв) связано с расщеплением 3P_1 -состояния под действием внутрискристаллического поля. В пользу предположения, что неэлементарность длинноволновой полосы активаторного возбуждения связана с расщеплением 3P_1 -состояния, а не с образованием сложных центров свечения, говорит и факт, что при возбуждении в обоих полосах спектральный состав излучения не изменяется.

К такому же результату приводит и сопоставление спектров возбуждения прокаленного $CaO-Bi$ фосфора со спектрами возбуждения того же образца после перехода основания люминофора (при стоянии на воздухе) в гидроксид кальция (рис. 2^а, кривые 1, 3). При переходе окиси кальция в гидроксид симметрия кристаллической решетки уменьшается (кубическая решетка переходит в гексагональную), что сопровождается увеличением влияния кристаллического поля на ионы активатора (происходит расщепление 3P_1 -состояния).

Относительная интенсивность полос в спектрах возбуждения и излучения зависит от концентрации активатора. При больших концентрациях относительная интенсивность полосы возбуждения с максимумом при $\sim 4,6$ эв и излучения с максимумом при 2,7 эв уменьшается. При возбуждении энергиями кванта < 4 эв в спектре излучения появляется только активаторная полоса излучения с максимумом при 3,3 эв. При этом контур полосы излучения до 1%-ного содержания активатора не изменяется, что весьма существенно при проведении химического анализа.

Из проведенных исследований спектральных характеристик люминесценции следует, что при определении висмута в случае использования ртутной лампы для возбуждения люминесценции наиболее подходящей радиацией возбуждения является ртутная линия 313,1 нм. Для регистрации люминесценции рекомендуется использовать фильтр СЗС-22 или монохроматор и проводить регистрацию при 375,6 нм.

Для количественного определения элементов при помощи кристаллофосфоров чаще всего используют зависимость между интенсивностью свечения и концентрацией определяемого элемента. Посторонние примеси, присутствующие в анализируемом объекте совместно с определяемым элементом, могут влиять на интенсивность свечения люминофора или вызывать новые полосы излучения.

При разработке способа определения висмута мы использовали метод градуировочного графика.

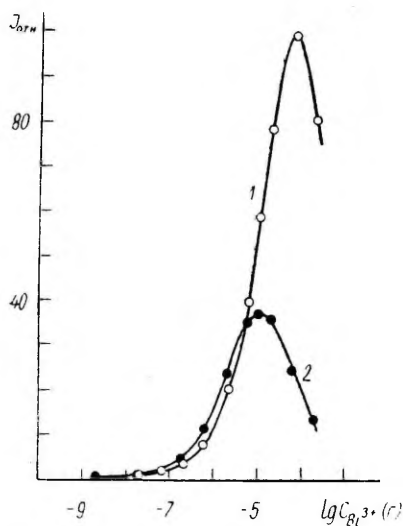


Рис. 3. Зависимость интенсивностей свечения кристаллофосфоров от концентрации висмута. $\nu_{возб.} = 3,95 \text{ эв.}$
 1 — растворитель активатора уксуснокислый раствор (1:4); 2 — растворитель активатора раствор соляной кислоты (1:4).

Для построения градуировочного графика кристаллофосфоры готовили приведенным выше способом из CaO (0,02 г) и стандартного раствора висмута (0,015 мл), содержащего $2 \cdot 10^{-9} \div 2 \cdot 10^{-4}$ г активатора. Зависимость интенсивности свечения от содержания висмута представлена на рис. 3 (средние значения от 5 параллельных проб). Интенсивность свечения зависит, кроме содержания висмута, и от природы и концентрации применяемой кислоты. Наиболее подходящим растворителем является 20%-ная уксусная кислота (кривая 1). Заметное свечение появляется при содержании висмута $2 \cdot 10^{-8}$ г. Концентрационное тушение начинается с $6 \cdot 10^{-5}$ г. При повышении концентрации уксусной кислоты интенсивность образцов уменьшается. При концентрациях ниже 20%-ного вследствие гидролиза начинается выпадение висмута. При использовании солянокислых растворов (1:4) концентрационное тушение начинается при более низких содержаниях висмута (кривая 2). При повышении концентрации кислоты или замене соляной кислоты на азотную кислоту интенсивность свечения образцов уменьшается. Зависимость интенсив-

ности люминесценции от природы и концентрации кислоты нетрудно объяснить, если исходить из приведенного выше предположения, что основой кристаллофосфора является гидроксид кальция, активированный трехвалентными ионами висмута.

В условиях определения (уксуснокислый раствор) светящиеся образцы, кроме висмута, образует и свинец. Заметное свечение начинается при содержании свинца $2 \cdot 10^{-7}$ г. Кроме свинца, весьма слабое свечение возникает и при действии таллия. Другие тяжелые металлы (изучено влияние Fe, Cu, Mn, Cd) являются гасителями люминесценции. При этом гасящее действие не зависит от содержания висмута. Определению висмута не мешают ещё $5 \cdot 10^{-7}$ г Mn и Fe и $5 \cdot 10^{-6}$ г Cd и Cu в 0,015 мл уксуснокислым раствором. Щелочные металлы практически не мешают определению висмута.

Данные экспериментальных измерений подвергнуты статистической обработке. Результаты расчетов приведены в таблице.

Т а б л и ц а

Число определений	Среднее арифметическое из найденных значений, (\bar{x}) , г	Дисперсия, S^2	Точность, $\pm \epsilon_{0,95}$	Относительная ошибка, %
6	$2,2 \cdot 10^{-8}$	$0,47 \cdot 10^{-16}$	$0,723 \cdot 10^{-8}$	33
6	$2,0 \cdot 10^{-7}$	$0,056 \cdot 10^{-14}$	$0,249 \cdot 10^{-7}$	13
3	$5,9 \cdot 10^{-7}$	$0,105 \cdot 10^{-14}$	$0,804 \cdot 10^{-7}$	14
6	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$0,074 \cdot 10^{-12}$	$0,285 \cdot 10^{-6}$	14
5	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$0,020 \cdot 10^{-10}$	$0,170 \cdot 10^{-5}$	15
5	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$0,035 \cdot 10^{-10}$	$0,232 \cdot 10^{-5}$	12

Как видно из таблицы, относительная ошибка определения с $2 \cdot 10^{-5}$ до $2 \cdot 10^{-7}$ г висмута не превышает 15%. При более низких содержаниях точность определения уменьшается.

ЛИТЕРАТУРА

1. Витцман Х., Пише Л., Получение и анализ веществ особой чистоты. Изд. «Металлургия», М., 1968, стр. 166.
2. Столяров К. П., Григорьев Н. Н., Введение в люминесцентный анализ неорганических веществ, Изд. «Химия», Л., 1967, стр. 319, 322.
3. Божевольнов Е. А., Люминесцентный анализ неорганических веществ. М., 1966, стр. 138.
4. Столяров К. П., Химический анализ в ультрафиолетовых лучах. Изд. «Химия». М.—Л., 1965, стр. 98.
5. Факеева О. А., Соловьев Е. А., Софина Н. И., Тезисы докладов Всесоюзной конференции по методам получения и анализа веществ особой чистоты, Горький, 1968, стр. 141.
6. Керикмяэ М. П., Аллсалу М.-Л. Ю., Кильк И. Р., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 265, 97, (1970).
7. Лушик Ч. Б., Лушик Н. Е., Мууга И. А., Труды ИФА АН ЭССР. № 23, 22, (1963).

Поступила: 13/XI 1970 г.

VISMUTI MÄÄRAMINE KRISTALLFOSFOORI ALUSEL

I. Kilk, M.-L. Allsalu, M. Kerikmäe

Resüme

Töös on esitatud vismuti mikrohulkade (10^{-7} – $3 \cdot 10^{-5}$ g) määramise meetodika luminescentsmeetodil. Luminofoori aluse moodustab kaltsiumhüdroksiid. Vismuti määramise suhteline viga ei ületa 15%. On toodud ka vismutiga aktiveeritud kaltsiumhüdroksiidi luminescentsi iseloomustavad karakteristikud.

DETERMINATION OF BISMUTH ON BASES OF A CRYSTAL PHOSPHOR

I. Kilk, M.-L. Allsalu, M. Kerikmäe

Summary

A new luminescent method for the quantitative determination of microamounts (10^{-7} – $3 \cdot 10^{-5}$ g) of bismuth has been discussed. Calciumhydroxide forms the bases of the phosphors. The accuracy of the determination of bismuth is 15%. The characteristics of the luminophore on the bases of calcium hydroxide activated by bismuth are shown in the paper as well.

О ВОЗМОЖНОСТЯХ ПРИМЕНЕНИЯ ДИЭТИЛДИСЕЛЕНОКАРБАМИНАТА МЕДИ ДЛЯ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРЕБРА И РТУТИ

А. Бусев, Х. Кирспуу, Х. Кокк, А. Тульп

Кафедра аналитической химии МГУ и ТГУ

Показано, что обменная реакция между диэтилдисуленокарбаминатом меди (в хлорсформе) и ионами Ag^+ и Hg^{2+} (в водном растворе) может быть применена для фотометрического определения этих ионов. На основе применения этого реагента разработаны методы определения микроколичеств серебра и ртути в некоторых хлоридах NaCl , KCl и др.). Чувствительность методов при относительной ошибке $\Delta = \pm 50\%$ и навесках 1 г составляет $1 \cdot 10^{-4}\%$.

Ранее были исследованы реакции обмена диэтилдисуленокарбаминатов ряда металлов в органической фазе (CHCl_3) с различными ионами металлов в кислом водном растворе и предложена методика определения меди с применением диэтилдисуленокарбамината свинца [1]. Как было показано, ионы серебра и ртути (II), в свою очередь, замещают медь в растворенном в хлороформе диэтилдисуленокарбаминате меди $[\text{Cu}(\text{DEDSeK})_2]$, в результате чего интенсивность окраски хлороформного раствора реагента уменьшается. Однако более подробно возможности фотометрического определения этих элементов не изучены.

Обменные реакции соответствующих тиосоединений применяются для фотометрического определения серебра в черновой меди и руде [2, 3], для титриметрического определения самой меди (реакция между диэтилдисуленокарбаминатом меди и ионами Hg^{2+}) [4] и для фотометрического определения ртути (II) [5—7].

Ниже приводятся результаты исследований применимости $\text{Cu}(\text{DEDSeK})_2$ для фотометрического определения серебра и ртути (II), находящихся как в кислом, так и в щелочном растворе и методики определения этих элементов в некоторых хлоридах.

Реакции обмена диэтилдисульфенокарбаминатов с ионами металлов в щелочном растворе ($\text{pH}=8,5$; $\text{pH}=11$) исследованы по описанной в литературе методике аналогично соответствующим тиосоединениям [8]. Результаты этих исследований приводятся только в виде сводных таблиц без описания методики эксперимента.

Экспериментальная часть

В работе применялись следующие реагенты и растворы, для приготовления которых использовались бидистиллят и хлороформ марки «х. ч.», который очищался по методике, описанной ранее [9].

1. Хлороформный раствор $\text{Cu}(\text{DEDSeK})_2$. Готовили через каждые 2—3 дня растворением рассчитанной навески реагента (предварительно перекристаллизованного из смеси ацетона и хлороформа). Реагент синтезировали, исходя из диэтилдисульфенокарбамината натрия (NaDEDSeK) и $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ марки «ч. д. а.» по следующей методике.* К аммиачному раствору соли меди прибавляли такое количество водного раствора NaDEDSeK , чтобы после осаждения $\text{Cu}(\text{DEDSeK})_2$ водный раствор содержал излишек ионов меди (слабосиняя окраска). Осадок $\text{Cu}(\text{DEDSeK})_2$ отделяли и высушивали в атмосфере аргона над KOH . Методики синтеза NaDEDSeK описаны ранее [10—12]. Из этих методик лучшей является методика, приведенная в работе [11].

Аналогично $\text{Cu}(\text{DEDSeK})_2$ синтезировали и диэтилдисульфенокарбаминаты серебра и ртути(II) — AgDEDSeK и $\text{Hg}(\text{DEDSeK})_2$ (в присутствии гартрата натрия-калия). Они применялись для снятия их спектров.

2. Буферные растворы. Использовались стандартные буферные растворы (ацетатный буферный раствор с $\text{pH}=3,8$; аммиачный буферный раствор с $\text{pH}=10$) [13]. Их готовили из реагентов марки «х. ч.» и очищали дополнительно экстракцией хлороформным раствором $\text{Cu}(\text{DEDSeK})_2$.

3. 0,05 M раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Готовили из реагента марки «х. ч.», который предварительно очищали перекристаллизацией.

4. 0,1 M раствор комплексона III. Готовили из фиксанала.

5. 4 M раствор NH_4OH . Готовили из реагента марки «х. ч.».

6. 0,1 N и 1 N растворы NaOH . Растворы очищали активированным углем (марки А).

7. Исходные стандартные растворы серебра, ртути(II) и ионов других элементов с концентрациями 1 мг/мл готовили на основе дважды перекристаллизованных солей марки «х. ч.» и

* Синтез проводился при охлаждении ледяной водой.

из чистых металлов по известным методикам [14]. Их концентрации проверяли объемными или весовыми методами. Другие стандартные растворы готовили путем разбавления исходных.

Значения рН проверялись с помощью стеклянного электрода рН-метром ЛПУ-01. Оптическая плотность растворов измерялась на спектрофотометре СФ-4А и СФ-10.

Обменную реакцию между $\text{Cu}(\text{DEdSeK})_2$ и ионами Ag^+ и Hg^{2+} проводили в делительных воронках, взбалтывая (экстрагируя) водные растворы серебра и ртути(II) (конечный объем 20 мл) с хлороформным раствором реагента. Экстракцию проводили при различных концентрациях Ag^+ и Hg^{2+} в водном растворе и при различных концентрациях реагента в хлороформе. Обменную реакцию исследовали при наличии в водном растворе различных комплексообразователей (комплексон III, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и др.), посторонних ионов и различных количеств некоторых хлоридов (NaCl , KCl и др.). Эти исследования проводили при различных значениях рН водной фазы, которые получали прибавлением к водным растворам буферных растворов или 0,1 N и 1 N растворов NaOH . Экстракцию водных растворов проводили по 2 минуты с 20 мл хлороформного раствора реагента и дважды с 2 мл чистого хлороформа. Экстракты фильтровали через смоченную хлороформом фильтровальную бумагу (белая лента) в мерные колбы емкостью 25 мл и доводили до меток чистым хлороформом. Оптические плотности полученных экстрактов измеряли относительно экстрактов растворов холостых опытов. Влияние различных факторов учитывали по калибровочным графикам. ΔD — концентрация серебра или ртути(II), где ΔD разность значений оптических плотностей экстрактов стандартных растворов и растворов холостых опытов.

Фотометрическое определение серебра и ртути(II) следует проводить при 494 нм, т. е. в максимуме спектра поглощения $\text{Cu}(\text{DEdSeK})_2$ в CHCl_3 . Спектры поглощения AgDEdSeK и

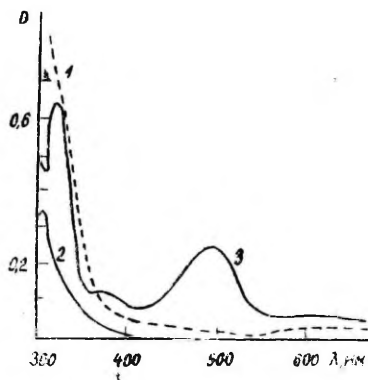


Рис. Спектры поглощения комплексов AgDEdSeK и $\text{Hg}(\text{DEdSeK})_2$ в хлороформе:

1 — $2 \cdot 10^{-7}$ M $\text{Ag}/25$ мл ($d=1,090$ см);
2 — $5 \cdot 10^{-7}$ M $\text{Hg}(\text{II})/25$ мл ($d=0,999$ см); 3 — $5 \cdot 10^{-7}$ M $\text{Cu}/25$ мл ($d=0,999$ см).

Реакции обмена диэтилдиселенокарбаминатов, протекающие в щелочной среде (время экстракции 5 мин.)

Ионы металлов в составе комплекса	Ионы металлов, введенные в водную фазу															
	при pH=11												при pH=8,5			
	Hg ²⁺	Pd ²⁺	Ag ⁺	Os ³⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Bi ³⁺	Pb ²⁺	Co ³⁺	Cd ²⁺	Ti ⁺	Zn ²⁺	Se ⁴⁺	In ³⁺	Sb ³⁺	Fe ³⁺
Hg ²⁺	:															
Pd ²⁺		:														
Ag ⁺	+		:	-	-											
Os ³⁺	-		-	:	-											
Cu ²⁺	+	+	+	+	:		-	-								
Ni ²⁺	+	-	+	-		:										
Bi ³⁺	+	+	+	+	+	:	-			-						
Pb ²⁺	+	+	+	+	+	+	+	:								
Co ³⁺									:							
Cd ²⁺	+	+	+	+	+	+	+	+	-	:	-					
Ti ⁺	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	:	-				
Zn ²⁺	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	:				
Se ⁴⁺	+	-	-	+	-	-	+	-	-	-	-	-	:			
In ³⁺	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	:		-
Sb ³⁺	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	+	+	:		-
Fe ³⁺	+	-	-	-	-	-	+	-	-	+	-	-	+	-	-	:

+ реакция обмена происходит полностью

- реакция обмена происходит частично

свободные клетки — реакция обмена не происходит

Hg(DEDSeK)₂ полностью находятся в ультрафиолетовой области и не накладываются на спектр поглощения Cu(DEDSeK)₂ при $\lambda_{\text{макс}} = 494 \text{ нм}$ (см. рис.). Было найдено, что оптимальной концентрацией хлороформного раствора Cu(DEDSeK)₂ для фотометрического определения Ag⁺ и Hg²⁺ является $3,2 \cdot 10^{-5} \text{ г-экв/л}$. В этом случае чувствительность определения при относительной ошибке $\Delta = \pm 50\%$ и толщине поглощающего слоя 1 см составляет 0,15 мкг Ag⁺/мл и 0,25 мкг Hg²⁺/мл, и оптическая плотность раствора реактива линейно уменьшается в присутствии серебра и ртути(II) в достаточно широком интервале их концентрации (до 40 мкг/25 мл). Определению серебра в кислом растворе (pH=3,8) мешают ионы Au³⁺, Hg²⁺, Pd²⁺ и Os³⁺, а также присутствие больших количеств ионов Cu²⁺. Определению ртути(II) — ионы Ag⁺ и все те же ионы, что и определению серебра.

Влияние посторонних ионов на результаты определения серебра и ртути в щелочном растворе (pH=11) видно из данных, полученных при исследовании реакции обмена диэтилдисуленокарбаминатов ряда металлов с ионами металлов в щелочном растворе и приведенных в таблице 1 и 2.

Как видно из таблиц, определению серебра в щелочном растворе мешают ионы Hg²⁺, Pd²⁺, Os³⁺, а также Pb²⁺, Bi³⁺ и Cu²⁺, если они присутствуют в водном растворе в значительных количествах. Определению ртути(II) в щелочном растворе мешают ионы Ag⁺, Pd²⁺, Os³⁺ и в больших количествах ионы Pb²⁺ и Bi³⁺.

Таблица 2

Некоторые примеры глубины протекания обменных реакций в щелочном растворе (pH=11) при частичном обмене ионов металлов *

№ опыта	Количество ионов M ₁ в органической фазе в составе комплекса M ₁ [(C ₂ H ₅) ₂ NC(Se)Se] _m		Количество ионов элементов M ₂ в водной фазе		M ₁ : M ₂	M ₁ вытесненный из комплекса % M ₁ [(C ₂ H ₅) ₂ NC(Se)Se] _m
	M ₁	μE	M ₂	μE		
1	Ag ⁺	1	Cu ²⁺	500	1 : 500	6,4
2	Ag ⁺	2	Cu ²⁺	1000	1 : 500	8,1
3	Cu ²⁺	1	Ag ⁺	1	1 : 1	94
4	Cu ²⁺	1	Ag ⁺	0,5	1 : 0,5	48,5
5	Ag ⁺	1	Hg ²⁺	1	1 : 1	87
6	Hg ²⁺	1	Ag ⁺	2	1 : 2	14
7	Ag ⁺	1	Os ³⁺	100	1 : 100	73
8	Bi ³⁺	2	Pb ²⁺	40	1 : 2	11
9	Cu ²⁺	1	Pb ²⁺	1000	1 : 1000	12
10	Cd ²⁺	0,5	Be ³⁺	50	1 : 100	71
11	Bi ³⁺	0,1	Cd ²⁺	10	1 : 100	14

* Время экстракции 5 мин.

Исследование влияния различных комплексообразователей на реакцию обмена ионов меди в ее диэтилдисуленокарбаминатном комплексе показало, что в кислом растворе (ацетатный буферный раствор с $\text{pH}=3,8$) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ при концентрации $7,5 \cdot 10^{-3}$ г-моль/л полностью маскирует ионы серебра и ртути(II) и обменная реакция между ними и ионами меди не происходит. В щелочном растворе $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ при такой же концентрации маскирующего действия на ионы серебра и ртути(II) не оказывает. Комплексон III при концентрации $5 \cdot 10^{-2}$ г-моль/л не оказывает маскирующего действия на ионы серебра и ртути(II) в кислой среде, но маскирует полностью ионы ртути(II) в щелочной среде, в то время как оно определению серебра в щелочном растворе не мешает.

Хлорид-ионы не мешают определению ртути(II) в кислом растворе в присутствии ацетатного буфера. В то же время обменная реакция между $\text{Cu}(\text{DEDSeK})_2$ и ионами Ag^+ в кислом растворе в присутствии хлорид-ионов не происходит. Поэтому определение ртути(II) при анализе хлоридов проводят в ацетатном буферном растворе с $\text{pH}=3,8$. Так как глубина протекания обменной реакции в этом случае зависит от концентрации хлорид-ионов в водном растворе, калибровочный график должен быть составлен в присутствии таких же количеств хлорид-ионов, как при анализе проб. При определении 1—30 мкг ртути(II) в 0,5 г навесках NaCl и KCl относительная ошибка определения составляет 52,7—1,5%.

Определение серебра при анализе хлоридов проводят в щелочном растворе (аммиачном буфере), прибавляя к растворам анализируемых проб NH_4OH ($4 \cdot 10^{-1}$ г-моль/л). В этом случае определению серебра не мешают NaCl и KCl в количествах до 1 г/20 мл. Относительная ошибка при определении 0,5—40 мкг Ag^+ составляет 64,2—0,5%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бусев А., Кирспуу Х., Кокк Х., Туйск Т., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 235, 153 (1969).
2. Креймер С. Е., Ломехов А. С., Стогова А. В., Ж. аналит. химии, 17, 674 (1962).
3. Pavlikova, E., Zúka, J., Z. analyt. Chem., 160, 277 (1958).
4. Wickbold, R., Z. analyt. Chem., 152, 338 (1956).
5. Vašak, V., Sedivec, V., Chem. listy, 45, 437 (1951).
6. Pavlikova, E., Zúka, J., Z. analyt. Chem. 159, 321 (1958).
7. Michal, J., Zúka, J., Chem. listy, 51, 56 (1957).
8. Bode, H., Tuschke, K.-J., Z. analyt. Chem., 157, 414 (1957).
9. Бусев А. И., Кирспуу Х. К., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 219, 215 (1968).
10. Кирспуу Х. К., Бусев А. И., Ж. аналит. химии, 23, 354 (1968).
11. Rosenbaum, A., Kirchberg, H., Liebnitz, E., J. prakt. Chem., 19, 1 (1963).
12. Jensen, K. A., Krishnan, V., Acta Chem. Scand., 21, 2904 (1967).

13. Лурье Ю. Ю., Справочник по аналитической химии. Изд. «Химия», М., 1965, стр. 230.
14. Коростелев П. П., Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М., 1964.

Поступила: 16/XI 1970 г.

VASKDIETÜLDISELEENOKARBAMINAADI KASUTAMISE VÕIMALUSTEST HÕBEDA JA ELAVHÕBEDA SPEKTRO- FOTOMEETRILISEKS MÄÄRAMISEKS

A. Busev, H. Kirspuu, H. Kokk, A. Tulp

Resümee

Käesolevas töös on uuritud vaskdietüldiseleenokarbaminaadi (kloroformis) vahetusreaktsiooni vesilahuses olevate hõbeda ja elavhõbedaioonidega ning selle reaktsiooni kasutamise võimalusi nimetatud ionide mikrohuikade fotomeetriliseks määramiseks. On näidatud, et vaskdietüldiseleenokarbaminaat võib olla analüütiliseks reaktiiviks ja töötatud välja meetodikad hõbeda ja elavhõbeda määramiseks mitmetes kloriidides (NaCl, KCl jt.).

USE OF COPPERDIETHYLDISELENOCARBAMINATE IN DETERMINATING SMALL AMOUNTS OF SILVER AND MERCURY SPECTROFOTOMETRICALLY

A. Busev, H. Kirspuu, H. Kokk, A. Tulp

Summary

The exchange reaction of copperdiethyldiselenocarbamate in the chloroform phase with silver and mercury in water solutions has been studied with the aim to determine small amounts of silver and mercury.

It has been found that copperdiethyldiselenocarbamate may be used as a photometric reagent and the method for determining silver and mercury in several chlorides (NaCl, KCl etc.) has been elaborated.

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ НЕКОТОРЫХ АРИЛМАГНИЙБРОМИДОВ С КЕТОНАМИ

А. Пильт, Х. Уус, А. Туулметс

Лаборатория химической кинетики и катализа

Исследована кинетика реакции фенилмагнийбромида с пинаколином в диэтиловом эфире и с бензофеноном в тетрагидрофуране. Определенный в псевдомономолекулярных условиях формальный порядок реакции по фенилмагнийбромиду выше 2. Реакционная способность арилмагнийбромидов возрастает с повышением электронной плотности на α -углероде, чувствительность к влиянию последнего повышается при переходе в более сильно сольватирующий растворитель.

Количественная сторона реакций арилмагнийгалогенидов с электронодонорными субстратами изучена недостаточно. В то же время арилмагнийгалогениды по различным свойствам, как, например, положение равновесия Шленка в растворах [1], ассоциация [2] и т. д., отличаются от алкильных соединений. Детальное исследование реакций арильных магнийорганических соединений может дать ценный дополнительный материал для установления общих закономерностей протекания реакции Гриньяра и зависимости реакционной способности реагентов от строения в этой реакции.

Нами исследована кинетика реакции фенилмагнийбромида с пинаколином в диэтиловом эфире и некоторых замещенных фенилмагнийбромидов с бензофеноном в тетрагидрофуране при большом избытке реактива Гриньяра, т. е. в псевдомономолекулярных условиях проведения реакции.

Экспериментальная часть

Все реагенты тщательно очищались, их чистота проверялась при помощи газо-жидкостной хроматографии. Растворители перегонялись непосредственно перед употреблением из раствора реак-

тива Гриньяра. Все операции с очищенными реагентами и растворами Гриньяра проводились в атмосфере чистого сухого аргона.

Арилмагнийбромиды готовились обычным способом, фильтровались через стеклянный фильтр и разбавлялись до нужной концентрации. Непосредственно перед измерениями растворы анализировались на содержание основного магния.

Кинетика реакции фенилмагнийбромида с пинаколином измерялась по выделению тепла в ходе реакции, согласно методике, описанной ранее [3]. Для измерения кинетики реакции *n*-толилмагнийбромида с бензофеноном применялась такая же термографическая, несколько модифицированная методика, описанная в [4]*. Во всех случаях псевдомономолекулярные константы скорости реакции вычислялись при помощи дифференциального метода, как описано в [4].

Кинетика реакций фенил- и *n*-хлорфенилмагнийбромидов с бензофеноном изучалась спектрофотометрически на приборе «СФ-4». Применялись плотно закрываемые, термостатируемые с точностью $\pm 0,1^\circ\text{C}$, изготовленные из кварцевого стекла кюветы объемом около 6 мл. Толщина слоя раствора была 20 мм. Перед началом эксперимента в кювету измерения ввели при помощи микрошприца около 0,01 мл раствора бензофенона в тетрагидрофуране. Начальная концентрация кетона в реакционной смеси была около 0,003 *N*.

Как видно из рис. 1, в области максимума поглощения света бензофеноном фенилмагнийбромид имеет также сильное поглощение, поэтому измерения проводились при длинах волны 350—360 мкм. Продукты реакции (в основном броммагнийтрифенилкарбинолят) в этой области практически не поглощают.

После введения кетона в реакционную смесь существенного сдвига максимума в спектре не наблюдалось, однако оптическая

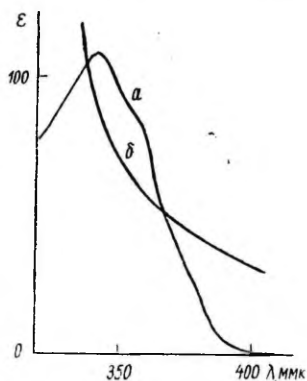


Рис. 1. Часть ультрафиолетового спектра бензофенона (а) и фенилмагнийбромида (б) в тетрагидрофуране

* Эксперимент с *n*-толилмагнийбромидом провела С. Вайга.

плотность раствора всегда оказывалась заметно больше ожидаемой на основании коэффициента молярной экстинкции бензофенона. Это объясняется частичным связыванием бензофенона в комплекс с магнийорганическим соединением, который имеет максимум поглощения вблизи максимума бензофенона и поглощает значительно сильнее последнего.

Если в общем случае в системе параллельно-последовательных реакций первого или псевдопервого порядка концентрация i -того вещества выражается [5]:

$$x_i = a_{i0} + \sum a_{ij} e^{-\lambda_j t},$$

где a и λ — функции от констант скоростей элементарных стадий реакции, то суммарная оптическая плотность реакционной смеси

$$D = \sum_i \varepsilon_i a_{i0} + \sum_i \sum_j^n \varepsilon_i a_{ij} e^{-\lambda_j t},$$

где ε — коэффициенты молярной экстинкции и m — количество продуктов, поглощающих свет при экспериментальной длине волны.

Одним из нас было показано [6, 7], что, применив определенный дифференциальный метод расчета константы скорости реакции, имеем

$$-\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \ln \frac{dD}{dt} = k_{\text{набл}} = \lambda_{\text{min}},$$

где содержание λ_{min} определяется конкретным механизмом реакции. Свидетельством практической применимости метода является прямая зависимость в координатах $\ln \frac{\Delta D}{\Delta t} - t$, начиная с достаточно малых глубин превращения. Наклон с обратным знаком этой прямой дает значение наблюдаемой константы скорости. Таким же образом были вычислены константы скорости и в этой работе.

Обсуждение результатов

На рис. 2 изображены зависимости псевдомономолекулярных констант скорости реакций фенилмагнийбромида с пинаколином в диэтиловом эфире при 20°С (а) и с бензофеноном в тетрагидрофуране при 25°С (б) от концентрации реактива Гриньяра.

Формальный порядок по фенилмагнийбромиду реакции с пинаколином в диэтиловом эфире около 2,5 и окажется еще выше после учета ассоциации реактива Гриньяра подобно [8], а в случае реакции с бензофеноном в тетрагидрофуране около 3. Обработка данных на основании простой формальной тримолекуляр-

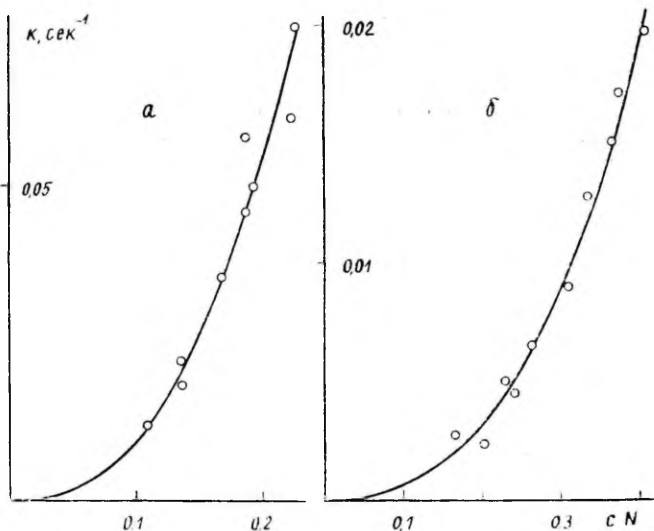
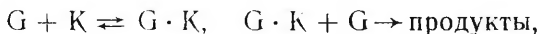


Рис. 2. Зависимость псевдомолекулярной константы скорости от концентрации фенилмагнибромидов: а — в реакции с пинаколином в диэтиловом эфире, б — в реакции с бензофеноном в тетрагидрофуране.

ной схемы [9], которая дала вполне удовлетворительные результаты в случае алкилмагнибромидов в разных растворах [4, 8—10]:



где G — реактив Гриньяра или его реакционноспособная частица и K — кетон, не привела к разумным результатам. Обнаруженные факты подчеркивают сложность механизма этой реакции, на что указывалось уже ранее [4, 8].

Наряду с вопросами механизма реакции представляет интерес влияние заместителей в фенильном радикале на реакционную способность арилмагнибромидов. Иделстейн и Бекер [11] исследовали реакцию замещенных фенилмагнибромидов с бензонитрилом (0,38 N реактив Гриньяра в тетрагидрофуране, молярное соотношение с бензонитрилом 1:1, темп. 30°С) и нашли удовлетворительную корреляцию между логарифмами констант скоростей и полярными константами заместителей σ^0 , значение параметра чувствительности $\rho^0 = -2,85$.

Мы определили в реакциях 0,35 N растворов арилмагнибромидов с бензофеноном в среде тетрагидрофурана при 25°С следующие псевдомолекулярные константы скорости: n -толилмагнибромид 0,30 сек^{-1} , фенилмагнибромид 0,014 сек^{-1} и

п-хлорфенилмагнийбромид $0,0043 \text{ сек}^{-1}$. Значение ρ^0 порядка -4 , однако корреляция с σ^0 плохая (рис. 3).

На рис. 3 помещены также данные Хольма [12] для реакций этих же арилмагнийбромидов с ацетоном и бензофеноном в диэтиловом эфире при 20°C (реактив Гриньяра $0,5 \text{ N}$, кетон $0,05 \text{ N}$). Значение ρ^0 в случае обоих кетонов около $-1,5$. Такого типа

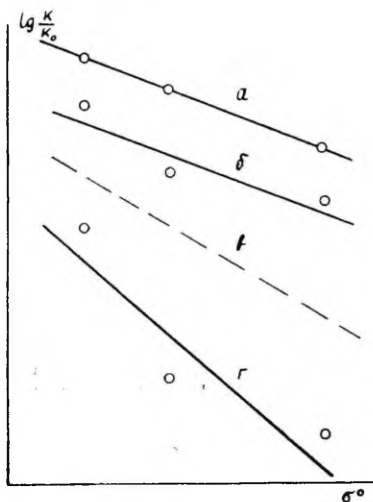


Рис. 3. Зависимость реакционной способности арилмагнийбромидов от σ^0 в реакциях: а — с ацетоном, б — с бензофеноном (в диэтиловом эфире). в — с бензонитрилом, г — с бензофеноном (в тетрагидрофуране)

зависимость была установлена также в случае реакции с *l*-гексином [13].

Во всех изученных случаях (см. также рис. 3) реакционная способность арилмагнийбромидов повышается с ростом электронной плотности на α -углероде органического радикала. Чувствительность же к этому повышается при переходе в более сильно сольватирующий растворитель. Открытым остается вопрос, зависит ли константа скорости реакции простым образом от поляризованности связи $\text{Ag} - \text{Mg}$ или же осуществляется влияние последнего через смещение положения равновесий Шленка и ассоциации (ср., напр. [2, 14]).

ЛИТЕРАТУРА

1. Smith, M. B., Becker, W. E., *Tetrahedron*, **22**, 3027 (1966).
2. Walker, F. W., Ashby, E. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 3845 (1969).
3. Туулметс А., *Кинетика и катализ*, **5**, 74 (1964).
4. Коппель Ю., Маргна, Л., Туулметс, А., *Реакц. способн. орг. соед.*, **5**, 1041 (1968).
5. Matsen, F. A., Franklin, J. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 3337 (1950).
6. Туулметс А., *Реакц. способн. орг. соед.*, **5**, 179 (1968).

7. Туулметс А., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 235, 114 (1969).
8. Туулметс А., Реакц. способн. орг. соед., **6**, 854 (1969).
9. Ashby, E. C., Duke, R., Neumann, H. M., J. Am. Chem. Soc., **89**, 1964 (1967).
10. Коппель Ю., Туулметс А., Реакц. способн. орг. соед., **7**, 1187 (1970).
11. Edelstein, H., Becker, E. I., J. Org. Chem., **31**, 3375 (1966).
12. Holm, T., Acta Chem. Scand., **23**, 579 (1969).
13. Dessy, R. E., Salinger, R. M., J. Org. Chem., **26**, 3519 (1961).
14. Evans, D. F., Fazakerley, V., Chem. Commun., **1968**, 974.

Поступила: 23/X 1970 г.

MÖNINGATE ARÜÜLMAGNEESIUMBROMIIDIDE JA KETOONIDE VAHELISTE REAKTSIOONIDE KINEETIKA

A. Pilt, H. Uus, A. Tuulmets

Resümee

On uuritud kineetiliselt fenüülmagneesiumbromiidi reaktsiooni pinakoliiniga etüleetris ning bensofenooni tetrahydrofuraanis. Pseudomonomolekulaarsetes tingimustes määratud reaktsiooni formaalne järk fenüülmagneesiumbromiidi järgi ületab 2. Arüülmagneesiumbromiidide reaktsioonivõime kasvab elektrontiheduse suurenemisega α -süsinikul, tundlikkus viimase mõjule kasvab üleminekul tugevamalt solvateerivasse lahustisse.

KINETICS OF THE REACTION OF SOME ARYLMAGNESIUM BROMIDES WITH KETONES

A. Pilt, H. Uus, A. Tuulmets

Summary

The kinetics of the reaction of phenylmagnesium bromide with pinacoline (in ethyl ether) and with benzophenone (in tetrahydrofuran) has been investigated. The formal order of the reaction towards phenylmagnesium bromide exceeds 2.0 as established in pseudo-first-order conditions. The reactivity of arylmagnesium bromides increases with increasing the electron density on their α -carbon atoms. The selectivity to the influence of the latter rises when the solvent is substituted by a stronger solvating medium.

ИССЛЕДОВАНИЕ АМИНОКИСЛОТНОГО СОСТАВА НЕКОТОРЫХ ЗМЕИНЫХ ЯДОВ

Т. Илометс, Эв. Педак¹, Э. Сиигур, Х. Вооро

Кафедра органической химии

Методами хроматографии и электрофореза на бумаге определялся качественный аминокислотный состав кислотных гидролизатов ядов змей *Ancistrodon halys caraganus* (щитомордник), *Vipera lebetina obtusa* (гюрза), *Vipera berus berus* (обыкновенная гадюка) и *Naja naja oxiana* (кобра) — всего 17 аминокислот в каждом гидролизате.

Различия наблюдались в количественном составе ядов. По результатам анализа на автоматическом анализаторе аминокислот яд *N. naja oxiana* отличается высоким содержанием лизина и серусодержащих аминокислот (цистин, метионин); глютаминовой кислоты содержится меньше чем в остальных ядах, что также подтверждают данные денситометрического анализа (определяли основные и нейтральные аминокислоты, аспарагиновую и глютаминовую кислоту).

Остальные яды близки по количественному содержанию аминокислот.

Яды змей состоят главным образом из токсических и нетоксических белков, которые составляют 90—95% от общего количества яда. Остальную часть образуют неорганические соли, нуклеозиды и другие низкомолекулярные вещества.

В последнее время очень интенсивно изучают белковый состав змеиных ядов. Аминокислотный состав ядов гораздо меньше исследован: качественно определено содержание аминокислот в ядах *Vipera russelii* и *V. aspis* [1], *Naja naja atra* и *Agkistrodon acutus* [2], и нескольких фракций яда *V. ammodytes* [3, 4] методом двумерной бумажной хроматографии.

Количественный аминокислотный состав определен для некоторых фракций ядов *Agkistrodon halys* [5], *Naja nigricollis* [6].

¹ Научно-исследовательский институт ветеринарии и животноводства ЭССР. Тарту.

Naja naja [7,8], *Vipera palestinae* [9], *Crotalus terrificus* [10], *Naja haje haje* [11] и др.

Целью настоящего исследования было определение качественного и количественного аминокислотного состава ядов некоторых змей обитающих на территории СССР: *Ancistrodon halys caraganus* — щитомордник, *Vipera lebetina obtusa* — гюрза, *Vipera berus berus* — обыкновенная гадюка, и *Naja naja oxiana* — среднеазиатская кобра.

Экспериментальная часть

Качественный анализ: Яды были гидролизваны 6*N* HCl в течение 20 часов в ампулах на кипящей водяной бане. Гидролизат растворяли в 1 мл 10%-ного раствора 2-пропанола и хранили в холодильнике. Аминокислотный состав гидролизата исследовали хроматографически, электрофоретически и сочетанием этих двух методов. Хроматографию на бумаге проводили в системе 1-бутанол — уксусная кислота — вода (4:1:1) нисходящим методом. После трехкратного хроматографирования бумагу проявляли 0,25%-ным раствором нингидрина в ацетоне. При помощи значений R_f и свидетелей идентифицировали следующие аминокислоты (в порядке возрастания R_f): цистин, лизин, гистидин, аргинин, аспарагиновая кислота, серин, глицин, глютаминовая кислота, треонин, аланин, изолейцин, лейцин (рис.). Триптофан определили из щелочных гидролизатов ядов (гидролиз при помощи Ba(OH)₂).

Электрофорез проводили в буферном растворе с pH=5,1 (пиридин — уксусная кислота — вода), при котором гидролизат разделился на три фракции: основные (лизин, гистидин, аргинин), нейтральные и кислые (аспарагиновая и глютаминовая кислоты) аминокислоты. Электрофорез оказался очень быстрым методом анализа: при градиенте потенциала 29 в/см разделения достигли уже в течение 1 часа.

Количественный анализ: 1. Для определения количественного аминокислотного состава яды гидролизовали 6*N* HCl при 110° в термостате в течение 22 и 70 часов. Анализ проводился на автоматическом анализаторе аминокислот фирмы «Hitachi». При расчете хроматограмм для глицина, аланина, валлина, лейцина, изолейцина, метионина (с внесением поправки на 10%-ное расщепление при хроматографии), фенилаланина, гистидина и лизина использовалось полученное при анализе содер-

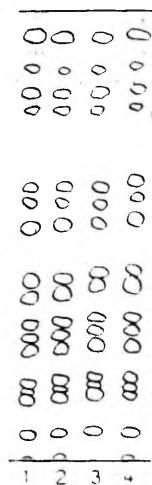


Рис. Хроматограммы кислотных гидролизатов змеиных ядов.
1) *Anc. halys*, 2) *N. naja*, 3) *Vip. lebetina*, 4) *Vip. berus*.

жание аминокислоты (в 22- или 70-часовом опыте). В то время как для аспарагиновой и глютаминовой кислот, серина, треонина, пролина, тирозина и аргинина, которые частично разрушаются при гидролизе, их содержание рассчитывалось путем экстраполяции на нулевое время по формуле [12]:

$$\lg A_0 = \frac{t_2}{t_2 - t_1} \lg A_1 - \frac{t_1}{t_2 - t_1} \lg A_2,$$

где A_0 , A_1 , A_2 — содержание аминокислоты после гидролиза в течение t_0 , t_1 и t_2 часов.

Содержание цистина следует экстраполировать на нулевое время, однако и это исправленное значение нужно увеличить на 10% как и у метионина [12].

Триптофан определялся *n*-диметиламинобензальдегидом спектрофотометрически [13].

Общий состав белка в исследуемых ядах определялся по методу Лоури [14] и рассчитывалось содержание аминокислот в белковой части ядов. Полученные результаты приведены в табл. 2, 3, 4, 5.

2. Определялись взаимоотношения трех фракций (основная, нейтральная и кислая) в ядах *V. berus*, *V. lebetina* и *Naja naja*. Фракции были получены путем электрофорезы при pH=5,1, проявлены нингидрином и фиксированы ацетоновым раствором $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Интенсивность полученных розовых пятен измерялась денситометрически и по полученным данным определялся процентный состав отдельных фракций от общего количества аминокислот (табл. 1).

Таблица 1

Яд змеи	Основные аминокислоты	Нейтральные аминокислоты	Глютаминовая кислота	Аспарагиновая кислота
<i>V. berus</i>	18,0	60,5	11,0	10,5
<i>V. lebetina</i>	19,6	56,8	11,1	12,4
<i>N. naja</i>	18,5	64,8	6,4	10,3

Обсуждение результатов

По данным качественного анализа все исследуемые яды содержат 18 аминокислот и, подобно ядам *V. russellii* и *V. aspis* [1], различимы между собой.

При сравнении количества отдельных аминокислот в различных ядах сразу бросается в глаза относительно высокое содер-

жание цистина и метионина (серусодержащие аминокислоты), а также лизина в яде кобры (см. табл. 4). По мнению некоторых авторов токсичность яда змеи обусловлена большим содержанием серы. Можно предполагать, что токсичность главной токсической фракции яда кобры — нейротоксина — связана с высоким содержанием в ней цистина [6, 8]. Лизин, по-видимому, сконцентрирован в менее токсической фракции, в кобрамин, которая по литературным данным содержит эту аминокислоту в заметном количестве.

По полученным нами результатам яд кобры отличается от других ядов малым количеством глютаминовой кислоты (точнее, глютамина + глютаминовой кислоты; так как в ходе гидролиза глютамин превращается в кислоту). Данные, полученные денситометрически, в этом отношении совпадают с результатами общего анализа аминокислот.

Все изученные яды содержат сравнительно много аспарагиновой кислоты (вернее, аспарагина + аспарагиновой кислоты). Полученные нами данные по аминокислотному составу цельного яда *A. halys* хорошо совпадают с аминокислотным составом фракций яда *A. halys blomhoffii* — протеиназ *a*, *b* и *c* [5].

V. lebetina obtusa и *V. berus berus* как представители одного вида змей (*Vipera*) имеют близкие по количественному аминокислотному составу яды.

Содержание белка (по Лоури) колеблется в пределах 90%, за исключением яда кобры, который, по данным анализа, состоит исключительно из белкоподобных компонентов.

В заключение можно сказать, что количественный аминокислотный состав в какой-то мере характеризует данный яд, но яды змей одного и того же вида трудно различать только по их аминокислотному составу.

Таблица 2

Количественный аминокислотный состав яда

Vipera berus berus

Условия гидролиза: 6 N HCl, 110° C

22 ч. — 4,67 мг яда, 70 ч. — 4,81 мг

Аминокислота	% на сухое вещество	% на общее содержание белка
Содержание белка ¹	87,0	
Аспарагиновая кислота	8,32	9,56
Треонин	2,63	3,02
Серин	2,95	3,39
Глютаминовая кислота	6,61	7,60

Аминокислота	% на сухое вещество	% на общее содержание белка
Пролин	3,80	4,37
Глицин	3,06	3,52
Аланин	1,91	2,20
Цистин	1,30	1,49
Валин	3,90	4,48
Метнионин	0,57	0,66
Изолейцин	3,49	4,01
Лейцин	1,82	2,09
Тирозин	3,63	4,16
Фенилаланин	2,34	2,69
Лизин	6,71	7,71
Гистидин	9,16	10,50
Аргинин	3,89	4,47
Триптофан ²	2,17	2,50

¹ — по Лоури; ² — спектрофотометрически по Спансу.

Таблица 3

Количественный аминокислотный состав яда
Ancistrodon halys caraganus

Условия гидролиза: 6 N HCl, 110° C

22 ч. — 5,41 мг яда; 70 ч. — 5,07 мг

Аминокислота	% на сухое вещество	% на общее содержание белка
Содержание белка ¹	92,8	
Аспарагиновая кислота	10,72	11,60
Треонин	3,40	3,66
Серин	4,90	5,28
Глютаминовая кислота	8,91	9,61
Пролин	2,82	3,04
Глицин	3,33	3,59
Аланин	2,40	2,59
Цистин	3,13	3,38
Валин	3,72	4,01
Метнионин	0,68	0,73
Изолейцин	3,60	3,88
Лейцин	2,40	2,59
Тирозин	5,25	5,66
Фенилаланин	2,96	3,19
Лизин	5,27	5,68
Гистидин	9,73	10,50
Аргинин	4,70	5,08
Триптофан ²	1,84	1,98

¹ — по Лоури; ² — спектрофотометрически по Спансу.

Таблица 4

Количественный аминокислотный состав яда
Naja naja oxiana

Условия гидролиза: 6 N HCl, 110° C

22 ч. — 5,23 мг яда; 70 ч. — 5,53 мг

Аминокислота	% на сухое вещество	% на общее содержание белка
Содержание белка ¹	100,0	
Аспарагиновая кислота	10,00	10,00
Треонин	5,01	5,01
Серин	3,02	3,02
Глютаминовая кислота	4,57	4,57
Пролин	4,83	4,83
Глицин	3,63	3,63
Аланин	2,11	2,11
Цистин	12,75	12,75
Валин	7,28	7,28
Метионин	2,34	2,34
Изолейцин	2,85	2,85
Лейцин	4,02	4,02
Тирозин	4,07	4,07
Фенилаланин	2,11	2,11
Лизин	14,94	14,94
Гистидин	8,34	8,34
Аргинин	3,72	3,72
Триптофан ²	0,58	0,58

¹ — по Лоурн; ² — спектрофотометрически по Спансу.

Таблица 5

Количественный аминокислотный состав яда
Vipera lebetina obtusa

Условия гидролиза: 6 N HCl, 110° C

22 ч. — 4,66 мг яда; 70 ч. — 5,67 мг

Аминокислота	% на сухое вещество	% на общее содержание белка
Содержание белка ¹	93,2	
Аспарагиновая кислота	10,72	11,62
Треонин	2,51	2,69
Серин	2,63	2,83
Глютаминовая кислота	8,51	9,15
Пролин	3,98	4,27
Глицин	2,18	2,34
Аланин	2,53	2,71
Цистин	1,11	1,19
Валин	3,34	3,58

Аминокислота	% на сухое вещество	% на общее содержание белка
Метноин	0,67	0,72
Изолейцин	2,47	2,65
Лейцин	2,47	2,65
Тирозин	3,31	3,56
Фенилаланин	3,06	3,28
Лизин	5,62	6,03
Гистидин	12,62	13,68
Аргинин	2,40	2,58
Триптофан ²	2,55	2,74

¹ — по Лоурн; ² — спектрофотометрически по Спансу.

ЛИТЕРАТУРА

1. Grasset, E., Brechbuhler, T., Schwartz, D., Pongratz, E., «Venoms», edited by E. E. Buckley and N. Porges, Washington 1956, p. 153.
2. Suzuki, T., Hagihara, F., Takagi, Y., J. Pharm. Soc. Japan, **74**, 67 (1954).
3. Muic, N., Piantanida, M., Z. physiol. Chem. (Hoppe-Seyler's), **299**, 6 (1955).
4. Stanic, M., Schweiz. Z. Path. Bakt., **22** (5), 598 (1959).
5. Oshima, G., Iwanaga, S., Suzuki, T., J. Biochem. (Tokyo), **64** (2), 215 (1968).
Oshima, G., Matsuo, Y., Iwanaga, S., Suzuki, T., J. Biochem. (Tokyo), **64**, 227 (1968).
6. Karlsson, E., Eaker, D. L., Porath, J., Biochim. Biophys. Acta, **127** (2), 505 (1966).
7. Larsen, P. R., Wolff, J., J. Biol. Chem., **243** (6), 1283 (1968).
8. Sasaki, T., J. Pharm. Soc. Japan, **77**, 848 (1950).
9. Moroz, Ch., de Vries, A., Sela, M., "Animal Toxins", edited by Russell F. E. and Saunders, P. R., Pergamon Press, 1967, p. 303.
10. Fischer, F. G., Dörfel, H., Z. physiol. Chem. (Hoppe-Seyler's), **297**, 278 (1954).
11. Botes, D. P., Strydom, D. J., J. Biol. Chem., **244** (15), 4147 (1969).
12. Физико-химические методы изучения, анализа и фракционирования биополимеров. Изд. «Наука», М.-Л., 1966, стр. 149.
13. Spies, J. R., Anal. Chem., **22**, 1947 (1950).
Spies, J. R., Chambers, D. C., Anal. Chem., **20**, 30 (1948).
14. Lowry, O. H., Rosebrough, N. J., Farr, A. L., Randall, R. I., J. Biol. Chem., **193** (1), 265 (1951).

Поступила 17/IX 1971 г.

MÖNEDE MAOMÜRKIDE AMINOHAPPELISE KOOSTISE UURIMINE

T. Ilomets, Ev. Pedak, E. Siigur, H. Vooro

Resümee

Uuriti nelja mao — kilpnokislase (*Ancistrodon halys caraganus*), gürsa (*Vipera lebetina obtusa*), hariliku rästiku (*Vipera berus berus*) ja kobra (*Naja naja oxiana*) mürgi happeliste hüdrolüsaatide aminohappelise koostise kvalitatiivselt ja kvantitatiivselt. Identifitseeriti 18 aminohapet, kusjuures trüptofaan määrati eraldi leeliselisest hüdrolüsaadist. Aminohapete kvalitatiivne sisaldus uuritavais mürkides sedastati paberkromatograafiliselt. Erinevusi ei täheldatud.

Aluseliste, happeliste ja neutraalsete aminohapete sisaldus tehti kindlaks ilmutatud paberelektroforegrammide densitometreerimise teel.

Aminohapete kvantitatiivne sisaldus määrati aminohapete automaatanalüsaatori abil. *Vipera lebetina*, *Vipera beruse* ja *Ancistrodon halys* mürgid on aminohapete kvantitatiivse sisalduse poolest üksteisega võrdlemisi sarnased. Tunduvalt erineb aga eelmistest *Naja naja* mürk, milles on rohkem lüsiini, tsüstiini, metioniini ja vähem glutamiinhapet.

Mürkide valgusisaldus määrati Lowry meetodil.

INVESTIGATION OF AMINO ACID COMPOSITION OF SOME SNAKE VENOMS

T. Ilomets, Ev. Pedak, E. Siigur, H. Vooro

Summary

The qualitative and quantitative amino acid composition of the venoms of *Ancistrodon halys caraganus*, *Vipera berus berus*, *Vipera lebetina obtusa* and *Naja naja oxiana* have been examined. By paper chromatography and paper electrophoresis eighteen amino acids have been identified, quantitative data obtained by «Hitachi» automatic amino acid analyzer.

It has been found that *Naja naja oxiana* venom contains more lysine, cystine and methionine and less glutamic acid than the three other ones.

ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ЗМЕИНЫХ ЯДОВ МЕТОДОМ ДИСК-ЭЛЕКТРОФЕРЕЗА В ПОЛИАКРИЛАМИДНОМ ГЕЛЕ

Т. Илометс, Э. Сиигур, Х. Вооро

Кафедра органической химии

Диск-электрофорез в полиакриламидном геле применялся для фракционирования ядов змей *Ancistrodon halys caraganus* (шитомордник), *Vipera lebetina obtusa* (гюрза), *Vipera berus berus* (обыкновенная гадюка) и *Naja naja oxiana* (кобра).

Яд *A. halys* разделился на 12 анодных и 15 катодных фракций, *V. lebetina* — на 15 анодных и 17 катодных, *V. berus* — на 11 анодных и 19 катодных, и *N. naja* — на 8 анодных и 15 катодных фракций.

Измерены расстояния фракций от стартовой линии и рассчитаны относительные подвижности ($u_{отн}$).

Методы биоорганического анализа в последнее время нашли широкое применение и при анализе змеиных ядов, например выработанный Дэвисом, Орнштейном и Реймондом [1] диск-электрофорез в полиакриламидном геле.

Метод с использованием полиакриламидного геля обладает высокой разрешающей способностью, поскольку этот гель ведет себя как молекулярное сито, благодаря чему белковые молекулы разделяются не только в соответствии с их зарядом, но и в соответствии с их молекулярными размерами. Этим объясняется большое количество фракций, полученных при разделении змеиных ядов диск-электрофорезом.

Авторам работы [2] удалось разделить яды змей *Elapidae* от 17 до 23 фракции, в зависимости от вида змей. Цвислер [3], изучая яды змей *Viperidae*, *Crotalidae* и *Elapidae*, наблюдал различия даже на электрофореграммах ядов змей одного и того же рода. На основании этих данных он пришел к выводу, что можно идентифицировать незнакомые яды при помощи электрофореза в полиакриламидном геле. К тому же выводу пришли и Басу и сотр. [4], сравнивая яды элапидов и кроталидов между собой.

Метод диск-электрофореза можно использовать также при изучении гомогенности фракций ядов, полученных другими методами [5].

Целью настоящей работы явилось разделение ядов некоторых змей Средней Азии и *Vipera berus berus* при помощи диск-электрофореза в полиакриламидном геле и сравнение ядов между собой на основании полученных электрофореграмм.

Экспериментальная часть

Реактивы: акриламид Харьковского завода химреактивов, «чистый» — перекристаллизовывался из бензола; 2-амино-2-гидроксиметил-1,3-пропандиол (Трис) Олайнского завода химреактивов, «чистый», NN'-метиленбисакриламид (Бис) синтезировался двумя методами: 1) из акриламида [6] и 2) из акрилонитрила [7]. Полученный препарат имел температуру плавления в интервале 176—182 °С. Глицин, рибофлавин, триэтаноламин — все марки «чистый». Краситель — Amidoschwartz 10 В (Bayer). Яды: Исследовались яды следующих змей: 1) щитомордник — *Ancistrodon halys caraganus*, 2) обыкновенная гадюка — *Vipera berus berus*, 3) гюрза — *Vipera lebetina obtusa*, 4) кобра — *Naja naja oxiana*.

Сухой нативный яд растворялся в тридистиллированной воде (200—500 мкг яда в 0,1 мл).

Таблица

№	Яд змеи	Буферный р-р	Кол-во яда (мкг)	Сила тока (ма/труб)	Время (мин.)	Темп. °С	Кол-во фракций
Электрофорез к аноду:							
1.	<i>Ancistrodon halys caraganus</i>	Трис-глицин	284	3,0	149	22—28	12
2.	<i>Vipera berus berus</i>	(рН=8,48)	291	3,0	149	22—28	11
3.	<i>Vipera lebetina obtusa</i>	„	334	3,0	149	22—28	15
4.	<i>Naja naja oxiana</i>	„	695	3,0	149	22—28	8
Электрофорез к катоду:							
1.	<i>Ancistrodon halys caraganus</i>	Ацетат-глицин	310	3,0	155	18—27	15
2.	<i>Vipera berus berus</i>	(рН=4,0)	300	3,0	155	18—27	19
3.	<i>Vipera lebetina obtusa</i>	„	389	3,0	155	18—27	17
4.	<i>Naja naja oxiana</i>	„	419	3,0	155	18—27	15

Методика: Электрофорез проводился соответственно методике, выработанной Дэвисом [1, 8] и Рейсфельдом [8, 9]. Стандартные растворы готовились по Дэвису [1] (анодный электрофорез) и Нагай [10] (катодный электрофорез). Применялась фотополимеризация; в качестве системы катализатора-инициатора служил рибофлавин-триэтаноламин.

При анодном электрофорезе (рН=8,48; Трис-глицин) использовался 7,5%-ный гель, при катодном (рН=4,0; глицин — уксусная кислота) — 10%-ный гель.

рН буферных растворов измерялся при помощи лабораторного рН-метра ЛПУ-01.

Напряжение электрофореза регулировалось так, чтобы сила тока достигла 3 ма по трубке; продолжительность опыта 120—150 мин. Охлаждение — ледяной водой.

Расстояния фракций от стартовой линии измерялись при помощи измерительного микроскопа МИР-12.

Конкретные условия электрофореза и схемы соответствующих электрофореграмм приведены в таблице.

Обсуждение результатов

При помощи диск-электрофореза яды разделились на 15—19 катодных и 8—15 анодных фракций.

Характеристика анодных фракций:

1. Яд *A. halys* — 12 анодных фракций, из них 1 интенсивная, 7 средних, 4 слабых. Медленно движущихся фракций нет.
2. Яд *V. berus* — 11 анодных фракций, из них 4 интенсивно окрашенных, 4 средних и 3 слабых. Общая подвижность фракций ниже чем в яде *A. halys*.
3. Яд *V. lebetina* — 15 анодных фракций, из них 5 интенсивных, 7 средних и 3 слабых фракций.
4. *N. naja* — 8 анодных фракций, из них 1 интенсивная, 4 средних, 3 слабых.

Количество фракций и их общая подвижность оказались самыми низкими в яде кобры (среди изученных ядов).

Отличие яда кобры еще раз подчеркивает факт, что химический состав яда зависит от генетического происхождения змеи.

Характеристика катодных фракций:

При разделении к катоду пришлось повысить концентрацию нижнего (разрешающего) геля до 10%, а при яде *N. naja* даже до 12%, так как в 7,5%-ном геле быстрые фракции двигались вместе с фронтом. Можно предполагать, что молекулы, мигрирующие к катоду, обладают меньшими размерами.

- 1) яд *A. halys* — 15 катодных фракций, из них 7 интенсивно окрашенных, 5 средних и 3 слабых;

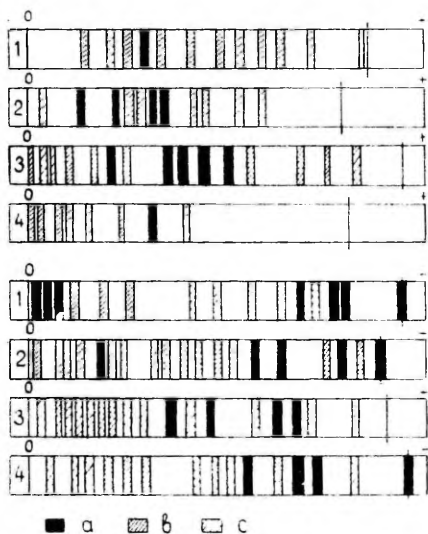


Рис. 1. Схема электрофореграмм змеиных ядов.
1. *Anc. halys*, 2. *Vip. berus*, 3. *Vip. lebetina*, 4. *Naja naja*.
a — интенсивно-, b — умеренно-, c — слабо окрашенная полоса.

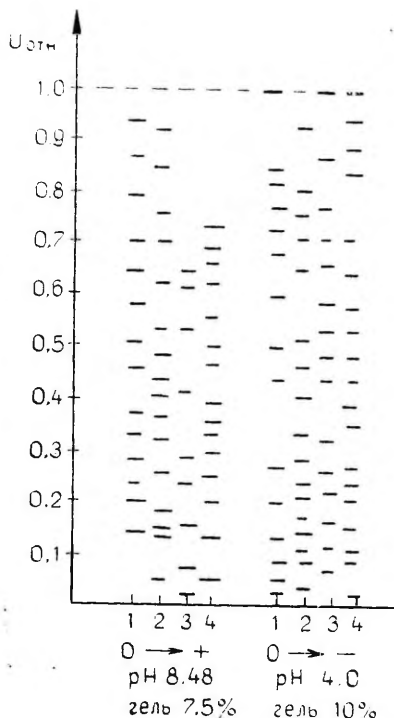


Рис. 2. Средние величины относительных подвижностей ($u_{отн}$) составных фракций ядов (окрашенные амидочерным).
1. *Anc. halys*, 2. *Vip. lebetina*, 3. *Naja naja*, 4. *Vip. berus*.

- 2) яд *V. berus* — 19 катодных фракций, из них 5 интенсивных, 9 средних и 5 слабых;
3) яд *V. lebetina* — 17 катодных фракций, из них 4 интенсивных, 4 средних и 9 слабых;
4) яд *N. naja* — 15 катодных фракций, из них 4 интенсивных, 4 средних и 7 слабых.

В трех ядах (за исключением яда гюрзы) одна интенсивная фракция продвигалась вместе с фронтом.

Измерены расстояния отдельных фракций от стартовой линии, но поскольку не удалось соблюсти постоянства всех условий эксперимента, полученные цифры не являются строгими характеристиками фракций.

Рассчитаны подвижности фракций относительно фронта, которые являются характерными для данных фракций величинами.

Имеется возможность различить изученные яды по относительным подвижностям некоторых фракций, так как есть фракции, характерные только определенному яду в конкретных условиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Davis, B. J., Ann. N. Y. Acad. Sci., **121**, 404 (1964).
2. Delori, P., Gillo, L., J. Chromatog., **34** (4), 531 (1968).
3. Zwisler, O., Z. Imm. Allerg. **129**, 444 (1965).
4. Basu, A. S., Parker, R., O'Connor, R., Can. J. Biochem., **47** (8), 807 (1969).
5. Larsen, P. R., Wolff, J., J. Biol. Chem., **243** (6), 1283 (1968).
6. Feuer, H., Lynch, U. E., J. Am. Chem. Soc., **75**, 5027 (1953).
7. Magat, E. E., Faris, B. F., Reith, J. E., Salisbury, F. L., J. Am. Chem. Soc., **73**, 1028 (1951).
8. Современные методы в биохимии, под ред. В. Н. Ореховича. Изд. «Медицина», М. 1968.
9. Williams, D. E., Reisfeld, R. A., Ann. N. Y. Acad. Sci., **121**, 373 (1964).
10. Nagai, Y., Gross, J., Piez, K. A., Ann. N. Y. Acad. Sci., **121**, 494 (1964).

Поступила 17/IX 1971 г.

MÖNEDE MAOMÜRKIDE LAHUTAMINE POLÜAKRÜÜLAMIIDGEEL-DISKELEKTROFOREESIL

T. Ilomets, E. Siigur, H. Vooro

Resümee

Võrreldi nelja mao — kilpnokislase (*Ancistrodon halys caraganus*), gürsa (*Vipera lebetina obtusa*), hariliku rästitiku (*Vipera berus berus*) ja kobra (*Naja naja oxiana*) mürke polüakrüülamiidgeel-diskelektroforeesi abil.

Mürgid erinesid üksteisest anoodi ja katoodi suunas liikuvate fraktsioonide arvu, suuruse ning keskmiste suhteliste elektroforeetiliste liikuvuste (u_{suht}) poolest.

Standardseis tingimuses saadud foregramme on võimalik kasutada maomürkide iseloomustamiseks ja ka identifitseerimiseks. Amidomustaga värvunud fraktsioonide arv iseloomustab ülalloetletud maomürke järgmiselt:

<i>Vip. berus</i>	11 anoodile ja 19 katoodile liikuvat fraktsiooni
<i>Vip. lebet.</i>	15 anoodile ja 17 katoodile liikuvat fraktsiooni
<i>Anc. halys</i>	12 anoodile ja 15 katoodile liikuvat fraktsiooni
<i>Naja naja</i>	8 anoodile ja 15 katoodile liikuvat fraktsiooni

FRACTIONATION OF SOME SNAKE VENOMS BY DISC ELECTROPHORESIS ON POLYACRYLAMIDE GEL

T. Ilomets, E. Siigur, H. Vooro

Summary

Venoms of four snakes — *Ancistrodon halys caraganus*, *Vipera lebetina obtusa*, *Vipera berus berus* and *Naja naja oxiana* have been fractionated using disc electrophoresis on polyacrylamide gel. The results are as following:

<i>Vip. berus</i>	11 anodic and 19 cathodic fractions
<i>Vip. lebetina</i>	15 anodic and 17 cathodic fractions
<i>Anc. halys</i>	12 anodic and 15 cathodic fractions
<i>Naja naja</i>	8 anodic and 15 cathodic fractions

The fractions have been characterized by the relative electrophoretic mobilities.

ИЗУЧЕНИЕ ЭСТЕРАЗНОЙ АКТИВНОСТИ ЯДА КОБРЫ (*NAJA NAJA OXIANA*) ДИСКЭЛЕКТРОФОРЕЗОМ В ПОЛИАКРИЛАМИДНОМ ГЕЛЕ

Т. Илометс, М. Мянник, Э. Сиигур

Кафедра органической химии

Яд кобры (*Naja naja oxiana*) фракционировался анодным дискэлектрофорезом в полиакриламидном геле при $\text{pH}=8,46$. Эстеразная активность определялась гистохимической методикой относительно α -нафтилацетата и ацетилхолинэстеразы. В зоне эстеразной активности (в том числе и ацетилхолинэстеразной) было отмечено до шести окрашенных полос.

В 1938 г. индийские ученые [1] открыли в яде кобры фермент, гидролизующий ацетилхолин. Позднее этот фермент (холинэстераза) был найден в ядах практически всех элапидов, но не в ядах гадюк [2].

Активность фермента широко варьируется не только в пределах одного семейства, но даже в ядах представителей одного рода змей (например *Naja*). В то время как яд *Naja melanoleuca* способен гидролизовать более чем трехкратное количество ацетилхолина в секунду по сравнению с собственным весом, в яде *Naja nigricollis* не обнаружили холинэстеразной активности [3, 4].

АХЭ-активность ядов также сильно зависит от способа высушивания яда — самой бережливой является лиофильная сушка [4].

Сразу после открытия ХЭ змеиных ядов появились работы, посвященные изучению физико-химических и химических свойств фермента. Физико-химические свойства ХЭ яда кобры подробно исследованы в работах Чаудхари [5, 6], который получил очищенный препарат фермента путем фракционированного осаждения сульфатами натрия и аммония. Полученный препарат оказался в 20 раз активнее исходного материала, имел изоэлектрическую точку при $\text{pH}=5,9$ и оптимальную для действия среду при $\text{pH}=7,4$. Нагреванием при температуре $t=60^\circ$ фермент терял активность в

течение 1 часа; инактивирующее действие имело также ультрафиолетовое излучение [5]. Из химических реагентов инактивирующей способностью обладают мягкие окислители (*n*-бензохинон, H_2O_2 и др.). Потерянная активность восстанавливается цистеином, аскорбиновой кислотой, цианидом натрия и сероводородом [5].

Много работ посвящено субстратной специфике ХЭ ядов змей. Целлер [7] называл ХЭ ядов новым типом холинэстераз, так как наряду со свойствами АХЭ появились некоторые свойства, характерные холинэстеразе сыворотки (т. н. псевдохолинэстераза): ХЭ змеиных ядов гидролизовала многие эфиры нехолинового происхождения (этилацетат [8], этоксиэтанолацетат, десоксикортикостеронацетат, кетопропанолацетат, фенилацетаты [9]).

Но распространяя эксперимент с этими субстратами на ХЭ эритроцитов (типичный представитель «истинных» ХЭ), получили аналогичные результаты [10].

Маунтер [11] исследовал кинетику гидролиза сложных эфиров ядом кобры. Скорость гидролиза алифатических эфиров уменьшается с возрастанием молекулярного веса эфира.

По данным Маунтера [11—13] ХЭ яда кобры гидролизует ацетил- β -метилхолин и триацетин, но не действует на трибутирин, бутирил- и бензоилхолины. Это является явным доказательством в пользу наличия именно ацетилхолинэстеразы.

Дэви и Саркар [5, 14] нашли, что яды всех элапидов гидролизуют ацетилхолин, но ни один яд кроме *Naja naja* не способен атаковать такие нехолиновые эфиры как этилбутират и трибутирин. Они также отмечали, что эзерин подавляет гидролиз ацетилхолина, но не этилбутирата и трибутирина тем же ядом [5]. На основании этих результатов они предположили, что фермент, атакующий ацетилхолин, отличается от фермента, гидролизующего этилбутират и трибутирин. По их мнению ХЭ ядов надо рассматривать как смесь изоферментов. Но пока это остается лишь предположением. Маунтер [13], например, утверждает, что т. к. не доказано существование не чувствительной к эзерину ароматической эстеразы в яде кобры, то можно с уверенностью говорить о наличии в яде кобры «истинной» ХЭ (ацетилхолинэстераза; ацетилхолин-ацетилгидролаза, К. Ф. 3. 1. 1. 7.), которая вполне сравнима с АХЭ эритроцитов и других тканей и органов.

Наличие ацетилхолинэстеразы и отсутствие других эстераз в ядах змей лишней раз доказывает ингибирование гидролиза алифатических эфиров эзерином в 10 мМ концентрации, кофеином, ДФФ, ТЭПФ и высокой концентрацией субстрата [2, 7, 15]. Фермент инактивируется еще взбалтыванием с несмешивающимися водой веществами — наверняка АХЭ яда кобры особенно чувствительна к инактивации адсорбцией на межфазовой поверхности [12].

Наряду с ХЭ в яде *Naja naja atra* найдена анти-ХЭ активность, которая измерялась добавлением яда *N. naja atra* к яду *Bungarus multicinctus* как мочучему источнику ХЭ. Авторы [16] подробно изучили химические и физические свойства анти-ХЭ. Они считают, что нестабильность АХЭ яда формозской кобры связана с наличием в яде анти-ХЭ (доказательством является факт, что вещества, стабилизирующие АХЭ, ингибируют анти-ХЭ). Поскольку оптимум действия анти-ХЭ находится в той же области рН, что и АХЭ, предполагается, что анти-ХЭ яда инактивирует АХЭ атакой на ее активный центр [16].

Что касается роли АХЭ в механизме действия змеиного яда, то она еще не вполне выяснена. Вначале считали, что АХЭ яда идентична нейротоксином [1], но работы Чаудхари и других исследователей опровергли такое мнение [5, 6, 14, 17, 18]. Чистый нейротоксин яда кобры не имеет АХЭ-активности. Нагреванием при температуре $t=60-70^{\circ}\text{C}$ яды *N. naja* и *Bungarus fasciatus* полностью лишались АХЭ-активности, в то время как их нейротоксическое действие оставалось почти неизменным [17]. В последнее время, особенно благодаря развитию методов фракционирования и анализа биополимеров, полностью выяснена сущность нейротоксина, который оказался очень устойчивым ко всякому воздействию полипептидом [23].

Современными методами разделения получена также АХЭ змеиных ядов в несколько раз более очищенном виде [19—22], но, по нашим данным, еще не выделен индивидуальный препарат АХЭ из яда змей.

В то время как число работ по изучению АХЭ цельного яда кобры увеличивается с каждым днем, исследований относительно фракционирования яда и определения АХЭ непосредственно в полученных фракциях сравнительно мало [24—28].

В данной работе исследовано эстеразная активность фракций яда кобры, полученных диск-электрофорезом в полиакриламидном геле. Методом, позволяющим определить эту активность непосредственно на геле, выбиралась гистохимическая методика, ранее, по нашим данным, очень редко применявшаяся при изучении активности ферментов змеиных ядов.

Экспериментальная часть

Диск-электрофорез проводился по методу Дэвиса [29]; триглицидный буфер ($\text{pH}=8,46$), $I=3$ ма на трубку; $t=140-150$ мин.

Субстраты: α -нафтилацетат (α -НА), т. пл. $44,8^{\circ}\text{C}$. Ацетилтиохолиниодид (АТХ), Chemapol, Прага, «ч.». Ингибитор ацетилхолинэстеразы: эзерин — салициловокислый.

Гистохимические методы:

1. Азосочетание [30]:

После проведения электрофореза гели инкубировались в фосфатном буфере ($\text{pH}=7,30$) для достижения оптимальной для реакции среды.

1—2 мг α -НА растворялось в нескольких каплях ацетона, добавлялось 10 мл буфера ($\text{pH}=7,30$) и диазореактив: а) 1,0 мл 0,02 М раствора *o*-дианизидина в 0,6 N HCl, б) 0,1 мл 7%-ного раствора NaNO_2 . Охлажденные а и б перемешивались, оставались на 10—15 мин в холодильнике, и полученный диазореактив добавлялся к буферу с субстратом.

Гели инкубировались с субстратом до появления красных полос (обычно 60 мин), а затем промывались 0,05 М раствором сульфата меди в 20%-ном этаноле, чтобы освободиться от окрашивания фона.

2. Тиохолиновый метод [30, 31]:

После электрофореза гели инкубировались с субстратом (20—25 мг АТХ) в основном растворе меди [31] ($\text{pH}=6,35; 7,26$) 60 мин при температуре $t=37^\circ$, и промывались трижды насыщенным раствором Na_2SO_4 , в результате чего выявлялась зона белого осадка тиохолина меди. Затем гели обрабатывались разбавленным раствором сульфида натрия для выявления зон ацетилхолинэстеразной активности в виде темнубурого осадка CuS . Характеристика фракций:

Для характеристики окрашенных фракций на гелях применялся денситометр типа UT-6905 (Tartu).¹

Опыты проводились параллельно двумя субстратами. Из них α -НА считается неспецифическим, а АТХ специфическим относительно ацетилхолинэстеразы.

Для достижения лучшего распределения зон эстеразной активности, нам пришлось понижать концентрацию яда по сравнению с концентрацией, использованной для выявления белковых фракций (окрашивание амидочерным, см. рис. 1,1). Оптимальным количеством яда оказалось 100 мг при применении α -НА и 600 мг на трубку — при АТХ.

При такой концентрации яда нам удалось различить максимально 5—6 фракций эстеразной активностью относительно α -нафтилацетата, которые находились в средней части геля в расстоянии от 10—15 до 20—25 мм к аноду (рис. 1.2). При применении ацетилтиохолиниодида в качестве субстрата четких окра-

¹ Конструкция: Лаборатория биофизики и электрофизиологии и экспериментальная мастерская Тартуского госуниверситета.

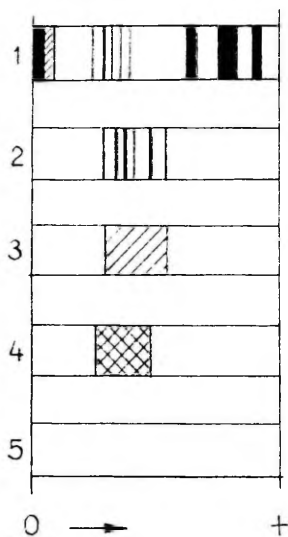


Рис. 1. Схемы электрофореграмм. рН 8,46; 7,5%-ный гель.

1. 650 μg яда, окрашивание с амидо черным; 2. 100 μg яда, субстрат: α -нафтилацетат, метод проявления: азосочетание; 3. 100 μg яда; субстрат — α -нафтилацетат, метод проявления: азосочетание, ингибитор: эзерин; 4. 600 μg яда; субстрат АТХ; 5. 600 μg яда; субстрат АТХ, ингибитор эзерин.

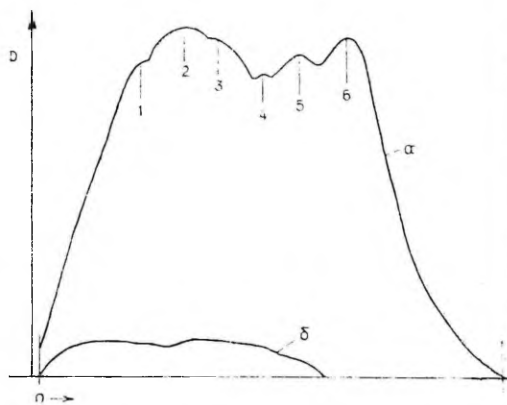


Рис. 2. Денситограммы фореграмм. рН 8,46; 7,5%-ный гель.

а — 100 μg яда; субстрат — α -нафтилацетат, метод проявления: азосочетание; б — 100 μg яда; субстрат — α -нафтилацетат, метод проявления: азосочетание; ингибитор — эзерин.

шенных фракций не наблюдалось; обнаруживалась равномерно окрашенная зона в том же промежутке (12—23 мм к аноду) геля (рис. 1.3).

Поскольку особый интерес представляли фракции с ацетилхолинэстеразной активностью, то для их выявления применялся эзерин как ингибитор АХЭ.

При добавлении эзерина в инкубационную смесь в конечной концентрации 10^{-5} M в случае α -НА оставался только слабо окрашенный фон (рис. 1.4), а в случае АТХ окрашивания вообще не наблюдалось (рис. 1.5).

ЛИТЕРАТУРА

1. Iyengar, N. K., Sehra, K. B., Mukerji, B., Chopra, R. N., Current. Sci. India, 7, 51 (1938).
2. Zeller, E. A., Helv. Chim. Acta, 32, 95 (1949).
3. Zeller, E. A., Sumner, J. B., Myrbäck, K., The Enzymes, vol. I, part 2, New York 1951, 1000.

4. Schwick, G., Dickgiesser, F. — Die Giftschlangen der Erde. Behringwerk-Mitt., Marburg/Lahn 1963.
5. Sarkar, M. K., Devi, A. — Venomous Animals and Their Venoms, Vol. I, 1967, 167—216.
6. Ghosh, B. N., Chaudhuri, D. K., — Venomous Animals and Their Venoms, Vol I, 1967, 577—610.
7. Zeller, E. A., Adv. Enzymol., 8, 459 (1948).
8. Bovet-Nitti, F., Experientia, 3, 283 (1947).
9. Zeller, E. A., Fleisch, G. A., Mc Naughton, R. A., Schweppe, J. S., Proc. Soc. Exp. Biol. Med., 71 (4), 526 (1949).
10. Mc Naughton, R. A., Zeller, E. A., Proc. Soc. Exp. Biol. Med., 70, (1), 165 (1949).
11. Mounter, L. A., Biochem. J., 49 (3), x/v (1951).
12. Mounter, L. A., Biochem. J., 50 (1), 122 (1951).
13. Mounter, L. A., Whittaker, V. P., Biochem. J., 54 (4), 551 (1953).
14. Ghosh, B. N., Sarkar, M. K., — Venoms, edit. by Buckley, E. E. and Porges, N., Wash. 1956, 189—196.
15. Jaques, R., Helv. Physiol. Acta, 13, 113 (1955).
16. Lee, C. Y., Chang, C. C., Kamijo, K., Biochem. J. 62, 582 (1956).
Lee, C. Y., Chang, C. C., Kamijo, K., — Venoms, ed. by Buckley, E. E., Porges, N., Wash. 1956, 197.
17. Ghosh, B. N., Dutt, P. K., Chowdhury, D. K., J. Indian Chem. Soc. 16, 75 (1939).
18. Ghosh, B. N., Österr. Chem. Zeitung, 15/16, 158 (1940).
19. Björk, W., Biochim. Biophys. Acta, 49, 195 (1961).
20. Туракулов Я. Х., Д. Н. Сахибов, В. М. Сорокин, Л. Я. Юкельсон, Биохимия 34 (6), 1119 (1969).
21. Юкельсон Л. Я. и др. в сб. Вопр. мед. химии и действия физиол. акт. веществ. Изд. ФАН Узб. ССР, Ташкент 1970, 76—80.
22. Mohamed, A. H., Kamel, A., Ayobe, M. H., Toxicon 7, 185 (1969).
23. Botes, D. P., Strydom, D. J., J. Biol. Chem., 244 (15), 4147—57 (1969).
Larsen, P. R., Wolff, J., J. Biol. Chem., 243, 1283 (1968).
24. Yang, C. C., Chiu, W. C., Kao, K. C., J. Biochem. (Tokyo), 48, 706 (1960).
25. Suzuki, T., Hagihara, T., Takagi, S., J. Pharm. Soc. Japan, 74, 167 (1954).
26. Master, R. W. P., Rao, S. S., J. Biol. Chem., 236, 1986 (1961).
27. Master, R. W. P., Rao, S. S., Biochem. Biophys. Acta, 71, 416 (1963).
28. Master, R. W. P., Rao, S. S., Current Sci. (India) 28, 112 (1959).
29. Davis, B. J., Ann N. Y. Acad. Sci., 121 (2), 404 (1964).
30. Берстон М., Гистохимия ферментов, Мир, М. 1965, 246—249.
31. Spannhof, L., Einführung in die Praxis der Histochemie, VEB Gustav Fischer Verlag, Jena 1967, 124.

KOBRA (*NAJA NAJA OXIANA*) MÜRGI ESTERAASSE AKTIIVSUSE UURIMINE POLUÄKRÜÜLAMIIDGEEL- DISKELEKTROFOREESIL

T. Ilomets, M. Männik, E. Siiger

Resümee

Kobra (*Naja naja oxiana*) natiivne mürk fraktsioneeriti polüakrüülamiidgeel-diskelektroforeesil pH=8,46 juures. Saadud mürgi-fraktsioonide esteraasne aktiivsus määrati histokeemiliselt asokupeldusmeetodil α -naftüülatsetaadi suhtes ja metallsoola meetodil

atsetüülkoliinjodiidi suhtes. Atsetüülkoliinesteraase aktiivsusega fraktsioonide kindlakstegemiseks kasutati inhibeerimist eseriiniga.

Esteraase aktiivsusega — sealhulgas ka atsetüülkoliinesteraase aktiivsusega — ala haaras enda alla kuus erineva elektroforeetilise liikuvusega üksteisele järgnevat fraktsiooni.

INVESTIGATION OF COBRA (*NAJA NAJA OXIANA*) VENOM ESTERASES BY DISC ELECTROPHORESIS ON POLYACRYLAMIDE GEL

T. Ilomets, M. Männik, E. Siigur

Summary

Esterase activity of cobra (*Naja naja oxiana*) venom has been studied by disc electrophoretic separation on PAA gel. The fractions of esterase activity were detected histochemically using α -naphthylacetate (azo-coupling method) and acetylthiocholine iodide (metal salt method) as substrates. To locate the acetylcholinesterase activity eserine as a specific inhibitor was used.

Six of the fractions of esterase activity have been demonstrated.

О НЕКОТОРЫХ МАТЕМАТИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМАХ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ УЧЕБНОГО ПРЕДМЕТА

И. Куль, А. Тылдсепп

Кафедра математической статистики и программирования,
кафедра неорганической химии

Показана одна возможность моделирования структуры учебного предмета с помощью теории графов и линейной алгебры. Разработана методика оценки связей между парами структурных элементов учебного материала по той информации, которая передается по каждой связи в отношении данного структурного элемента. На основе этого были вычислены коэффициенты относительной значимости подтемы «Строение вещества», что позволяет предъявить определенные требования к изложению данного учебного материала.

Исходной предпосылкой исследования структурных особенностей учебного предмета является создание, по возможности, полной и точной модели учебного материала. Все это связано с некоторой формализацией изучаемого объекта, позволяющей, однако, выделить структурные связи предмета в более чистом виде. Построение такой модели предполагает использование соответствующих средств моделирования (формализованные языки, в том числе исчисления математической логики; теория графов, теория алгоритмов и автоматов и т. д.). В данной статье используется в этих целях аппарат теории графов и линейной алгебры.

Каждый учебный предмет или какую-либо часть его можно представить в виде (ориентированного) графа $G = (X, U)$, где $X = \{x_1, x_2, \dots, x_n\}$ множество вершин — структурных элементов этого графа и $U = \{u_1, u_2, \dots, u_m\}$ множество пар (или связей) $u_\alpha = (x_i, x_j)$ элементов X . В зависимости от характера исследования, структурными элементами могут быть отдельные понятия, параграфы или темы, а структурными связями — связи между понятиями, параграфами и т. д.

Любой граф (вышеуказанного типа) $G = (X, U)$ полностью определяется своей матрицей смежности $A = (a_{ij})$ ($i, j = 1, 2, \dots, \dots, n$), элементы которой определяются так:

$$a_{ij} = \begin{cases} 1, & \text{если } (x_i, x_j) \in U, \\ 0, & \text{если } (x_i, x_j) \notin U. \end{cases}$$

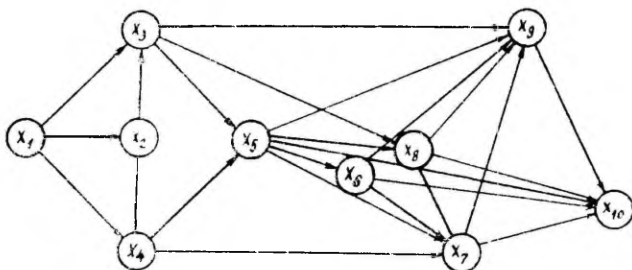


Рис. 1. Геометрическое изображение ориентированного графа.

Например, граф G на рис. 1 имеет следующую матрицу смежности:

$$A = \begin{vmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 & 8 & 9 & 10 & \\ 0 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 3 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 4 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 & 1 & 5 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 & 6 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 7 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 8 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 9 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 10 \end{vmatrix}$$

Недостатком такой модели является то, что все связи считаются равными, чего в действительности нет.

Связи между структурными элементами, их характер и важность можно исследовать и оценить при помощи следующей методики. Рассматриваем разные критерии $K_1, K_2, \dots, K_l, \dots, K_k$ для оценки связей (x_i, x_j) . В результате этого получаем оценки

$$c_{ijl} \geq 0 \quad (i, j = 1, 2, \dots, n; l = 1, 2, \dots, k),$$

которые составляют матрицы $C^{(l)} = (c_{ijl})$. Так как рассуждение и вычисление по отдельным критериям K_l проводится отдельно, то опустим индекс l .

Для вычисления коэффициентов относительной значимости соответствующих структурных элементов $x_i \in X$ можно использовать следующий итерационный метод [1, 2].

Обозначим l -тое приближение вектора коэффициентов относительной значимости элементов x_1, x_2, \dots, x_n через

$$S^{(l)} = \begin{bmatrix} S_1^{(l)} \\ S_2^{(l)} \\ \dots \\ S_n^{(l)} \end{bmatrix}, \quad \text{где } S^{(0)} = \begin{bmatrix} \frac{1}{n} \\ \frac{1}{n} \\ \dots \\ \frac{1}{n} \end{bmatrix}.$$

Далее применяем соотношение

$$CS^{(l)} = \lambda_l S^{(l+1)} \quad (l = 0, 1, \dots),$$

где λ_l определяется из требования нормированности $S^{(l+1)}$. Искомый вектор S коэффициентов относительной значимости элементов X определяется при помощи предела

$$S = \lim_{l \rightarrow \infty} S^{(l)},$$

если предположим, что такой предел существует.

С помощью вышензложенной методики была создана граф-модель по теме «Строение вещества», которая содержала 38 вершин (например, открытие электрона, открытие ядра атома, электрон, протон, нейтрон, ядро атома, заряд ядра, массовое число и т. д.) и более 200 ориентированных ребер (связей между этими структурными элементами учебного материала) [3].

Были вычислены относительные значимости подтем темы «Строение вещества» для трех следующих случаев (табл. 1):

- 1) оценки c_{ij} имеют только два значения 0 и 1;
- 2) оценки c'_{ij} имеют целочисленные значения 0, 1, 2, ...;
- 3) оценки c''_{ij} — дроби, так как выполняют условия:

$$\sum_{i=1}^m c''_{ij} = 1 \quad (j = 1, 2, \dots, m)$$

и образуют стохастическую матрицу.

Как следует из вышензложенного, во втором и третьем случаях необходимо учитывать и различие связей. Для оценки этого различия по тому количеству информации, которая передается по каждой связи в отношении данной подтемы, каждую подтему

Относительные значимости подтем темы «Строение вещества»

Подтема	Различие связей не учтено, элементы матрицы равны 1 или 0	Оценки различия связей даны целыми числами	Оценки различия связей даны дробями
1. Открытие электрона	0,0079	0,0056	0,0157
2. Радиоактивность	0,0055	0,0026	0,0213
3. Электрон	0,0637	0,0707	0,0732
4. Открытие ядра атома	0,0036	0,0024	0,0209
5. Протон	0,0099	0,0084	0,0228
6. Нейтрон	0,0041	0,0018	0,0165
7. Ядро атома	0,0265	0,0160	0,0245
8. Заряд ядра	0,0182	0,0131	0,0248
9. Массовое число	0,0097	0,0070	0,0233
10. Изотопы	0,0097	0,0078	0,0283
11. Электронное облако	0,0241	0,0157	0,0175
12. Спин электрона	0,0181	0,0095	0,0104
13. Электронная орбиталь	0,0376	0,0514	0,0408
14. Квантовое число	0,0127	0,0054	0,0095
15. Электронная пара	0,0185	0,0209	0,0213
16. Главное квантовое число	0,0350	0,0361	0,0293

Примечание. В таблице приведены относительные значимости только для первых 16 подтем.

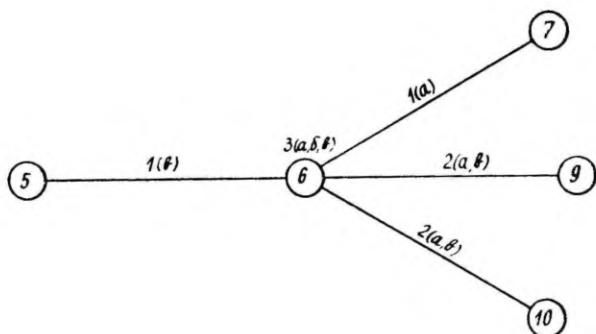
подразделили на компоненты, которые можно условно назвать информационными компонентами, и подсчитали общее количество этих информационных компонентов, передаваемых по каждой связи. Элементы стохастической матрицы вычислены следующим образом. Найдено общее количество информационных компонентов в отношении данной подтемы и выяснено, какая доля из общего количества их относится к той или другой связи или к самой подтеме.

Проиллюстрируем сказанное и примером. Подтему «Нейтрон» можно разделить на следующие информационные компоненты.

- нейтрон — составная часть ядра атома;
- нейтрон — электрически нейтральная частица;
- масса нейтрона равна 1.

Оценка различия связей в отношении подтемы «Нейтрон» по количеству передаваемых информационных компонентов показана на рис. 2. Ориентация ребер при этом не учитывается.

При описании свойств нейтрона массы нейтрона и протона сравниваются между собой — по ребру (5, 6) передается один информационный компонент. В подтеме «Ядро атома» учащимся сообщается, что в состав ядра входят и протоны и нейтроны —



Р и с. 2. Оценки различия связей в отношении подтемы «Нейтрон»: 5 — протон, 6 — нейтрон, 7 — ядро атома, 9 — массовое число, 10 — изотопы.

по ребру (7, 6) передается один информационный компонент. Для вычисления массового числа нужно знать, что нейтроны входят в состав ядра атома и массу нейтрона, по ребру (9, 6) передается два информационных компонента. В подтеме «Изотопы» используются те же знания и, следовательно, по ребру (10, 6) также передаются два информационных компонента. Подтема «Нейтрон» содержит три информационных компонента. Общее количество информационных компонентов в отношении подтемы «Нейтрон» равно 9. Следовательно, элементы соответствующих матриц принимают значения:

$$\begin{aligned} c'_{5,6} &= 1 \\ c'_{6,6} &= 3 \\ c'_{7,6} &= 1 \\ c'_{9,6} &= 2 \\ c'_{10,6} &= 2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} c''_{5,6} &= 0,1111 \\ c''_{6,6} &= 0,3334 \\ c''_{7,6} &= 0,1111 \\ c''_{9,6} &= 0,2222 \\ c''_{10,6} &= 0,2222 \end{aligned}$$

Как видно из таблицы 1, в каждом случае получили разные значения относительных значимостей. Кроме того, различна и последовательность подтем в сторону уменьшения относительных значимостей. Порядок подтем в сторону уменьшения относительных значимостей, вычисленных во втором случае, хорошо совпадает с порядком уменьшения относительных значимостей, вычисленных в третьем случае (табл. 2) и одновременно отличается от первого случая, когда различие связей не учитывали. Если положение подтемы резко отличается от положения других подтем данной темы, то относительные значимости, вычисленные без учета различия связей, также хорошо описывают положение этой подтемы. Так, например, подтема «Электрон» во всех случаях имеет самое большое значение относительной значимости. Если подтемы мало

Последовательность подтем в сторону уменьшения относительных значимостей для десяти подтем с наибольшими относительными значимостями

Порядковый номер	Различие связей не учтено — элементы матрицы равны 1 и 0		Оценки различия связей даны целыми числами		Оценки различия связей даны дробями	
	подтема	относ. значим.	подтема	относ. значим.	подтема	относ. значим.
1	Электрон	0,0637	Электрон	0,0707	Электрон	0,0732
2	Электронный слой	0,0516	s-орбитали	0,0613	s-орбитали	0,0479
3	s-орбитали	0,0502	Электронный слой	0,0585	Электронный слой	0,0447
4	Электронная конфигурация	0,0488	Электронная орбиталь	0,0514	Ковалентная связь	0,0413
5	p-орбитали	0,0448	p-орбитали	0,0505	Электронная орбиталь	0,0408
6	Максимально возможное число электронов в электронных слоях	0,0423	Ковалентная связь	0,0494	p-орбитали	0,0377
7	Период, характер заполнения эл. слоев	0,0396	Электронная конфигурация	0,0490	Электронная конфигурация	0,0373
8	Ковалентная связь	0,0394	Орбитальное квантовое число	0,0467	Орбитальное квантовое число	0,0366
9	Орбитальное квантовое число	0,0378	Последовательность заполнения орбиталей	0,0397	Сущность химической связи	0,0332
10	Электронная орбиталь	0,0376	Максимально возможное число электронов в электронных слоях	0,0382	Максимально возможное число электронов в электронных слоях	0,0307

отличаются друг от друга по положению в общей системе предмета, то относительные значимости, более точно характеризующие эти подтемы имеют место во втором и третьем случаях, когда различие связей учитывали. Например, относительные значимости подтем «Массовое число» и «Изотопы», вычисленные в первом случае, одинаковы и равны 0,0097 (табл. 1). Соответствующие относительные значимости, полученные во втором случае, равны 0,0070 и 0,0078; в третьем случае разница в значениях относительных значимостей еще больше, так как соответствующие значения относительных значимостей составляли 0,0233 и 0,0283.

Знание относительных значимостей каждой подтемы позволяет предложить определенные требования к показателю качества изложения подтем. В общем случае можно предположить, что большая относительная значимость требует большего показателя, качества изложения, что следует иметь в виду при построении учебных пособий, а также при словесном изложении учебного материала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Берж Ж., Теория графов и ее применение. Изд. ИЛ, М., 1962.
2. Кулль И., Материалы научной конференции «Развитие эстонской школы и педагогической мысли». Тарту, 1970.
3. Тылдсепп А., Диссертация, Тарту, 1969.

Поступила: 26/X 1970 г.

MÕNINGATEST ÕPPEAINE STRUKTUURI UURIMISE MATEMAATILISTEST PROBLEEMIDEST

I. Kull, A. Tõldsepp

Resümee

Käesolevas artiklis on käsitletud õppeaine struktuuri modelleerimise ühte võimalust graafiteooria abil. On välja töötatud metoodika õppematerjali osade vaheliste seoste erinevuse hindamiseks informatsioonihulga järgi, mis antud seosega edasi antakse. Saadud hinnangud moodustavad maatriksi, mille põhjal võib, kasutades lineaarse algebra meetodeid, arvutada ühe või teise õppematerjali osa tähtsuse õppeaine kui terviku seisukohalt. Õppematerjali tähtsus määrab selle esitamise kvaliteedi kas õpikus või õpetaja suulise esitusviisi korral.

MANCHE MATHEMATISCHE PROBLEME AUS ERFORSCHUNG DER STRUKTUR DES LEHRSTOFFES

I. Kull, A. Töldsepp

Zusammenfassung

In dieser Abhandlung betrachtet der Verfasser eine Möglichkeit von Modellierung der Struktur des Lehrstoffes mit Hilfe der Graphentheorie. Für Bewertung von Unterschieden zwischen den Beziehungen der Bestandteile des Lehrmaterials auf Grund der Informationsmenge, die man mit ihren Beziehungen übermittelt, wurde vom Verfasser eine Methodik ausgearbeitet.

Aus der Bewertungen wird man eine Matrix zusammengestellt; auf Grund von Anwendung der Methode des linearen Algebra berechnet man die Wichtigkeit von einem oder anderem Bestandteil des Lehrmaterials vom Standpunkt des Lehrstoffes als Ganzes.

Die Wichtigkeit des Lehrmaterials bestimmt die Art der Auslegung dessen, entweder in dem Lehrbuch oder mündlich in der Vorlesung des Lektors.

ХИМИЯ В УЧЕБНИКАХ ЭСТОНСКИХ ШКОЛ XIX ВЕКА

Х. Деемант

Кафедра неорганической химии

На основе архивных данных и материалов научной библиотеки Тартуского государственного университета проанализирован ряд рукописных источников и учебников природоведения эстонских школ XIX века, когда были сделаны первые серьезные попытки к включению основных элементов химии в курс естествознания. Основательно изучены материалы, связанные с рукописью Я. Компуса «Химия» с 1887 года и приведены некоторые библиографические данные автора, а также других видных деятелей эстонских школ конца прошлого века.

В отделе редких книг и рукописей Научной библиотеки Тартуского государственного университета хранится интересная рукопись, которая представляет первую попытку дать систематический и краткий очерк основ химии на эстонском языке. Рукопись датирована 1887 годом, и ее автором является известный в то время учитель и общественный деятель Ян Компус.

Чтобы правильно оценить рассматриваемую рукопись, придется ознакомиться с уже имевшейся тогда учебной литературой по естествознанию на эстонском языке.

В 1874 году был издан учебный план для лютеранских сельских народных школ, по которому предусматривалось изучение основных данных о природе в приходской школе [1]. «Целью этого изучения было не только знание важнейших даров родины, но и воспитание внимания, мышления и организованности, так же и оживление образования и верующего сердца». В первом классе предусматривалось «...летом разъяснение самых известных для земледельца и главных растений родного края. Зимой — объяснение устройства человеческого тела, крупных животных и горных пород страны. По физике: свойства твердых, жидких и воздухоподобных тел...».

В то время стали больше уделять внимания изданию школьных учебников. С 1852—1864 под редакцией Пылваского пастора

И. Г. Шварца издавалась «Книга для школ» в восьми частях. автором III части (природоведение) был Э. Лоссиус [2]. Он делил все «наземные животные» на три группы: камни, растительный и животный мир. Рассматривая группу камней Э. Лоссиус подразделяет ее еще на подгруппы: «земляные камни, соляные камни и растворимые в воде камни; а также на камни, которые сгорают, и на камни-металлы, которые расплавляются в огне, но не сгорают». В книге описываются их физические свойства, применение и нахождение. При описании живой и неживой природы Э. Лоссиус часто приводит чисто религиозные высказывания («наука и бог идут рука об руку»).

К. Р. Якобсон (1841—1882), известный демократический деятель эпохи эстонского национального пробуждения, использовал элементы естественных наук при составлении своих школьных хрестоматий. В предисловии к первой части автор пишет: «Стремления моей почти годовой работы были направлены на создание одной школьной книги для чтения, где все отдельные части таким образом сливаются, чтобы они дали одну общую и целостную картину о жизни и существовании во всем мире...» [3]. Учение должно было шаг за шагом провести ученика начиная с собственного дома сквозь мир, причем следовало обратить внимание на то, чтобы «... сначала детских туфель не отбрасывать, пока нога не сможет мужских сапог поднять». В книге рассматривались вода и воздух, туман и туча, книгопечатание, изобретение стекла, добыча золота, Мертвое море. Весь материал был изложен коротко, по-детски, но насколько можно научно. Рассматриваемый учебник с некоторыми дополнениями и поправками выходил из печати 15 раз (последнее печатное издание в 1906 году). Во второй части, которая была предназначена как учебная книга для приходской школы, рассматривались удобрение растений и повышение плодородия земли. В третьей части [4] изложена биография М. Ломоносова и дается более основательное описание почвы и ее богатств, притом описываются подробно свойства, нахождение и использование людьми таких известных с давних пор веществ, как соль, золото, серебро, ртуть, медь, железо, олово.

В изданной в 1880 году для женских школ «Книге для чтения» [5] К. Р. Якобсон дает состав воздуха, находящегося в комнате, где из числа продуктов горения уже названы «закись» и «окись углерода».

«Книги для чтения» К. Р. Якобсона были для своего времени написаны на довольно высоком уровне и по содержанию и методически. Они расширяли кругозор и развивали любознательность учеников.

В вышеуказанный период естествознание и естественные науки привлекают к себе внимание Я. Кундера (1852—1888), педагога и писателя. Он часто выступал в Обществе Эстонских Литераторов с докладами на естественнонаучные темы [6, 7].

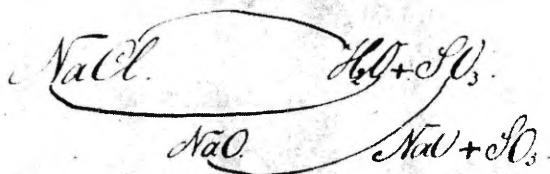


Рис. 1. Портрет Я. Коммуса

ühendustest lahkuvad. Teda valmistavad mabrixad, milme tubanda puuda ümfi. — Tõna ühendused metallaktsidega annavad vitriolid, nagu wafewitriol (spinaakiri) ja rauavitriol (m. sool).

s) Soolahapatus (ClH) on üks gaas, mis vrees lähendatud wäruista hapust wad. Erku finmitab. Ta on kloori ja wafiniks ühendus. Teda erõib kergedel jaada nui kudu-soovia pääle, mis kloori ja natriumi ühendus, wofist weerõihapattust waiatarse. Weerõihapatus sunnit natriumi hapnikuga, mista wofist läikis ajas, ühendama. Selleläbi saawad kloor ja wafiniks peuks ja ühendawad ennast soolahapatajaks. Sellewõõst findinud natrium ühendab ennast weerõihapatajaga weerõihapu natriumiks (glaukeri soolaks).

ClH.



Из-под пера Я. Кундера вышли первые книги «Природоведения» на эстонском языке, иллюстрированные несложными картинками.

С точки зрения химии интерес представляют предназначенные для начальных эстонских школ «Краткое природоведение» [8] и «Природоведение. Учителям, школам и для самоучения. III книга» [9]. В книге «Краткое природоведение» Я. Кундер рассматривает металлы (золото, серебро, ртуть, медь, железо, свинец), камни, (глину, известь, гипсовый камень, железный камень), соли (поваренную соль, селитру) и горючие минералы (каменный уголь, янтарь). Изложение материала просто и схематично: нахождение, свойства, влияние на организм, применение. В конце каждого раздела даны задания и вопросы.

Значительно глубже и подробнее «Природоведение» III книга, в которой рассматривается минералогия. Наряду с физическими свойствами минералов дана характеристика простых веществ (уже даны латинские и немецкие названия элементов) и сложных веществ. Книга снабжена картинками и в соответствии с требованиями преподавания естествознания в школах того времени, основной упор сделан на систематизацию.

Свой вклад в дело развития общего образования внес Михаэль Юрманн (1853—1932). Им составлена книга «Домашняя школа» [10], предназначенная для самообразования по окончании школы. Материал изложен по темам уроков, и также дан более полный обзор получения и применения бумаги.

Воспитаник Тартуской учительской семинарии Я. Пярман посвятил свои «Естествознания» (II) первому преподавателю Тартуской учительской семинарии Херману Ланге. Во вступлении к книгам автор дает объяснения, почему и как нужно учить природоведение. В первой части он рассматривает известковый камень, соль мед. Во второй части — земляные камни (глину, кварц), горючие камни (каменный уголь, земляное масло, серу), металлы (золото, серебро, олово, железо), соляные камни (квасцы), смешанные камни (полевые камни, почву). В обоих разделах перед каждой частью Я. Пярман дает подробный план, по которому следует обучать, дает примечания к использованию материала и подчеркивает необходимость наглядности (коллекции камней, рисунки и т. д.). При составлении учебников он советует брать пример с Я. Кундера и К. Р. Якобсона.

В начале 80-х годов с докладами на собраниях Эстонского общества Литераторов выступал и Ф. Бушман. Он отмечал значение естественных наук в развитии человечества [12]. Автор говорил, что «... естествознание сделало хозяином разум и научило людей остро мыслить». Ф. Бушман знакомил слушателей с жизнедеятельностью М. И. Ломоносова [13].

Разъяснения химических элементов встречаем и в энциклопедическом словаре [14], составленном Адо Гренцштейном (1849—1916), но те термины, которые он сам применяет, он счи-

тает «чужими плохо составленными нововведениями, вместо которых следует придумать новые». Некоторые примеры: «аммиак — тело, составленное из одной части азота и трех частей воды, возникает при гниении; арсеник — очень ядовитый металл, при малом применении делает человека полным, а лошадь — живой, если прием его прекратить, то принимавшие его худеют: химик (Chemiker) — знаток искусства разделения веществ, искусство разделения веществ (Chemie) — сложение и разъединение материи, учение, по которому вещества сложены и как их можно разъединить на первоначальные части». В «Эстонской книге для чтения» [15] того же автора рассматривается кирпич и приводится пояснение к его искусственному производству.

Как следует из вышеприведенного, в последней четверти прошлого века были сделаны многие попытки к включению элементов химии в курс естествознания, но полной системы еще не было дано. Учитывая все это, Я. Компус приступил к составлению соответствующей книги, которая, однако, осталась неопубликованной. Упомянутая книга предназначалась как для школ, так и для каждого любознательного самоучки [16]. Рукопись вместе с другими книгами Я. Компуса была куплена Научной библиотекой Тартуского государственного университета в 1946 году. Рукопись «Я. Компус. Химия. Для эстонской школы и для каждого самоучки, жаждущего науки. Декабрь 1887» содержит 99 листов, сшитых в четыре тетради, размерами 23×18,4 см, без обложек. Предисловие написано отдельно на бумаге размерами 18×11,4 см. В рукописи текстом заняты обе стороны листа, текст написан черными чернилами, площадь, занятая им около 20×14,5 см. Иллюстраций 7, в качестве их использованы малогабаритные вырезки из немецких книг. Заглавия подчеркнуты, и в тексте встречаются подчеркивания. В I-ой тетради 1—26 листов, во II-ой 27—51 лист, в III-ей 52—75 листов и в IV-ой 76—99 листов.

В предисловии Я. Компус пишет: «Каждое хорошее дело начинать трудно. Так было и со мной. Читатель знает, как пересказывать такую отрасль науки на нашем языке...».

В качестве примера автор приводит немецких химиков, но кого конкретно, еще не ясно. Я. Компус пытался создать такой учебник, который давал бы читателю более или менее целостный обзор по химии (в популярной форме).

Рукопись он делит на два больших раздела: «I. Химия неживых существ (вещей без жизни)», «II. Химия живых существ (вещей с жизнью)». В первом разделе автор рассматривает простые и «составные тела», где он дает деление на металлы и металлоиды. Впервые в эстонском языке применены знаки химических элементов, уравнения химических реакций, описания и зарисовки опытов. Подробно рассмотрен кислород (о его свойствах даны описания трех опытов), водород, азот и углерод, так

как эти четыре элемента он называет органогенными («порождатель организованных»); подробнее исследуются горение, валентность и составные вещества (кислоты, гидроокиси и соли), дается обзор важнейших веществ. Этим материалом занята половина рукописи. Заканчивая соответствующий раздел, автор пишет: «Можно еще много говорить о кислотах, гидроокислях и солях, как об окислах металлов и т. д. Но зная, что и этого уже предостаточно для размышления каждому человеку, закончим наблюдения в этой области химии и продолжим их на живых органах...».

Органическую химию автор подразделил еще на «химию растительности и животного мира» и рассматривает их в отдельности. При исследовании химии растительности есть намеки на «Мир растений» Я. Кундера [9]. Эта часть рукописи изложена с учетом практических нужд жизни. Даны научные основы состава различных продуктов (картофель, сахар) и приготовление пива, вина и хлеба. Есть также обзор органических гидроокисей и кислот. В химии «Животного мира» Я. Компус поясняет пищеварение, задачи крови, требования к продуктам и питью. Как в разделе неорганической, так и в разделе органической химии есть обобщения в виде «экскурсов в прошлое» и в конце рукописи — заключение.

Рассмотренная рукопись была подготовлена к изданию, на это указывают имеющиеся сноски, выделенные слова, зарисовки и т. д. Но по каким-то причинам она осталась неопубликованной. Это обстоятельство не снижает ценности рукописи Я. Компуса. Была сделана первая попытка разъяснения эстонскому народу такой области естествознания, как химия. Просветительская роль этой работы была бы велика. Рукопись указывает на необходимость изучения химической терминологии в эстонской школе и популяризации знаний по химии в широких народных массах.

Я. Компус [17, 18, 19] родился 24 июня 1858 года в Тартуском уезде. В 1869—1875 годах он учился в Удернаской волостной школе, и в Раннуской приходской школе, в 1875—1878 гг. в Валгаской учительской семинарии. В 1878—1888 гг. он был учителем приходской школы в Сангасте, в 1888—1919 гг. — учителем-кистером в Раннуской приходской школе. Потом он поселился в Эльва, где он работал кистером до выхода на пенсию в 1926 г. Я. Компус был активный общественный деятель и многосторонний человек, он сотрудничал в газетах «Олевик» и в «Постимээс». В книгах М. Кампманна есть сочиненные им статьи. Я. Компус умер 7 мая 1940 года и похоронен на Эльваском кладбище [20].

Лишь два десятилетия спустя вышли из печати школьные книги по химии на эстонском языке. А. Луйк [21] делает первый очерк основ химии в 1905 г. в сборнике «Сирвилауад», через год провизор А. Кууск публикует в качестве бесплатного приложения к газете «Исамаа» («Родина») популярные главы по химии (воздух, вода, земля, огонь и их химический состав) [22]. Спе-

шальный учебник под названием «Начальный курс химии» вышел в 1908 г. [23], т. е. через 21 год после произведения Я. Компуса. Во вступлении к этой книге А. Кууск пишет: «Когда Издательство Народной Литературы Эстонского Литературного Общества поручило мне составить учебник по химии, у меня было такое чувство, будто бы мне нужно прокладывать путь в девственном лесу в новый мир, для нас почти неизвестный...».

За этой книгой последовали многие другие; была переведена «Школа химии» [24] В. Оствальда и много других.

ЛИТЕРАТУРА

1. Andresen, L. Eesti rahvakoolide seadused XIX sajandil. Tallinn. TPedi rotaprint, 1966. 149 lk.
2. Koli-ramat. Kolmas jaggo. Õppetus Jummalal lomadest, mis Ma peal on. Tartus, H. Laakmanni kirjade ja kulloga trükkitud, 1853. 94 lk.
3. Jakobson, C. R. Kooli Lugemise raamat. Esimene jagu. Tartu, Trükkitud ja müüa H. Laakmanni juures, 1867. 244 lk. illustr.
4. Jakobson, C. R. Kooli Lugemise raamat. Tõine jagu. Tartu, Trükkitud H. Laakmanni kulu- ja kirjadega, 1875. 216 lk. illustr.; Jakobson, C. R. Kooli Lugemise raamat. Kolmas jagu. Tartu, Trükkitud H. Laakmanni kulu- ja kirjadega, 1876. 216 lk. illustr.
5. Jakobson, C. R. Helmed. Kooli Lugemise raamat tütarlastele. Tartu, Trükkitud K. Mattieseni kulu ja kirjadega, 1880. 187 lk. illustr.
6. Eesti Kirjameeste Seltsi aastaraamat 1875. Kolmas aastakäik. Tartu, 1875. H. Laakmanni tr. III + 107 lk.
7. Eesti Kirjameeste Seltsi aastaraamat 1877. Viies aastakäik, Tartu, 1877. II + 93 lk.
8. Kunder, J. Weikene Looduse õpetus. Ecsti alamatele koolidele. Tartu, Trükkitud Schnakenburgi kirjade ja kuluga, 1879. 104 lk.
9. Kunder, J. Looduse õpetus. Koolmeistritele, koolidele ja iseõpetuseks. Kolmas raamat. Kiwide (mineraalide) riik. Tartu, Schnakenburgi trükk ja kulu, 1885. 60 lk. illustr.
10. Jürmann, M. Kodu-kool. Opetlikud trükid teaduse riigist igale õpetust otsijale. Tartu, Schnakenburgi trükk ja kulu, 1876. 110 lk.
11. Pärmann, J. Looduse lugu kahes jaus Eesti rahwa koolidelle ja igale looduse sõbrale. Lange ja teiste järele. Esimene jagu. Küla ja walla koolilaste raamat. Tartu, Tr. H. Laakmanni kuluga, 1878. 70 lk. Teine jagu. Kihelkonna koolilaste raamat. Tartu, Tr. H. Laakmanni kulu ja kirjadega, 1879. 216 lk. illustr.
12. Eesti Kirjameeste Seltsi aastaraamat 1881. Üheksas aastakäik. Tartu, Tr. Schnakenburg, 1881. II + 58 lk.
13. Eesti Kirjameeste Seltsi aastaraamat 1883. Üksteistkümmes aastakäik. Tartu, Tr. H. Laakmann, 1884. 106 lk.
14. Grenzstein, A. Eesti sõnaraamat. 1600 uut ja wõerast sõna korjanud ja (Saksa sõna lisandusega) Eesti keeles selgitanud A. Grenzstein. Tartu. oma trükk ja kirjastus, 1884. II lk. + 180 weergu + XVI lk.
15. Grenzstein, A. Eesti Lugemise-raamat. Esimene jagu. Tartu A. Grenzsteini trükk, 1887. IV + 84 lk.
16. Kompus, J. Keemia. Eesti koolile ja iga teaduse isulisele iseõpijale. Sangastes, käsikiri, 1887. 96 lehte. TRÜ TR Mscr. 1145.
17. Postimees 1857—1907 50-aastase kestuse mälestuseks. Tartus, trükitud «Postimehe» trükikojas, 1909. lk. 183—184.
18. Eesti avalikud tegelased. Eluloolisi andmeid. Toimetanud R. Kleis Eesti Kirjanduse Selts Tartus, 1932. lk. 111—112.

19. Lõuna-Eesti tegelaste biograafiad. Eluloolisi andmeid Valga-, Võru-, Petseri- ja Lõuna-Tartumaal elavate ja tegutsevate avalikkude tegelaste kohta. Viljandis, Sakala Trükikoda, 1938. lk. 78.
20. Perekonnaseisuaktide büroo tõend vorm nr. 8, säilib Elva Koduloomuuseumis.
21. Luik, A. Keemiast. Sirwilauad 1905. Tartu, Eesti Üliõpilaste Seltsi kirjastus, 1904. lk. 48—73.
22. Kuusk, A. Keemia. Teaduste wald. «Isamaa» hinnata kuukaasanne Nr. 1, 2, 3. Tartu, Ed. Bergmanni trükk, 1906. lk. 1—87.
23. Kuusk, A. Keemia algõpetus. Tartu, E.K.S. Rahvakirjanduse toimekonna kirjastus, 1908. 94 lk.
24. Ostwald, V. Keemiakool. Esimene üldine jagu. Tlk. Leop. Kampmann. Tallinn, Kirjastusühisuse «Teaduse» kirjastus, 1909. 243 lk. illustr.

Поступила: 8/XII 1970 г.

KEEMIA XIX SAJANDI EESTI KOOLI ÕPIKUTES

H. Deemant

Resümee

Käesolevas töös antakse ülevaade eestikeelsest keemia-alasest kirjandusest ja keemia õpetamise algmetest XIX sajandil. Esimene kätteleitud materjal on aastast 1853, «Kõli-ramat. Kolmas jagger. Õppetus Jumjala lomadest, mis Ma peal on» autoriks on E. Lossius. C. R. Jakobsoni, J. Kunderi, M. Jürmanni, J. Pärmani ja A. Grenzsteini õpikutes olid valitud peatükid keemia elementidest, kuid mitte süstemaatiliselt.

Esimene põhjalikum ülevaade keemiast on ilmunud käsikirjana 1887. a. J. Kompuse poolt. Raamatuna kavatsatud käsikiri viitab eestikeelse keemia-alase kirjanduse vajadusele koolis ja ka keemia populariseerimise vajadusele laiades rahvahulkades.

Esimene trükitud «Keemia algõpetus», autor prooviisor A. Kuusk, ilmus alles 1908. a.

CHEMISTRY IN ESTONIAN SCHOOL LITERATURE OF XIX CENTURY

H. Deemant

Summary

The review about Estonian chemical literature and the elements of teaching chemistry is given in the present work. The first found material is from 1853. It is a book written by E. Lossius. In the books compiled by C. R. Jakobson, J. Kunder, M. Jürmann, J. Pärman, A. Grenzstein there were only selected chapters about chemical elements but they were not given systematically.

The first profound review about chemistry is a manuscript, written by J. Kompus in 1887. The manuscript points to the importance of Estonian chemical literature at school. The aim of the manuscript was also to popularize chemistry to the large crowds.

The first printed book about chemistry was written by pharmacist A. Kuusk. It was published in 1908.

SISUKORD — ОГЛАВЛЕНИЕ

Л. Тохвер, Ю. Тамм, В. Паст. К определению количества адсорбированного на никеле катодного водорода гальваностатическими методами	3 3
L. Tohver, J. Tam m, V. Past. Niklil adsorbeerunud katoode vesiniku hulga määramine galvanostaatiliste meetoditega. <i>Resümee</i>	8
L. Tohver, J. Tam m, V. Past. Determination of the Quantity of Cathodic Hydrogen Adsorbed on Nickel by Galvanostatic Methods. <i>Summary</i>	8
Т. Эрлих, Ю. Кукк, В. Паст. К определению потенциала нулевого заряда олова	9
T. Ehrlich, J. Kuk k, V. Past. Tina null-laengu potentsiaali määramisest. <i>Resümee</i>	12
T. Ehrlich, Y. Kuk k, V. Past. Determination of Zero Charge Potential of Tin. <i>Summary</i>	13
К. Кольк, У. Пальм. О емкости висмутового электрода в растворах соединений лантана	14
K. Kolk, U. Palm. Vismutelektroodi mahtuvusest lantaani ühendite lahustes. <i>Resümee</i>	20
K. Kolk, U. Palm. Capacity of Bismuth Electrode in Solutions of Lantan Compaunds. <i>Summary</i>	21
Э. Петъярв, К. Кольк, У. Пальм. О строении двойного электрического слоя висмутового электрода в среде метанола	22
E. Petj ärv, K. Kolk, U. Palm. Elektrilise kaksikkihi struktuurist vismutelektroodil metanooli keskkonnas. <i>Resümee</i>	39
E. Petj ärv, K. Kolk, U. Palm. Structure of Electrical Double Layer on Bismuth Electrode in Methanol. <i>Summary</i>	40
А. Алумаа, У. Пальм. Изучение адсорбции анилина и толуидинов на висмутовом электроде	41
A. Alum a a, U. Palm. Aniliini ja toluidiinide adsorptsiooni uurimine vismutelektroodil. <i>Resümee</i>	53
A. Alum a a, U. Palm. Study of Adsorpttion of Aniline and Toluidines on Bismuth Electrode. <i>Summary</i>	53
М. Сальве, А. Алумаа, У. Пальм. Об адсорбции пиридина на висмуте	54
M. Salve, A. Alum a a, U. Palm. Püridiini adsorptsioonist vismutil. <i>Resümee</i>	61
M. Salve, A. Alum a a, U. Palm. Adsorption of Pyridine on Bismuth. <i>Summary</i>	61
А. Алумаа, У. Пальм. Об адсорбции фенилендиаминов на висмутовом электроде	62
A. Alum a a, U. Palm. Fenüleendiamiinide adsorptsioonist vismutelektroodil. <i>Resümee</i>	69
A. Alum a a, U. Palm. Adsorption of Phenylenediamines on Bismuth. <i>Summary</i>	69
Р. Марвет. Способ калибровки электрохимических датчиков концентрации кислорода	70

R. Marvet. Elektrokeemiliste hapniku kontsentratsiooni andurite kalibratsiooni meetod. <i>Resümee</i>	74
R. Marvet. Electrochemical Oxygen Sensors Calibration Method. <i>Summary</i>	74
P. Марвет. Расчет солевой поправки для электрохимического кислородного анализатора по данным электропроводности	75
R. Marvet. Soolaparanduse arvutamise elektrokeemilisele hapnikuanalüsaatorile elektrijuhtivuse kaudu. <i>Resümee</i>	78
R. Marvet. Calculation of the Salt Correction for Electrochemical Oxygen Analyser on Basis of Electrical Conductance measurements. <i>Summary</i>	79
P. Марвет. О работе электрохимического датчика концентрации кислорода в растворах органических веществ и в воздухе	80
R. Marvet. Elektrokeemilise hapniku kontsentratsiooni anduri tööst orgaaniliste ühendite lahustes ja õhus. <i>Resümee</i>	83
R. Marvet. Behavior of Electrochemical Oxygen Sensor in Solutions of Organic Compounds adn in Air. <i>Summary</i>	83
П. Тойр, Х. Лаанпере. Изучение кинетики и статика ионного обмена методом электропроводности	84
P. Tüür, H. Laanpere. Ioonivahetuse kineetika ja staatika uurimine elektrijuhtivuse meetodil. <i>Resümee</i>	90
P. Tüür, H. Laanpere. Study of the Ion Exchange Kinetics and Statics by Measuring of Electrolytic Conductance of Solutions. <i>Summary</i>	90
X. Вахеметс, Л. Суйт, Ф. Шемякин. О влиянии комплексообразования на процесс глубокой очистки сильнокислотного катионита КУ-2 от ионов тяжелых металлов	91
H. Vahemets, L. Suit, F. Semjakin. Kompleksimoodustamise mõjust tugevahappelise kationiidi KU-2 sügavpuhastusprotsessile raskemetallideioonidest. <i>Resümee</i>	97
H. Vahemets, L. Suit, F. Shemyakin. Influence of Complex Formation to the Process of Deep Purification of a Strong Acid Cation Exchanger KU-2 From the ions of Heavy Metals. <i>Summary</i>	97
X. Вахеметс, Л. Суйт, Э. Аварсоо, Ф. Шемякин. К возможностям очистки водных растворов хлорида натрия от ионов железа(III) и меди(II) методом равновесного проточного ионного обмена	98
H. Vahemets, L. Suit, E. Avarsoo, F. Semjakin. Naatriumkloriidi vesilahuse puhastatavusest raud(III) ja vask(II)ioonidest tasakaalulise vastuvooluliseioonivahetuse meetodil. <i>Resümee</i>	105
H. Vahemets, L. Suit, E. Avarsoo, F. Shemyakin. Possibility of Purification of Sodium Chloride Water Solutions from the Ions of Iron(III) and Copper(II) by the Use of a Counter-Current Ion Exchange Method. <i>Summary</i>	105
X. Вахеметс, Э. Аварсоо. К возможностям определения микроколичеств ионов железа(III) в растворе хлорида натрия с применением орто- и батофенантролонов	106
H. Vahemets, E. Avarsoo. Raud(III)ioonide mikrokooste määramise võimalustest naatriumkloriidi vesilahusest orto- ja batofenantrolini kasutamisel. <i>Resümee</i>	111
H. Vahemets, E. Avarsoo. Possibility of Determination of Microamounts of Iron(III) in Sodium Chloride Solution by the Use of Ortho- and Bathofenanthrolines. <i>Summary</i>	111
И. Кильк, М.—Л. Аллсалу. Определение свинца на основе кристаллофосфора	112
I. Kilk, M.-L. Allsalu. Plüi määranine kristallfosfoori alusel. <i>Resümee</i>	116
I. Kilk, M.-L. Allsalu. Determination of Lead on Bases of Crystal Phosphor. <i>Summary</i>	116
И. Кильк, М.—Л. Аллсалу, М. Керикмяэ. Люминесцентное определение висмута на основе кристаллофосфора	117

I. Kilk, M.-L. Allsalu, M. Kerikmäe. Vismuti määramine kristallfosfoori alusel. <i>Resümees</i>	124
I. Kilk, M.-L. Allsalu, M. Kerikmäe. Determination of Bismuth on Bases of a Crystal Phosphor. <i>Summary</i>	124
A. Бусев, X. Кирспуу, X. Кокк, A. Тульп. О возможностях применения диэтилдисуленокарбамината меди для спектрофотометрического определения серебра и ртути	125
A. Busev, H. Kirspuu, H. Kokk, A. Tulp. Vasidiethylidiseleenokarbaminaadi kasutamise võimalustest hõbeda ja elavhõbeda spektrofotomeetriliseks määramiseks. <i>Resümees</i>	131
A. Busev, H. Kirspuu, H. Kokk, A. Tulp. Use of Copperdiethylidisenocarbamate in Determinating Small Amounts of Silver and Mercury Spectrophoto metrically. <i>Summary</i>	131
A. Пилт, X. Уус, A. Туулметс. Кинетика реакции некоторых арилмагнийбромидов с кетонами	132
A. Pilt, H. Uus, A. Tuulmets. Mõningate arüülmagneesiumbromiidide ja ketoonide vaheliste reaktsioonide kineetika. <i>Resümees</i>	137
A. Pilt, H. Uus, A. Tuulmets. Kinetics of the Reaction of Some Arylmagnesium Bromides With Ketones. <i>Summary</i>	137
T. Илометс, Эв. Педак, Э. Сийгур, X. Вооро. Исследование аминокислотного состава некоторых змеиных ядов	138
T. Ilomets, Ev. Pedak, E. Siigur, H. Vooro. Mõnede maomürkide aminohappelise koostise uurimine. <i>Resümees</i>	145
T. Ilomets, Ev. Pedak, E. Siigur, H. Vooro. Investigation of Amino Acid Composition of Some Snake Venoms. <i>Summary</i>	145
T. Илометс, Э. Сийгур, X. Вооро. Фракционирование некоторых змеиных ядов методом диск-электрофореза в полиакриламидном геле	146
T. Ilomets, E. Siigur, H. Vooro. Mõnede maomürkide lahutamine polüakrüülamiidgel-diskelektroforeesil. <i>Resümees</i>	150
T. Ilomets, E. Siigur, H. Vooro. Fractionation of some Snake Venoms by Disc Electrophoresis on Polycarylamide Gel. <i>Summary</i>	151
T. Илометс, M. Мянник, Э. Сийгур. Изучение эстеразной активности яда кобры (Naja naja oxiana) дискэлектрофорезом в полиакриламидном геле	152
T. Ilomets, M. Männik, E. Siigur. Kobra (Naja naja oxiana) mürgi esteraase aktiivsuse uurimine polüakrüülamiidgel-diskelektroforeesil. <i>Resümees</i>	157
T. Ilomets, M. Männik, E. Siigur. Investigation of Cobra (Naja naja oxiana) Venom Esterases by Disc Electrophoresis on Polyacrylamide Gel. <i>Summary</i>	158
И Куль, A. Тьльдсепп. О некоторых математических проблемах исследования структуры учебного предмета	159
I. Kull, A. Tõldsepp. Mõningatest õppeaine struktuuri uurimise matemaatilistest probleemidest. <i>Resümees</i>	165
I. Kull, A. Tõldsepp. Manche mathematische Probleme aus Erforschung der Struktur des Lehrstoffes. <i>Zusammenfassung</i>	166
X. Деемант. Химия в учебниках эстонских школ XIX века	167
H. Deemant. Keemia XIX sajandi eesti kooli õpikutes. <i>Resümees</i>	173
H. Deemant. Chemistry in Estonian School Literature of XIX Century. <i>Summary</i>	173

1 руб. 15 коп.

TÜ RAAMATUKOGU



1 0300 00288951 9