

К УЧЕТУ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭЛЕКТРОАКТИВНЫХ МЕТАЛЛОВ СО  
РТУТЬЮ В МЕТОДЕ АПН

А.А.Каплин, Н.К.Джабарова, Т.Ф.Ряшенцева

Особенностью амальгам электроактивных металлов, к которым относятся в первую очередь щелочные и щелочноземельные, является наличие сильного взаимодействия их со ртутью, что приводит к существенному отклонению этих систем от идеальности. Анализ работ [1,2] приводит к выводу о необходимости учета взаимодействия в системе  $Me - Hg$  в теоретических и экспериментальных исследованиях активных металлов методом АПН.

Для количественного учета взаимодействия в системе активный  $Me-Hg$  в методе АПН нами применен метод активности, использование которого в полярографии с накоплением впервые предложено в работах [3,4]. При выводе уравнения анодного тока металла с учетом изменения его активности в амальгаме использовано соотношение для коэффициента активности из термодинамики растворов [5]:

$$\ln f_2 = -B_0 \frac{n}{n-1} N_2^{n-1} + B_0 N_2^n \quad (1)$$

для растворенного вещества (активный металл). Энергетические параметры  $B_0$  и  $n$  характеризуют отклонение системы от идеальности.

Подставив уравнение (1) в параметрическое уравнение тока анодного пика и переходя от выражения концентрации, принятой в методе АПН, к концентрации компонента в мольных долях, получаем уравнение анодного пика окисления активного металла из амальгамы:

$$I_a = K_a \cdot S \frac{C_0 N_2}{N_\infty} \exp \left[ -B_0 \frac{n}{n-1} N_2^{n-1} + B_0 N_2^n \right], \quad (2)$$

где  $C_0$  и  $N_\infty$  - концентрация и мольная доля растворенного вещества в предельно разбавленной амальгаме, соответственно.

С использованием соотношений параметрической теории, устанавливающих через параметр  $\gamma$  связь величины предельного тока от факторов концентрирования, уравнение (2) принимает вид:

$$I_a = K_a \cdot S \frac{C_{u,0} \cdot V \cdot \gamma}{N_\infty} \left( \frac{1}{1 + \lambda/c} \right) \exp \left[ -B_0 \frac{n}{n-1} \left( \frac{1}{1 + \lambda/c} \right)^{n-1} + B_0 \left( \frac{1}{1 + \lambda/c} \right)^n \right] \quad (3)$$

где  $C_{u,0}$  - концентрация ионов металла в растворе, при которой взаимодействием в системе  $Me-Hg$  можно пренебречь;  $C$  - концентрация ионов металла в растворе, при которой регистрируется анодный

пика;  $\lambda = \frac{v d_{Hg}}{A_{Hg} \cdot V \cdot \gamma}$  ; величины  $K_a$ ,  $v$ ,  $V$ ,  $S$ ,  $\gamma$  имеют общепринятые в методе АПН значения.

Уравнение (3) свидетельствует о сложном характере связи анодного тока с энергетическими параметрами  $B_0$  и  $n$ , параметром  $\gamma$  и концентрацией металла в амальгаме.

Теоретическое исследование зависимости анодного тока от величин  $C$ ,  $B_0$  и  $n$  проведено при помощи ЭВМ "Проминь". Величины  $K_a$ ,  $S$ ,  $v$ ,  $V$ ,  $\gamma$  оценены из предварительных экспериментальных данных по исследованию амальгам щелочных металлов на ртутном пленочном электроде и в расчетах задавались постоянными:  $v = 1 \cdot 10^{-4}$  см<sup>3</sup>;  $S = 0,15$  см<sup>2</sup>;  $V = 5$  см<sup>3</sup>;  $\gamma = 1 \cdot 10^{-2}$ ;  $C_{u,0} = 4 \cdot 10^{-8}$  г-ион/см<sup>3</sup>;  $K_a = 2,5 \cdot 10^4$  а/см<sup>2</sup>·г-атом. Значения параметра  $n$  выбраны в пределах  $1 < n \leq 2$ , параметра  $B_0$  - на основе известных из литературы значений для амальгам щелочных и щелочноземельных элементов и заданы в широком интервале значения величин:  $2,5 + 50$ .

Теоретическими расчетами показано, что при постоянных условиях электролиза в отсутствие практического истощения взаимодействия в системе Me-Hg приводит к нарушению линейности градуировочных графиков активных металлов. Степень отклонения графиков от линейности определяется энергией связи в системе Me-Hg: с возрастанием параметра  $B_0$  при заданном значении  $n$  ток анодного пика уменьшается и градуировочный график проходит через максимум. Аналогичное влияние оказывает и уменьшение величины  $n$ . Например, при  $C = 5 \cdot 10^{-7}$  г-ион.см<sup>-3</sup>,  $B_0 = 20$  и  $n = 2$  отклонение концентрационной зависимости составляет 10%; при  $n = 1,4$  ток уменьшается в 150 раз.

Экспериментальное изучение влияния взаимодействия в системе Me-Hg на ход концентрационных зависимостей и  $I$ - $\tau$ -кривых проведено для лития и калия на фоне  $0,1$  М  $(C_2H_5)_4NS$  в диметилформамиде. Исследование проведено на ртутном пленочном электроде ( $l = (5 + 10) \cdot 10^{-4}$  см) и ртутной капле ( $r = 4 \cdot 10^{-2}$  см).

Обнаружено отклонение от линейности зависимостей тока анодного пика щелочного металла от концентрации и времени электролиза. Градуировочный график для калия в широком интервале концентраций проходит через максимум и по характеру зависимости совпадает с теоретически рассчитанной по уравнению (3) при заданных величинах  $B_0 = 30$  и  $n = 2$ . Это согласуется с литературными данными [1].

С увеличением концентрации металла в амальгаме изменяются и другие характеристики анодных пиков: потенциал пика сдвигается в положительную область, ширина полупика увеличивается. Изменение этих характеристик ведет к снижению чувствительности определения и требует корректировки величин разрешающей способности, зависящих от величин  $\varphi_n$  и  $\sigma^{1/2}$ .

Таким образом, экспериментальные данные подтверждают выводы, сделанные из теоретических расчетов. Количественная корреляция между экспериментальными зависимостями и теоретическими, рассчитанными по уравнению (3), дает основание считать, что наблюдаемые изменения характеристик анодных пиков щелочных металлов вызваны наличием сильного взаимодействия между металлом и ртутью.

#### Литература

1. В.Н.Коршунов, А.Б.Григорьев, И.П.Гладких. Электрохимия, 6, 1204, 1970.
2. *C. Wagner. J. Chem. Phys.*, 19, 626, 1951.
3. А.А.Каплин. Успехи полярографии с накоплением. Томск, изд. ТГУ, 1973, с.133.
4. А.А.Каплин, Т.Ф.Ряшенцева. Там же, с.137.
5. М.И.Шахпаронов. Введение в молекулярную теорию растворов, Гостехиздат, М., 1956.

#### РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ГАЛТОВОЧНЫХ ТЕЛ

В.М.Витюгин, В.А.Лотов, В.В.Кояин, Г.С.Фролова, Н.И.Поддубняк,  
Л.В.Соколов

В результате классификации порошковых продуктов электрокорунда хромистого получается шлам (фракция меньше -  $160\mu$ ) в количестве 17% от веса корунда, который в настоящее время не находит себе практического применения.

Основной деталью данной работы является изыскание принципиальной возможности использования этих шламов для производства галтовочных изделий.

Галтовка - процесс очистки поверхности изделий и деталей небольших габаритов, осуществляемый во вращающихся или вибрационных барабанах. В целях ускорения обработки вместе с деталями барабана обычно загружают песок, наждак, корунд и другие абразивные материалы. Кроме указанных порошкообразных абразивных материалов при галтовке довольно широкое применение нахо-