

2. Л.Г.Балецкая. Некоторые физико-химические вопросы метода АПН и его применение в контроле производства люминофоров. Диссертация, Томск, 1967.

ОБ УЧЕТЕ В УРАВНЕНИЯХ АНОДНОГО ТОКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПОНЕНТОВ СЛОЖНЫХ СИСТЕМ

А.А.Каплин, В.А.Колпаков.

Возможность одновременного определения нескольких элементов является одним из основных преимуществ метода АПН и ППН. Однако совместное выделение двух и более элементов на ртутном или твердом электроде может приводить к появлению эффекта взаимного влияния (ЭВВ), частным случаем которого является взаимодействие в системе определяемый элемент-материал электрода. Наличие ЭВВ изменяет, в общем случае, аналитические характеристики полезного сигнала. В работах 1,2 нами развита полуэмпирическая теория ЭВВ в методе АПН и ППН. За количественную меру ЭВВ в стадии накопления, обусловленного облегчением или затруднением разряда одного элемента в присутствии другого, изменением природы подложки и величины активной поверхности, взаимным влиянием элементов на стадию зародышеобразования, роста зародышей и др., принята величина степени истощения раствора γ . В дополнение к этому целесообразно ввести относительную степень истощения или относительный коэффициент распределения $\theta = \frac{\gamma_2}{\gamma_1}$, характеризующий измененное соотношение количества (m_i) или концентрации ($C_{э,i}$) элементов на поверхности или в объеме электрода по сравнению с раствором:

$$\theta = \frac{\rho_{э,m}}{\rho_p} = \frac{\rho_{э,p}}{\rho_p} \quad \text{и} \quad \rho_{э,m} = \frac{m_2}{m_1}, \quad \rho_{э,p} = \frac{C_{э,2}}{C_{э,1}}, \quad \rho_p = \frac{C_{р,2}}{C_{р,1}} \quad (1)$$

При наличии ЭВВ величина $\theta \neq 1$. В общем случае, θ зависит от концентрации элемента в растворе. Для учета ЭВВ в стадии анодного окисления для бинарных систем предложено [1,2] использовать метод активности. Более сложным представляется вывод уравнения анодного тока для компонентов тройных и более сложных систем. По-видимому, в этих вариантах также целесообразно использование статистико-термодинамического метода. В общем случае $\ln a_i = K_a \cdot S_{a,i}(I)$. Активность элемента на поверхности или в объеме электрода $a_i = \exp\left[\frac{1}{kT} \frac{\partial \ln F}{\partial N_i}\right]$, где F - свободная энергия смещения системы. При представлении свободной энергии в виде суммы произведений на концентрацию, содержащей неизвестные параметры, можно получить соотношения для a_i [3,4]. Так, для тройной системы, (приближение регулярных растворов)

$$\begin{aligned} a_1 &= N_1 \exp \{ [B_{12} N_2^2 + B_{13} N_3^2 + (B_{12} + B_{13} - B_{23}) N_2 N_3] \} \\ a_2 &= N_2 \exp \{ [B_{12} N_1^2 + B_{23} N_3^2 + (B_{12} + B_{23} - B_{13}) N_1 N_3] \} \\ a_3 &= N_3 \exp \{ [B_{13} N_1^2 + B_{23} N_2^2 + (B_{13} + B_{23} - B_{12}) N_1 N_2] \} \end{aligned} \quad (2)$$

Сочетание уравнений (1-2) ^{элементов} позволяет описать анодный ток как функцию мольных долей на электроде и параметров взаимодействия Bi_j в граничных системах. Аналогичный термодинамический подход применим для вывода уравнений, описывающих электрохимическое растворение окислов, в том числе нестехиометрических. Параметры Bi_j определяются экспериментально; возможным способом их определения является также сопоставление с помощью ЭВМ экспериментальных графиков или отдельных пиков и реализуемой на ЭВМ математической модели процесса [5].

Литература

1. А.А.Каплин. Сб. "Успехи полярографии с накоплением". Изд-во ТГУ, Томск, 1973, стр.133-136.
2. А.А.Каплин, Т.Ф.Ряшенцева, там же, стр.137-139.
3. А.И.Мень, Ю.П.Воробьев, Г.И.Чуфаров. Физико-химические свойства нестехиометрических окислов, М., Химия, 1973.
4. Г.И.Чуфаров и др. Сб. Физическая химия окисных систем, изд. Наука, 1971, стр.95-106.
5. А.А.Каплин и др. Сб. "Успехи полярографии с накоплением", изд. ТГУ, Томск, 1973, стр.65-66.

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ХИМИИ ПРОИЗВОДНЫХ КАРБАЗОЛА.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КИСЛОТНОЙ ИОНИЗАЦИИ 3-НИТРОКАРБАЗОЛА ДЛЯ ЕГО КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ.

В.П.Лопатинский, И.П.Жеребцов, С.П.Юдина, Л.П.Белянина

Ионизация 3-нитрокарбазола по типу кислот протекает в достаточно основных средах с образованием аниона, максимум поглощения света у которого расположен достаточно далеко от максимума поглощения нейтральной молекулы и находится в видимой области спектра /1/. С другой стороны, 9-алкилпроизводные 3-нитрокарбазола имеют незначительное поглощение в области аниона, что позволяет использовать для определения 3-нитрокарбазола в смеси его с 9-замещенными фотометрический метод.

Экспериментальная часть.

3-нитрокарбазол получен по /2/, т.пл. 216°. 3-нитро-9-этилкарбазол получен по /3/, т.пл. 130°. 3-нитро-9-(2-окси)-этилкарбазол получен по /4/, т.пл. 183-184°. 3-нитро-9-(2-окси)пропилкарбазол получен взаимодействием 3-нитрокарбазола и окиси пропилена в среде ацетона в присутствии едкого кали по аналогии с /4/, т.пл. 144,5°. Для фотометрических измерений использовались растворы-