

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_∞ - концентрация и мольная доля растворенного вещества в предельно разбавленной амальгаме, соответственно.

С использованием соотношений параметрической теории, устанавливающих через параметр γ 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; S - концентрация ионов металла в растворе, при которой регистрируется анодный

пика; $\lambda = \frac{v d_{H_2}}{j_{H_2} \cdot V \cdot \gamma}$; величины K_a , v , V , S , γ имеют общепринятые в методе АПН значения.

Уравнение (3) свидетельствует о сложном характере связи анодного тока с энергетическими параметрами B_o и n , параметром γ и концентрацией металла в амальгаме.

Теоретическое исследование зависимости анодного тока от величин C , B_o и n проведено при помощи ЭВМ "Проминь". Величины K_a , S , v , V , γ оценены из предварительных экспериментальных данных по исследованию амальгам щелочных металлов на ртутном пленочном электроде и в расчетах задавались постоянными: $v = 1 \cdot 10^{-4}$ см³; $S = 0,15$ см²; $V = 5$ см³; $\gamma = 1 \cdot 10^{-2}$; $C_{a,o} = 4 \cdot 10^{-8}$ г-ион/см³; $K_a = 2,5 \cdot 10^4$ а/см²·г-атом. Значения параметра n выбраны в пределах $1 < n \leq 2$, параметра B_o - 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 Ме-Hg приводит к нарушению линейности градуировочных графиков активных металлов. Степень отклонения графиков от линейности определяется энергией связи в системе Ме-Hg: с возрастанием параметра B_o 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⁻³, $B_o = 20$ и $n = 2$ отклонение концентрационной зависимости составляет 10%; при $n = 1,4$ ток уменьшается в 150 раз.

Экспериментальное изучение влияния взаимодействия в системе Ме-Hg на ход концентрационных зависимостей и j - τ -кривых проведено для лития и калия на фоне 0,1 М (C₂H₅)₄NS в диметилформамиде. Исследование проведено на ртутном пленочном электроде ($\ell = (5 + 10) \cdot 10^{-4}$ 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 $B_o = 30$ 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 φ_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 - 160μ) 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-