

К-14038

П305433

ВЕСТНИК

**ХАРЬКОВСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА**

№ 242

**ТЕРМОДИНАМИКА И ЭЛЕКТРОХИМИЯ
РАСТВОРОВ В НЕВОДНЫХ СРЕДАХ**

1983

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО
СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ УССР

ВЕСТНИК ХАРЬКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

№ 242

ТЕРМОДИНАМИКА И ЭЛЕКТРОХИМИЯ
РАСТВОРОВ В НЕВОДНЫХ СРЕДАХ

Основан в 1970 г.



ВЕРНУТЬ ПО АДРЕСУ:
Харьков - 77,
пл. Дзержинского № 4
ЦЕНТРАЛЬНАЯ НАУЧНАЯ
БИБЛИОТЕКА ХГУ

МБА

ХАРЬКОВ
ИЗДАТЕЛЬСТВО ПРИ ХАРЬКОВСКОМ
ГОСУДАРСТВЕННОМ УНИВЕРСИТЕТЕ
ИЗДАТЕЛЬСКОГО ОБЪЕДИНЕНИЯ
«ВИЩА ШКОЛА»
1983

УДК 543.70

Термодинамика и электрохимия растворов в неводных средах. — Вестн. Харьк. ун-та, № 242. — Харьков: Вища школа. Изд-во при Харьк. ун-те, 1983. — 89 с.

В вестнике описаны результаты оригинальных исследований в области термодинамики и электрохимии растворов, комплексообразования и ионных равновесий в неводных и смешанных средах.

Нормативные материалы приведены по состоянию на 1 января 1983 г. Для специалистов и научных работников.

Редакционная коллегия: Д. Н. Грицан (отв. ред.), А. П. Радченкова (отв. секр.), В. В. Александров, В. Ф. Лаврушин, В. Н. Толмачев, А. А. Бугаевский, Н. Т. Гладких, И. К. Ищенко

Печатается по решению Ученого совета химического факультета (протокол № 1 от 22 января 1983 г.)

Адрес редакционной коллегии: 310077, Харьков-77, пл. Дзержинского, 4, Харьковский государственный университет, химический факультет, тел. 40-17-73

Редакция естественнонаучной литературы

ВЕСТНИК ХАРЬКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

№ 242

**Термодинамика и электрохимия растворов
в неводных средах**

Редактор *З. Н. Щегельская*

Художественный редактор *Т. П. Воробиенко*

Технический редактор *Л. Т. Момот*

Корректоры *В. Л. Светличная, Л. М. Забродина*

Сдано в набор 15.09.82. Подп. в печать 04.08.83. БЦ 09411. Формат 60×90/16. Бумага типогр. № 2. Лит. гарн. Выс. печать. 5,5 печ. л., 5,75 кр.-отт., 6,6 уч.-изд. л. Тираж 500 экз. Изд. № 1074. Зак. 1257. Цена 90 к.

Издательство при Харьковском государственном университете
издательского объединения «Вища школа»
310003, Харьков-3, ул. Университетская, 16

Харьковская городская типография № 16, 310003, Харьков-3,
ул. Университетская, 16

1805000000 — 073

В М226(04) — 83

© Харьковский
государственный
университет, 1983

Центральна наукова
БІБЛІОТЕКА

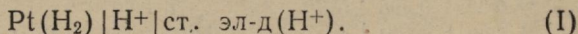
Е. Н. КАБАКОВА, В. В. АЛЕКСАНДРОВ, д-р хим. наук,
Т. А. БЕРЕЖНАЯ, канд. хим. наук, Т. В. ТИСЛЕНКО

КОЭФФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТИ ХЛОРИСТОГО ВОДОРОДА В СИСТЕМЕ ИЗОПРОПИЛОВЫЙ СПИРТ—ВОДА

Средние концентрационные коэффициенты активности хлористого водорода определяли в смешанных растворителях с массовым содержанием 30, 50, 70, 90% изопропилового спирта и в чистом пропанол-2, изучали также влияние добавок электролита на коэффициенты активности HCl в данных растворах.

Выбор метода э. д. с. цепей без переноса для оценки коэффициентов активности обусловлен тем, что он удобен не только в случае отдельных электролитов, но и позволяет избирательно находить коэффициенты активности электролитов в растворах сложного состава.

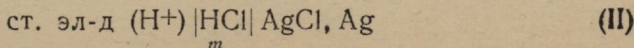
Чтобы определить коэффициенты активности хлористого водорода, использовали стеклянный электрод, обратимый к иону H^+ , марки ЭСЛ-63-07 и хлорсеребряный электрод, приготовленный термоэлектролитическим методом [1]. Проверку хлорсеребряного электрода производили путем определения его стандартного потенциала в цепи с газовым водородным электродом в водных растворах HCl $E_0^{298K} = 0,2225 \pm 0,0001$ В. Водородную функцию стеклянного электрода проверяли в цепи



В интервале концентраций HCl 0,001—2 Мл (моль/кг) в 30, 50, 70, 90% смесях пропанола-2 с водой и 0,001—1 Мл в 100% изопропиловом спирте, а также в растворах HCl (0,001 Мл) с добавками LiCl (0,001—2,5 Мл) во всех рассмотренных растворителях э. д. с. цепи (I) остается постоянной, т. е. стеклянный электрод обладает водородной функцией. Значения э. д. с. цепи (I) в исследованных растворах отражены ниже.

Массовая доля спирта, %	30	50	70	90	100
$E_{(I)}, В$	0,6110	0,6080	0,6090	0,6090	0,6095

Значения γ_{HCl} в 30, 50, 70 и 90% смесях изопропилового спирта с водой получены из измерений э. д. с. цепи (II)



в интервале концентраций хлористого водорода 0,001—2 моль/кг при 298 К э. д. с. цепи (II) связана со значением $\gamma_{\pm\text{HCl}}$ уравнением

$$E_{i(\text{II})} = E_{0i} - 2\theta \lg a_{\pm\text{HCl}} = E_{0i} - 2\theta \lg m_{\text{HCl}} - 2\theta \lg \gamma_{\pm\text{HCl}}, \quad (1)$$

$$\text{отсюда } \lg \gamma_{\pm\text{HCl}} = \frac{E_{0i} - E_{i(\text{II})}}{2\theta} - \lg m_{\text{HCl}}. \quad (2)$$

Значение E_{0i} — стандартной э. д. с. цепи (II) — оценивали в 30, 50, 70, 90% смесях пропанол-2—вода с помощью экстраполяционного метода Харнеда [2], в 100% пропанол-2, определяя E_{0i} , учитывали степень диссоциации HCl по методу, предложенному в [3]. Полученные значения m_{HCl} , $E_{i(\text{II})}$, E_{0i} цепи (II) и $\gamma_{\pm\text{HCl}}$ в исследованных растворителях приведены в табл. 1.

30% пропанол-2 50 70 90 Таблица 1

m_{HCl} моль/кг	$-E_{(\text{II})}$ В	$\gamma_{\pm\text{HCl}}$	m_{HCl} моль/кг	$-E_{(\text{II})}$ В	$\gamma_{\pm\text{HCl}}$	m_{HCl} моль/кг	$-E_{(\text{II})}$ В	$\gamma_{\pm\text{HCl}}$	m_{HCl} моль/кг	$-E_{(\text{II})}$ В	$\gamma_{\pm\text{HCl}}$
30% пропанол-2			50% пропанол-2			70% пропанол-2			90% пропанол-2		
0,0012	0,0665	0,945	0,0012	0,0842	0,944	0,0012	0,1173	0,844	0,0010	0,1877	0,792
0,0023	0,0973	0,912	0,0038	0,1138	0,841	0,0036	0,1687	0,758	0,0019	0,2204	0,752
0,0041	0,1244	0,881	0,0059	0,1585	0,809	0,0095	0,2074	0,649	0,0039	0,2485	0,644
0,0064	0,1466	0,857	0,0093	0,1797	0,770	0,0122	0,2101	0,632	0,0060	0,2660	0,592
0,0092	0,1639	0,842	0,0205	0,2154	0,683	0,0241	0,2222	0,581	0,0083	0,2778	0,541
0,0103	0,1691	0,831	0,0453	0,2594	0,643	0,0452	0,2526	0,526	0,0099	0,2849	0,522
0,0197	0,1982	0,769	0,0835	0,2777	0,574	0,0785	0,3036	0,481	0,0269	0,3217	0,392
0,0502	0,2421	0,708	0,1990	0,3179	0,530	0,1682	0,3368	0,419	0,0577	0,3483	0,307
0,1063	0,2759	0,646	0,3521	0,3437	0,493	0,3934	0,3774	0,403	0,0960	0,3658	0,259
0,4596	0,3475	0,602	0,7651	0,3865	0,522	0,7592	0,4125	0,404	0,3905	0,4203	0,184
0,5802	0,3591	0,598	1,0970	0,3996	0,470	0,9319	0,4252	0,431	0,6125	0,4418	0,178
1,0244	0,3911	0,630	1,9031	0,4665	0,676	1,3776	0,4525	0,497	1,0185	0,4723	0,194
1,5222	0,4166	0,698	$E_{0i} = -0,4338$ В			1,8569	0,4771	0,596	1,5196	0,5030	0,236
2,0215	0,4373	0,786				$E_{0i} = -0,4725$ В			2,0193	0,5293	0,297
$E_{0i} = -0,4135$ В									$E_{0i} = -0,5556$ В		

Для изучения влияния электролитов на коэффициенты активности хлористого водорода во всех перечисленных смесях и 100% изопропиловом спирте были измерены э. д. с. цепи (III)

$$\text{ст. эл-д } (\text{H}^+ | \text{HCl}, \text{LiCl} | \text{AgCl}, \text{Ag}, \quad (III)$$

$0,001m \quad I=0,001$

где концентрация хлористого водорода оставалась постоянной (0,001 моль/кг), а ионная сила раствора изменялась за счет добавок LiCl. Так как добавляемый электролит имеет общий анион с исследуемым HCl, рассчитывали $\gamma_{\pm\text{HCl}}$ из соотношений

$$E_{(\text{III})} = E_{0i} - \theta \lg a_{\text{H}^+} - \theta \lg a_{\text{Cl}^-} = E_{0i} - \theta \lg m_{\text{H}^+} - \theta \lg m_{\text{Cl}^-} - 2\theta \lg \gamma_{\pm\text{HCl}}, \quad (3)$$

Учитывая, что $m_{H^+} = m_{HCl}$, а $m_{Cl^-} = m_{HCl} + m_{LiCl} = I$, получаем $E_{i(III)} = E_{oi} - \theta \lg m_{HCl} - \theta \lg (m_{HCl} + m_{LiCl}) - 2\theta \lg \gamma_{\pm HCl}$, (4)

$$\text{отсюда } \lg \gamma_{\pm HCl} = (E_{oi} - E_{i(III)})/2\theta - \frac{1}{2} \lg m_{HCl} - \frac{1}{2} \lg I, \quad (5)$$

где E_{oi} — стандартная э. д. с. цепи (II).

Таблица 2

m_{LiCl} моль/кг	B	$E_{(III)}$	$\gamma_{\pm HCl}$	m_{LiCl} моль/кг	B	$E_{(III)}$	$\gamma_{\pm HCl}$	m_{LiCl} моль/кг	B	$E_{(III)}$	$\gamma_{\pm HCl}$	m_{LiCl} моль/кг	B	$E_{(III)}$	$\gamma_{\pm HCl}$
30% пропанол-2				50% пропанол-2				90% пропанол-2				100% пропанол-2			
0,0023	0,0808	0,849	0,0009	0,0874	0,848	0,0010	0,2024	0,731	$E_{oi} = -0,7570$ В						
0,0044	0,0924	0,832	0,0020	0,0961	0,814	0,0020	0,2084	0,671	0,0009	0,3743	0,469	0,0009	0,3743	0,469	
0,0066	0,0994	0,803	0,0039	0,1072	0,787	0,0040	0,2150	0,594	0,0027	0,3766	0,342	0,0027	0,3766	0,342	
0,0091	0,1061	0,794	0,0059	0,1142	0,764	0,0061	0,2189	0,535	0,0057	0,3793	0,279	0,0057	0,3793	0,279	
0,0105	0,1075	0,763	0,0079	0,1192	0,737	0,0082	0,2222	0,502	0,0079	0,3811	0,251	0,0079	0,3811	0,251	
0,0218	0,1246	0,757	0,0099	0,1227	0,713	0,0102	0,2244	0,474	0,0098	0,3848	0,244	0,0098	0,3848	0,244	
0,0539	0,1431	0,698	0,0264	0,1427	0,664	0,0269	0,2337	0,361	0,0292	0,3836	0,143	0,0292	0,3836	0,143	
0,1093	0,1575	0,652	0,0464	0,1527	0,614	0,0533	0,2401	0,292	0,0581	0,3898	0,115	0,0581	0,3898	0,115	
0,3576	0,1812	0,573	0,0758	0,1611	0,568	0,0937	0,2455	0,246	0,0996	0,3901	0,090	0,0996	0,3901	0,090	
0,7800	0,1982	0,544	0,3678	0,1906	0,460	0,2810	0,2584	0,183	0,3011	0,3893	0,050	0,3011	0,3893	0,050	
0,9060	0,2046	0,569	1,3566	0,2250	0,464	0,6590	0,2767	0,171	0,6610	0,3897	0,034	0,6610	0,3897	0,034	
1,1586	0,2127	0,590	1,9840	0,2403	0,521	0,9483	0,2894	0,182	1,0306	0,3923	0,029	1,0306	0,3923	0,029	
1,5134	0,2226	0,625				1,4123	0,3077	0,214	1,4376	0,3984	0,028	1,4376	0,3984	0,028	
1,7944	0,2292	0,656				1,9943	0,3289	0,272							
2,1530	0,2382	0,710													
2,6818	0,2497	0,796													

В табл. 2, 3 приведены $E_{i(III)}$ для различных концентраций $LiCl$, а также значения $\gamma_{\pm HCl}$ на фоне $LiCl$ в системе пропанол-2—вода.

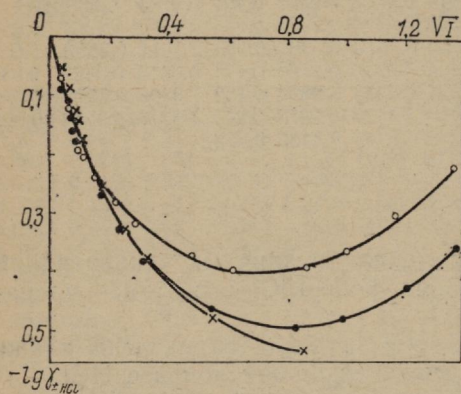
В 70% пропанол-2 значения $\gamma_{\pm HCl}$ были определены также на фоне $NaNO_3$ — соли, не имеющей общих ионов с HCl . Коэффициенты активности хлористого водорода рассчитывали по формуле (2). Полученные данные отражены в табл. 3.

Анализируя зависимость значений $-\lg \gamma_{\pm HCl}$ от $\sqrt{I}$ в 70% смеси пропанол-2—вода в растворах HCl , а также в растворах HCl с добавками $LiCl$ и $NaNO_3$, видим, что в интервале концентраций 0,001—0,01 моль/кг хорошо выполнен предельный закон Дебая-Хюккеля, тангенс угла наклона прямой участка зависимостей равен теоретическому. Сравнивая экспериментальные кривые без добавок и с добавками фоновых солей, можно отметить, что только в области применимости закона Дебая выполняется принцип ионной силы. При средних и высоких концентрациях растворов сказывается влияние природы электролита. Аналогичная картина наблюдается и для других изученных нами систем.

Таблица 3

m_{LiCl} моль/кг	$-E_{(\text{III})} B$	$\gamma_{\pm \text{HCl}}$	m_{NaNO_3} моль/кг	$-E_{(\text{III})} B$	$\gamma_{\pm \text{HCl}}$
Фон—LiCl			Фон—NaNO ₃		
0,0009	0,1238	0,820	0,0010	0,1110	0,888
0,0022	0,1332	0,770	0,0030	0,1068	0,818
0,0038	0,1415	0,733	0,0059	0,1026	0,752
0,0058	0,1476	0,694	0,0078	0,1005	0,769
0,0079	0,1522	0,665	0,0098	0,0964	0,668
0,0098	0,1556	0,645	0,0296	0,0871	0,558
0,0274	0,1718	0,545	0,0599	0,0784	0,471
0,0542	0,1815	0,472	0,0997	0,0728	0,422
0,0968	0,1904	0,421	0,2976	0,0607	0,333
0,2947	0,2083	0,344	0,7295	0,0537	0,291
0,6911	0,2271	0,324			
0,9753	0,2371	0,331			
1,4336	0,2534	0,375			
1,9262	0,2690	0,438			

В 30, 50, 70, 90% смесях пропанола-2 с водой на графиках зависимостей $-\lg \gamma_{\pm \text{HCl}}$ от $\sqrt{I}$ наблюдается минимум (рисунок). Повышение экспериментального коэффициента активности вызвано сольватацией,

Зависимость $-\lg \gamma_{\pm \text{HCl}}$ от $\sqrt{I}$

которая влияет на концентрацию, связывая часть растворителя в сольватные оболочки ионов, и на энергию присоединения молекул растворителя к иону. С увеличением содержания неводного компонента в смеси, т. е. с уменьшением диэлектрической постоянной растворителя минимум проявляется более резко в связи с ростом межионного электростатического взаимодействия.

В 100% пропаноле-2 минимум на зависимости $-\lg \gamma_{\pm \text{HCl}} - \sqrt{I}$ не наблюдается, поскольку межионное электростатическое взаимодействие и ионная ассоциация, приводящие к снижению экспериментального коэффициента активности, преобладают над сольватационными эффектами.

Список литературы: 1. Бейтс Р. Определение pH. Теория и практика/Пер. с англ. Изд. 2-е. — Л.: Химия, 1972. — 400 с. 2. Харнед Г., Оуэн Б. Физическая химия растворов электролитов/Пер. с англ. — М.: Гос. изд-во иностр. лит., 1952. — 628 с. 3. Александров В. В., Бережная Т. А., Осипенко Л. К. Стандартные э. д. с. цепи $\text{Pt}(\text{H}_2)|\text{HCl}|\text{AgCl}, \text{Ag}$ в смесях этанол—бензол и этанол—бензол—вода. — Электрохимия, 1970, 6, № 10, с. 1462—1466.

Поступила в редколлегию 30.12.81.

А. В. ЧЕРНЫЙ, В. В. АЛЕКСАНДРОВ, д-р хим. наук,
Е. И. ВАЙЛЬ

РАСТВОРИМОСТЬ АНТРАЦЕНА В ТРОЙНОМ РАСТВОРИТЕЛЕ ВОДА— ϵ -КАПРОЛАКТАМ—N-МЕТИЛПИРРОЛИДОН

Получение чистого антрацена из природных источников затруднено сложностью отделения его от карбазола и фенантрена. Наиболее целесообразными способами выделения антрацена являются перекристаллизация или экстракция [1]. Подбирая эффективные растворители для их проведения, необходимо знать растворимость в них антрацена и его спутников.

Поскольку для выделения антрацена из фракций каменноугольной смолы широко применяют смешанные растворители, представляет интерес тройной растворитель, состоящий из N-метилпирролидона (НМП), воды и ϵ -капролактама (ϵ к) — веществ, растворяющая способность которых относительно названных углеводородов значительно разнится.

Растворимость антрацена исследовали в интервале температур 278—368 К, молярные доли компонентов в составе смешанного растворителя варьировали от 0 до 1 НМП, от 0 до 0,4 ϵ к и от 0 до 0,9 воды (см. табл. 1).

Таблица 1

№ систем	Состав растворителя, мол. доли			Диэлектрическая проницаемость					
				Температура, К					
	H ₂ O	ϵ к	НМП	288	293	298	308	323	343
1	1,00	0	0	82,10	80,21	78,41	74,92	69,91	63,77
2	0	0	1,00	33,6	33,4	32,2	30,6	28,7	26,5
3	0,60	0,40	0	36,9	36,4	36,1	33,6	31,9	29,5
4	0,50	0	0,50	46,5	45,6	44,3	42,7	40,0	36,6
5	0,30	0,20	0,50	35,7	34,8	34,5	32,9	31,0	28,9
6	0,80	0,20	0	53,4	52,4	52,1	48,8	45,4	42,0
7	0,75	0	0,25	59,7	58,4	57,0	55,0	50,6	45,7
8	0,25	0	0,75	39,3	39,0	37,2	35,4	33,0	30,5
9	0,15	0,10	0,75	34,7	33,8	33,4	31,8	29,8	27,7
10	0,45	0,30	0,25	36,6	36,2	36,0	33,8	31,9	29,8
11	0,70	0,30	0	44,0	43,4	43,2	40,5	37,9	35,0
12	0,90	0,10	0	65,5	64,2	63,5	59,8	56,0	51,4
13	0,65	0,10	0,25	50,6	49,0	48,6	46,3	43,4	40,2
14	0,40	0,10	0,50	40,8	40,0	39,3	37,4	34,7	32,2
15	0,55	0,20	0,25	43,0	42,0	41,5	39,5	37,1	34,4
16	0,53	0,13	0,34	44,6	43,7	42,9	40,6	38,3	35,4

Растворители для работы были очищены: НМП — по методике, описанной в работе [2], ϵ -капролактама — перекристаллизацией, вода — дважды перегнанная. Антрацен использовали

«для сцинтилляции». Насыщение растворов антраценом проводили в течение не менее 48 ч, последние 8 ч при непрерывном перемешивании в термостате при заданной температуре. Точность термостатирования $0,2^\circ$. Пробу отбирали через стеклянный фильтр, переносили в мерную колбу на 25 мл и взвешивали. После взвешивания доводили объем раствора до метки ме-

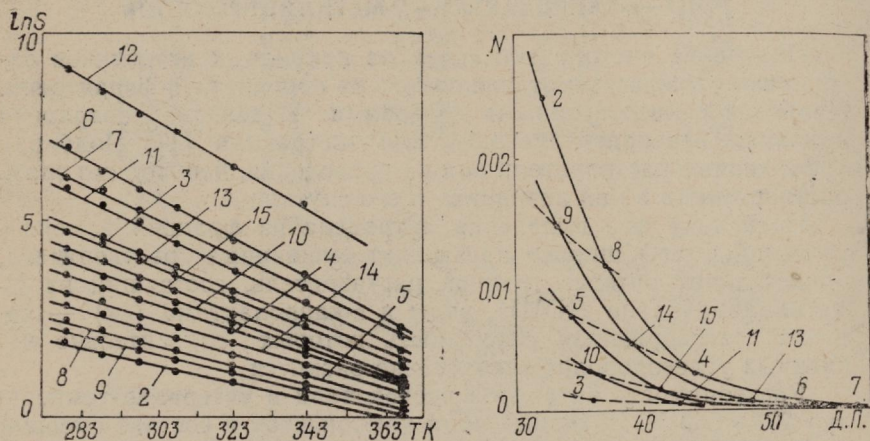


Рис. 1. Зависимость $\ln S$ от TK (справа) и растворимости от Д. П. (слева)

танолом. Концентрацию метанольного раствора определяли спектрофотометрически по максимумам поглощения антрацена при 375 и 356 нм [3]. Диэлектрическую проницаемость смешанных растворителей вода— ϵ -капролактан— N -метилпирролидон измеряли на универсальном диэлектрометре ОН-301 (см. табл. 1).

Анализ зависимости $\ln S$ от TK (рис. 1) показал, что для смесей постоянного состава она линейна и ее можно представить в виде $\ln S_{\text{нас}} = -A + BT$ (1). Расчет по МНК дает коэффициенты уравнения (1), приведенные в табл. 2.

Судя по изотермам растворимости (табл. 2), при переходе от НМП к смесям с водой и ϵ к растворимость уменьшается с повышением содержания воды в этих смесях. По мере прибавления ϵ к к воде растворимость увеличивается, возрастает растворимость антрацена и в тройных системах при замене части воды ϵ -капролактаном. В связи с химическим подобием НМП и ϵ к, являющихся циклическими лактамами, можно предположить, что одинаковое влияние их на растворимость обусловлено сходным механизмом взаимодействия с ними антрацена.

Принято считать, что основным физическим свойством растворителя, определяющим энергию переноса растворенного вещества из твердой фазы в раствор, служит диэлектрическая проницаемость. Поэтому интересно сопоставить характер изме-

Таблица 2

№ системы	Коэффициенты уравнения (1)		Растворимость, моль/1000 г						
			Температура, К						
	A	B · 10 ²	278	288	298	308	323	343	368
1	31,28	5,60	$1,52 \cdot 10^{-7}$	$2,47 \cdot 10^{-7}$	$4,21 \cdot 10^{-7}$	$6,88 \cdot 10^{-7}$	$1,60 \cdot 10^{-6}$	$5,33 \cdot 10^{-6}$	—
2	7,78	2,16	0,159	0,215	0,259	0,331	0,445	0,678	1,201
3	15,99	3,92	—	0,0092	0,0135	0,0200	0,0360	0,0781	0,208
4	10,79	2,65	0,031	0,041	0,055	0,071	0,113	0,200	0,410
5	10,62	2,79	0,056	0,072	0,098	0,138	0,209	0,357	0,679
6	21,42	5,17	0,00087	0,0014	0,0025	0,0041	0,0087	0,025	0,102
7	19,12	4,61	0,0019	0,0030	0,0046	0,0082	0,015	0,035	0,129
8	9,48	2,54	0,088	0,112	0,147	0,198	0,277	0,452	0,793
9	9,03	2,43	0,103	0,132	0,171	0,219	0,300	0,513	0,932
10	13,04	3,34	0,023	0,035	0,048	0,065	0,102	0,210	0,411
11	19,52	4,84	0,0026	0,0041	0,0064	0,012	0,024	0,058	0,178
12	23,80	5,28	0,00012	0,00021	0,00034	0,00057	0,0013	0,0032	0,042
13	15,85	3,91	0,0075	0,0097	0,014	0,022	0,043	0,088	0,221
14	11,28	2,91	0,042	0,054	0,076	0,099	0,151	0,278	0,604
15	15,11	3,87	0,014	0,019	0,028	0,041	0,075	0,125	0,375
16	13,62	3,44	0,019	0,022	0,032	0,051	0,089	0,155	0,593

нения растворимости с изменением диэлектрической проницаемости смешанного растворителя (рис. 1). Кривые соответствуют системам, содержащим одинаковое количество ек и различающимся содержанием воды и НМП, пунктирные линии — системам, содержащим одинаковое количество НМП. Как видно, в данном случае растворимость определяется не столько

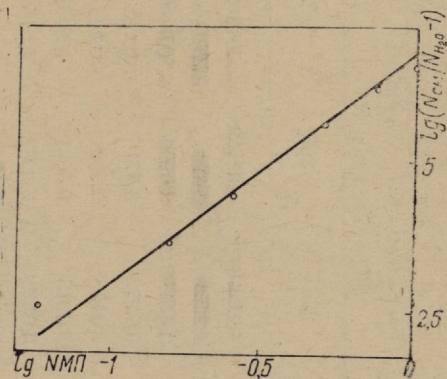
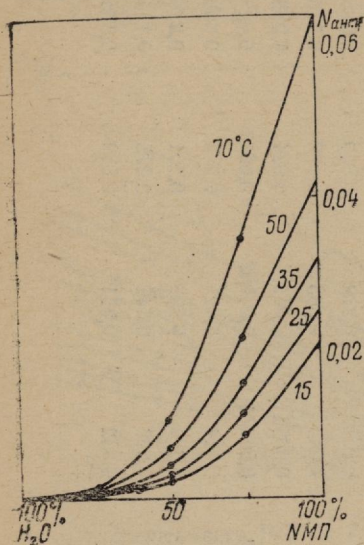


Рис. 2. Изотермы растворимости

Рис. 3. Зависимость $\lg N_{\text{см}}/N_{\text{H}_2\text{O}} - 1$ от $\lg[\text{NMP}]$

ДП, сколько составом растворителя, точнее химической природой его компонентов.

С целью выяснить, какие процессы происходят при изменении состава растворителя, нами исследована растворимость антрацена в двойных системах НМП—вода и ек—вода, поскольку содержание воды, на наш взгляд, определяет растворимость антрацена в смесях. Изотермы растворимости антрацена в бинарных растворителях (рис. 2) свидетельствуют об отрицательных отклонениях от аддитивности в обоих случаях, что можно объяснить образованием смешанных сольватов [4, 5]. Для доказательства этого мы попытались определить состав и прочность образующихся сольватов с помощью метода, предложенного в работе [4].

Рассмотрим систему антрацен—вода—НМП. Увеличение растворимости при прибавлении НМП к водному раствору антрацена происходит за счет образования смешанного сольвата по схеме $A(H_2O)_n + m\text{NMP} = A(H_2O)_n(\text{NMP})_m$, $K_{\text{обр}}$ (2), где A — молекула антрацена; n и m — число молекул воды и НМП, входящих в состав смешанного сольвата.

Растворимость антрацена в этом случае выражается уравнением

$$N_{\text{см}} = N_{\text{H}_2\text{O}} + K_{\text{обр}} N_{\text{H}_2\text{O}} [\text{НМП}]^m, \quad (3)$$

где N — растворимость в молярных долях в смеси и в воде.

Преобразуя и логарифмируя уравнение (3), получаем зависимость

$$\lg \left(\frac{N_{\text{см}}}{N_{\text{H}_2\text{O}}} - 1 \right) = \lg K_{\text{обр}} + m \lg [\text{НМП}], \quad (4)$$

откуда можно найти значения m и $\lg K_{\text{обр}}$. Для этого был построен график зависимости $\lg \left(\frac{N_{\text{см}}}{N_{\text{H}_2\text{O}}} - 1 \right)$ от $\lg [\text{НМП}]$, из которого и получены m и $\lg K_{\text{обр}}$ (рис. 3). Для оценки значений n обратимся к рис. 2. Максимум отклонения от аддитивности, соответствующий составу образующегося смешанного сольвата, находится в области, где молярная доля НМП равна 0,5, т. е. при соотношении $[\text{H}_2\text{O}]:[\text{НМП}] = 1:1$.

Следовательно, в этом случае $n = m$. Для системы антрацен—вода—эк этим методом определены значения m и $\lg K_{\text{обр}}$ (табл. 3). Положение максимума отклонения от аддитивности установить невозможно из-за отсутствия полной диаграммы растворимости, поэтому значение n не определено. Поскольку $K_{\text{обр}} (\text{НМП}) \approx K_{\text{обр}} (\text{эк})$, в тройных растворителях H_2O —НМП—

—эк должны существовать в равной мере как сольваты типа $\text{A}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{НМП})_m$, так и сольваты типа $\text{A}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{эк})_m$, а также, возможно, сольваты, состоящие из молекул воды, НМП и эк одновременно.

Таблица 3

ТК	А—H ₂ O—НМП			А—H ₂ O—эк		
	m	n	$\lg K_{\text{обр}}$	m	$\lg K_{\text{обр}}$	
288	4	4	6,31	3	6,37	
298	4	4	6,74	3	6,25	
308	3	3	6,49	3	6,37	
323	3	3	6,21	3	6,00	
343	3	3	5,93	3	5,84	

Список литературы: 1. Павлович О. Н. Исследование и разработка технологии выделения высокопроцентных антрацена и фенантрена из каменноугольной смолы. — Автореф. дис. ...канд. хим. наук. — Свердловск, 1980. — 25 с. 2. Dyke M. D., Sears P. G., Popov A. I. Conductances of some univalent electrolytes in N-methyl-2-pyrrolidone at 25°C. — Journ. phys. chem., 1967, 71, № 12, p. 4140—4142. 3. Hazlett F. P., Hannan R. B., Wells J. H. Spectrofotometric determination of anthracene in crude anthracene cakes. — Anal. Chem., 1950, 22, № 9, p. 1132—1136. 4. Коренман Я. И. Растворимость некоторых веществ в смесях этанола и воды. — Журн. физ. химии, 1971, 45, с. 588—592. 5. Растворимость 2-нафтойной кислоты в водных растворах N-метилпирролидона/В. Н. Кулаков, А. Г. Артюх, И. М. Никифоров и др. — Журн. прикл. химии, 1981, 54, вып. 2, с. 447—450. 6. Wauchope R. D., Getzen F. W. Temperature dependence of solubilities in water and Heats of Fusion of solid Aromatic Hydrocarbons. — Journ. Chem. and Eng. Data, 1972, 17, № 1, p. 38—41.

Поступила в редколлегию 15.09.81.

А. П. КРАСНОПЕРОВА, канд. хим. наук,
А. К. ГОРБАЧЕВ, канд. техн. наук, Н. П. ПУГАЧ, Г. Д. ЮХНО

АДСОРБЦИЯ ХЛОР-ИОНОВ НА ЧЕРНЫХ МЕТАЛЛАХ В ОБОРОТНОЙ СИЛЬНОМИНЕРАЛИЗОВАННОЙ ВОДЕ

Известно, что адсорбция компонентов раствора предопределяет скорость и механизм коррозии металла, эффективность ингибиторов.

Нами исследована адсорбция хлор-ионов на черных металлах в сильноминерализованной оборотной воде в зависимости от минерализации и pH среды. Количество адсорбированных хлор-ионов определяли методом радиоактивных индикаторов. Ошибка радиометрических измерений не превышала 2% [1].

Методика исследования заключалась в следующем. Плоские шлифованные образцы углеродистой стали Ст. 3 ($50 \times 20 \times 3$ мм) и серого чугуна СЧ-18-36 ($\varnothing 25 \times 2$ мм) непосредственно перед экспериментом обезжиривали спиртом и высушивали фильтровальной бумагой. Затем их помещали в исследуемый раствор, меченный радиоактивным хлором-36. После выдержки образцов в исследуемом растворе их промывали в дистиллированной воде, просушивали и измеряли радиоактивность с помощью торцевого счетчика СБТ-7.

Рассмотрим кинетику адсорбции ионов хлора на поверхности образцов. Время насыщения поверхности образцов хлор-ионами зависит от свойств металла и раствора, колеблется от 48 до 96 ч. Постоянное значение стационарного потенциала устанавливалось в соответствии со временем насыщения поверхности металла ионами хлора. Установившиеся стационарные потенциалы на Ст. 3 в базовых растворах $C_{\text{NaCl}} = 1$ г/л, $\text{pH} = 7$ и $C_{\text{NaCl}} = 5$ г/л, $\text{pH} = 12$ примерно равны и соответствуют $\varphi_{\text{ст}} = -0,420 \div -0,430$ мВ.

Влияние pH на адсорбцию ионов хлора на поверхности черных металлов изучено в области $\text{pH} = 7 \div 13$ при концентрации NaCl 5 г/л (табл. 1). Полученные значения адсорбции Γ (г·ион/см²) свидетельствуют о том, что на поверхности черных металлов при $\text{pH} < 11$ она невелика и определяется монослоем на единицу видимой поверхности. Данные электрохимических и коррозионных исследований [2] показали, что область пассивного состояния для стали и чугуна, исследованных нами, при концентрации хлористого натрия 5 г/л и $\text{pH} = 10$ отсутствует, а скорость коррозии значительна ($0,2 \div 0,4$ г/м²·ч). Это дает основание предположить, что ионы хлора адсорбируются в рассматриваемой области pH непосредственно поверхностью металла и оказывают на нее активирующее воздействие. С ростом pH количество адсорбированных ионов хлора резко возрастает

и при $pH=13$ достигает 200 монослоев на единицу видимой поверхности. В результате электрохимических исследований на поляризационных кривых обнаружена обширная область пассивного состояния, а коррозионные кривые резко отражают снижение скорости коррозии ($0,08-0,1 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$).

Таблица 1

pH	Сталь, $\Gamma \cdot 10^7$	Чугун, $\Gamma \cdot 10^7$
7	0,014	0,148
9	0,019	0,527
10	0,022	0,475
11	0,038	0,563
12	0,866	2,450
13	1,386	3,622

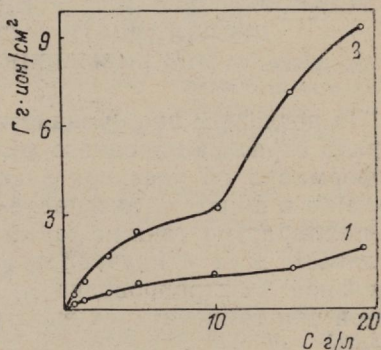
Таблица 2

Концентрация, г/л	Сталь, $\Gamma \cdot 10^7$	Чугун, $\Gamma \cdot 10^7$
0,5	0,105	0,488
1,0	0,201	0,870
3,0	0,331	1,699
5,0	0,866	2,453
10,0	0,880	2,993
15,0	1,234	7,264
20,0	1,641	8,839

Согласно данным рентгеноструктурного анализа аналитических исследований продуктов коррозии защитная пленка на черных металлах при $pH=12-13$ имеет слабокристаллическую высокодисперсную структуру и содержит Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и гидроксиды железа. Можно предположить, что при $pH>11$ ионы хлора адсорбируются не на поверхности металла, а всем объемом образовавшегося защитного слоя, имеющего большую удельную поверхность. Наличие в составе пленки $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ определяет ее защитные свойства [3].

Изучая влияние концентрации ионов хлора на его адсорбцию на поверхности металлов при $pH=12$, мы установили, что с ростом концентрации хлористого натрия она увеличивается как на стали, так и на чугуне, а при одинаковых концентрациях раствора адсорбция на чугуне примерно в 5 раз больше, чем на стали (табл. 2). Такой факт можно объяснить более развитой поверхностью у чугуна и различием в структуре металлов.

Опыты показали (рисунок), что коэффициент адсорбции в различных концентрационных областях неодинаков для чугуна и для стали. На углеродистой стали до концентрации хлористого натрия в растворе, равной 5 г/л, наблюдается заметное возрастание адсорбции, затем до 15 г/л — очень медленное. Дальнейшее увеличение



Влияние концентрации хлористого натрия на адсорбцию ионов хлора на углеродистой стали (1) и чугуне (2)

адсорбции на стали начинается с концентрации NaCl 20 г/л. На сером чугуна также отмечен заметный рост адсорбции до концентрации 5 г/л, а затем до 10 г/л он замедляется, при дальнейшем повышении концентрации адсорбция вновь резко возрастает.

Сопоставляя полученные результаты с данными электрохимических исследований [2], можно сделать вывод, что области концентраций NaCl , при которых начинается резкое увеличение адсорбции ионов хлора, соответствуют тем концентрациям, при которых наблюдается процесс питтингообразования при потенциалах, близких к стационарным. Возможно, при этих концентрациях происходит «пробой пассивной пленки» и ионы хлора адсорбируются уже не только пленкой, но и поверхностью металла.

Список литературы: 1. Двойной слой и электродная кинетика/Под ред. В. Е. Казаринова. — М.: Наука, 1981. — 376 с. 2. Горбачев А. К., Пугач Н. П., Агальцов А. М., Соколенко В. И. Коррозионная стойкость конструкционных материалов в оборотной воде с повышенной минерализацией. — Вестн. Харьк. политехн. ин-та, 1980, № 167. Технология неорганических веществ, вып. 10, с. 47—52. 3. Скорчеллетти В. В. Теоретические основы коррозии металлов. — Л.: Химия, 1973. — 263 с.

Поступила в редколлегию 29.12.81.

УДК 541.13

А. Н. АТАНОВ, А. М. ШКОДИН, д-р хим. наук,
Т. Н. ИВАНОВ, канд. хим. наук, И. Н. ВЬЮННИК, канд. хим. наук

УСТАНОВКА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ УДЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТИ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

За последнее время значительно возросла потребность науки и ряда отраслей народного хозяйства в надежной и достоверной информации об удельной электропроводности растворов электролитов в широком интервале температур и давлений. Справочная литература такими данными, по нашим сведениям, не располагает, хотя в научной периодике и имеется ряд статей об удельной электропроводности водных растворов ряда электролитов при температурах вплоть до 1000° и давлениях до 12 кбар [1—3].

Для исследования зависимостей удельной электропроводности неводных растворов электролитов с целью выяснить возможность стандартизации полученных данных разработана установка, состоящая из кондуктометрической ячейки, автоклава, линии давления, системы термостатирования и измерительной аппаратуры. В процессе разработки установки был учтен экспериментальный опыт [1—6].

К кондуктометрической ячейке для исследований в широком интервале температур предъявлялись следующие требования: надежная герметичность, высокая коррозионная стойкость и устойчивость к растворению в исследуемых растворах конструкционных материалов, постоянство константы ячейки, высокая степень экранирования ячейки, однородность электрического поля в межэлектродном пространстве и исключение влияния паразитных емкостных связей в ячейке, простота и технологичность изготовления, легкодоступность материалов, необходимых для изготовления ячейки.

Использованная нами ячейка (рисунок) представляет собой усовершенствованную конструкцию ячейки, предложенной ранее Крюковым для исследования электропроводности водных растворов электролитов в широком диапазоне температур [6]. Межэлектродное пространство ячейки 3 образуется двумя платиновыми дисками 4 диаметром 17 мм и толщиной 0,5 мм и помещенным между ними кварцевым кольцом 5. Вследствие очень низкого коэффициента термического расширения кварца межэлектродное пространство в ячейке практически не меняется в широком температурном интервале. Для герметизации между платиновыми электродами и кварцевым кольцом помещаются фторопластовые прокладки толщиной 0,05 мм. В верхнем электроде имеется отверстие диаметром 2 мм, с помощью которого межэлектродное пространство сообщается со вспомогательной полостью 7 из фторопласта, в верхней части которой имеется резьбовое отверстие для заполнения ячейки раствором, закрываемое фторопластовым болтом с уплотнением из температуростойкой резины 8. Герметизация измерительной ячейки осуществляется за счет механического поджима фторопластовых деталей 6, 7 и стальной пружины 10 с помощью трех шпилек 9 (одна из них на рисунке не указана). В отличие от конструкции ячейки, описанной в работе [6], наша конструкция имела изолированные от корпуса выводы электродов, что позволило

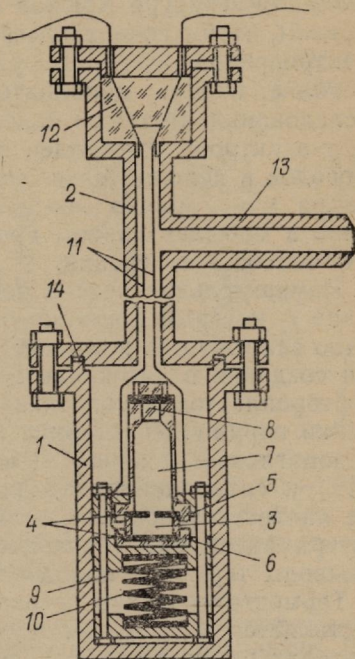


Схема ячейки для измерения удельной электропроводности растворов электролитов при повышенных температурах и давлениях

увеличить степень экранированности ячейки и уменьшить влияние наводок на результаты измерений. Температуру опыта в работе [5] контролировали термопарой, находящейся вне измерительной ячейки; для внесения температурных поправок к э. д. с. термопары использовали данные Нойеса [6] об удельной электропроводности 0,01 Д растворов KCl. При каждой исследовавшейся температуре Крюков подбирал э. д. с. термопары таким образом, чтобы сопротивление ячейки соответствовало удельной электропроводности раствора KCl по Нойесу. Такая операция, очевидно, вносит дополнительную погрешность в результаты исследований. В нашей конструкции ячейки токоподвод к нижнему электроду изготовлен из платинового и платинородиевого проводов и дополнительно выполняет функцию термопары, благодаря чему можно контролировать температуру непосредственно в межэлектродном пространстве и, как следствие, увеличить точность измерений.

Измерительная ячейка погружается в стальной стакан автоклава 1, который с помощью фторопластового кольца 14 герметично закрывается крышкой 2. В крышке имеется патрубок 13 для создания в автоклаве давления с помощью инертного газа и фторопластовое уплотнение 12 для вывода проводов 11 из ячейки наружу. Уплотнение токоподводов 12 оказывается более технологичным и простым, чем из спеченного корунда (микролита) и ситаллоцементы, кроме того, фторопластовое уплотнение является разборным и может использоваться многократно. Внутри автоклава токоподводы к измерительным электродам и выводы термопар находятся во фторопластовой изоляции.

Термостатирование автоклава с измерительной ячейкой осуществляется в масляном термостате при точности поддержания температуры не хуже $\pm 0,1^\circ \text{C}$. Температуру в термостате контролировали лабораторными термометрами с ценой деления $0,1^\circ \text{C}$ в интервале температур $25-100^\circ \text{C}$ и $0,2^\circ \text{C}$ в интервале температур $100-200^\circ \text{C}$. Температуры внутри автоклава и измерительной ячейки оценивали по термо-э. д. с. с помощью потенциометра Р-306. Электропроводность измеряли образцовой кондуктометрической установкой УОК-1М класса 0,15, разработанной в г. Тбилиси.

Описанная установка была испытана на 0,01 Д в растворах хлористого калия, приготовленных из соли квалификации о. с. ч. и трижды перегнанной воды. Гистерезисные явления в циклах нагрев—охлаждение отсутствовали. Сравнивая результаты определения удельной электропроводности κ указанного раствора с пересчитанными данными Нойеса [6], видим, что наши данные в пределах $\pm 0,2\%$ находятся в соответствии с данными работы [6] (табл. 1).

Разработанная установка была апробирована на разбавленных растворах йодистого натрия квалификации о. с. ч. в метиловом спирте квалификации х. ч. для хроматографии по ТУ

6-09-1709-77 с аттестованным содержанием воды, равным 0,055%. В циклах нагрев—охлаждение без гистерезиса наши данные хорошо соответствуют результатам, пересчитанным по данным работы [7] (табл. 2).

Таблица 1

t °C	x · 10 ³ См/м		
	Данные Нойеса [6]	Наши данные	Отклонение, %
35	1,684	1,682	—0,12
50	2,123	2,124	+0,05
75	2,874	2,871	—0,10
100	3,607	3,608	+0,03
125	4,182	4,186	+0,10
140	4,714	4,711	—0,06
150	4,945	4,938	—0,14
175	5,517	5,523	+0,11
190	5,795	5,789	—0,10

Таблица 2

t °C	x · 10 ³ См/м		
	Данные Куровой [7]	Наши данные	Отклонение, %
5	1,380	1,385	+0,36
15	1,515	1,510	—0,33
25	1,650	1,652	+0,12
35	1,855	1,848	—0,38
45	2,035	2,029	—0,30
75	—	2,927	—
125	—	4,467	—
165	—	5,698	—
175	—	5,871	—
190	—	6,043	—

Оценка метрологических характеристик установки для исследования разбавленных растворов электролитов в широком диапазоне температур показала, что в интервале 25—190°С относительная погрешность измерения не превышает $\pm 1\%$ при среднем квадратическом отклонении случайной составляющей погрешности, не превышающей $\pm 0,5\%$.

Список литературы: 1. Максимова И. Н., Юшкевич В. Ф. Электропроводность растворов NaOH при высоких температурах. — Журн. физ. химии, 1963, 37, вып. 4, с. 903—907. 2. Кондратьев В. П., Никич В. П. Удельная электропроводность водных растворов хлоридов щелочноземельных металлов при высоких температурах. — Журн. физ. химии, 1963, 37, вып. 1, с. 100—105. 3. Mangold K., Frank E. U. Elektrische Leitfähigkeit waßrigen Lösungen Alkalichloride in Wasser bis 1000°C und 12 kbar. — Berichte der Bunsengesellschaft, 1969, 73, № 1, с. 21—27. 4. Голик А. З., Алланазаров Г., Чолпан П. Ф. Исследование вязкости и электропроводности спиртовых растворов хлористого лития. — Изв. АН ТуркмССР. Сер. физ.-техн., хим. и геол. наук, 1969, № 4, с. 112—114. 5. Голубев Б. П., Смирнов С. Н., Шербаков П. П. Экспериментальная установка для определения электропроводности водных растворов электролитов при температуре до 200°С и давлениях до 10 кбар. — ВИНТИ, № 7576—73. Деп. 6. Крюков П. А., Смоляков Б. С., Синкин В. И. Ячейка для измерения электропроводности водных растворов при повышенных температурах. — Изв. Сиб. отд. АН СССР. Сер. хим. наук, 1966, № 7, вып. 2, с. 149—150. 7. Курова Т. И. Исследование влияния температуры на электропроводность и диссоциацию I—I валентных электролитов в n-спиртах алифатического ряда: Дис. ... канд. хим. наук, X., 1974. — 144 с.

Поступила в редколлегию 13.10.81.

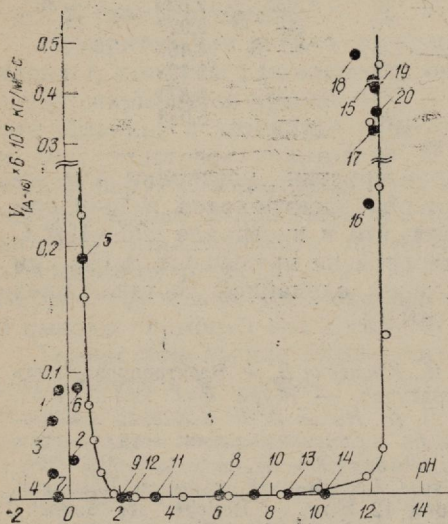
Д. Н. ГРИЦАН, д-р хим. наук, В. Д. КАЛУГИН, канд. хим. наук,
Н. С. ОПАЛЕВА, Е. Б. ПЕРЕВЕРЗЕВА

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ АНИОНА И pH НА КОНТАКТНЫЙ ОБМЕН В СИСТЕМЕ АЛЮМИНИЕВЫЙ СПЛАВ—СОЛЬ СВИНЦА (II)

Исследование проведено на сплаве Д-16 в растворах солей Рь (II) с различными анионами и pH.

Так как наличие защитной оксидной пленки на Al-сплаве определяется pH среды, то должно существовать полное соответствие между зависимостями скорости саморастворения сплава в широком диапазоне pH растворов, как не содержащих, так и содержащих соль свинца. Следовало ожидать, что это соответствие должно сохраняться и в растворах, которые содержат анионы различной природы и не проявляют высокого активирующего или окислительного действия по отношению к Al-сплаву.

Изучая коррозионное поведение сплава Д-16 в широком диапазоне pH растворов, не содержащих соль свинца, растворы подкисляли борфтористоводородной кислотой и подщелачивали гидроксидом натрия. В диапазоне pH-2÷8 саморастворение сплава не наблюдается вследствие проявления защитных свойств тонкого слоя оксида (рисунок). При $2 > \text{pH} > 8$ химическая устойчивость сплава заметно снижается; при $1 > \text{pH} > 12$ скорость растворения



Зависимость скорости растворения сплава Д-16 от pH растворов, не содержащих соли свинца (○) и в растворах соли свинца (●). Цифрами указаны порядковые номера растворов в табл. 1

сплава экспоненциально возрастает, что свидетельствует об интенсивном разрушении оксидной пленки в кислых и щелочных растворах, металл при этом растворяется с водородной деполаризацией.

Изучение коррозионного поведения Al-сплава в растворах различного анионного состава и pH, содержащих Рь (II) (табл. 1), показало, что значения саморастворения сплава

Таблица 1

Состав растворов, моль	$pH_{\text{нач}}$	$V_{\text{Pb}} \times 6 \cdot 10^3$ кг/м ² ·с	$V_{(Д-16)} \times 6 \cdot 10^3$ кг/м ² ·с
1	2	3	4
$pH = -1 \div 2$			
1 0,335 $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ 2,687 HBF_4 0,420 H_3BO_3	-0,40	0,8500	0,0860
2 0,335 $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ 2,687 HBF_4 0,420 H_3BO_3 2,000* желатина 2,000* клей столярный	0,16	0,2300	0,0300
3 0,167 $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ 2,687 HBF_4 0,420 H_3BO_3	-0,66	0,5800	0,0620
4 0,100 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 4,170 HBF_4	-0,67	0,2002	0,0225
5 0,083 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 1,660 CH_3COONa 7,530 HBF_4	0,61	1,3551	0,1891
6 0,100 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 9,530 CH_3COOH 4,170 HBF_4	0,34	0,7900	0,0864
7 0,341 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 2,000 HNO_3	-0,56	0	0,0012
$pH = 2 \div 8$			
8 0,341 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	5,90	0	0
9 0,341 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 10,60 CH_3COOH	2,05	0	0
10 0,341 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 2,000 CH_3COONa	7,28	0	0
11 0,341 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 2,000 CH_3COONa CH_3COOH	3,37	0	0
12 0,341 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 2,000 NaNO_3	2,33	0	0
$pH = 8 \div 14$			
13 0,100 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 1,200 $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 8,000* декстрин	8,58	0,0010	0,0002
14 0,100 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 1,200 $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 8,000* декстрин	10,15	0,0046	0,0005

	1	2	3	4
15	0,110 Pb(CH ₃ COO) ₂ 5,000 NaOH	12,26	4,4330	0,4112
16	0,110 Pb(CH ₃ COO) ₂ 2,000 CH ₃ COONa 5,000 NaOH	12,02	2,6179	0,2272
17	0,050 Pb(CH ₃ COO) ₂ 2,000 NaOH 0,100 C ₁₀ H ₁₄ O ₈ N ₂ Na ₂	12,26	1,9820	0,3191
18	0,300 Pb(CH ₃ COO) ₂ 3,000 NaOH 0,7000 KNaC ₄ H ₄ O ₆	11,60	5,5008	0,4634
19	0,045 Pb(CH ₃ COO) ₂ 4,000 NaOH 0,170 Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	12,32	4,4900**	0,4002**
20	0,045 Pb(CH ₃ COO) ₂ 4,000 NaOH 0,510 Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	12,32	3,6392**	0,3546**

Примечания. * — кг/м³; ** — значения V_{Pb} и $V_{(Д-16)}$ приведены для случаев различной продолжительности опытов.

$V_{(Д-16)}$ и контактного выделения свинца V_{Pb} в диапазоне $pH = -0,67 \div 12,32$ хорошо коррелируют с графиком. Так, процесс коррозионного разрушения сплава наблюдается в кислых электролитах свинцевания, pH которых укладывается в область $-1 \div 2$, в щелочных растворах — в области $pH = 8 \div 12$ и отсутствует в растворах солей свинца при $pH = 2 \div 8$.

Установлено, что анион соли свинца не оказывает специфического влияния на характер кривой $Y_{(Д-16)} - pH$, но он не обладает активизирующим действием, высокими окислительными или комплексобразующими свойствами по отношению к алюминию (табл. 1). Это относится прежде всего к CH_3COO^- и NO_3^- ионам, которые индифферентны в области $pH = 2 \div 8$, а также к BF_4^- -ионам в сильно кислых растворах. В кислых растворах нитрата свинца разряд $Pb(II)$ -частиц заменяется процессом восстановления NO_3^- -ионов, поэтому контактное выделение свинца в этих растворах не имеет места. В щелочных растворах зависимость значения скорости саморастворения сплава от pH также удовлетворительно описывается кривой $V_{(Д-16)} - pH$, снятой в растворах без ионов свинца (см. рисунок).

Предположение о торможении коррозионного разрушения Al-сплава в растворах с $pH = 2 \div 8$ в результате проявления химической стойкости естественно сформированных слоев оксида алюминия можно проверить, удалив этот слой поверхности образца или частично нарушив сплошность. Тогда в растворах,

содержащих соль Pb-(II), должно происходить не только саморастворение сплава, но и контактное выделение (цементация) свинца. Такой подход может быть реализован в случае использования анионов активаторов, сильных окислителей.

Коррозионное поведение Al-сплава в растворах NaCl, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ и их смесей, а также в растворе, содержащем Cl^- , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ и Pb^{2+} -ионы (табл. 2), свидетельствует о том, что в растворах активатора или окислителя естественный оксидный слой сохраняет химическую стойкость.

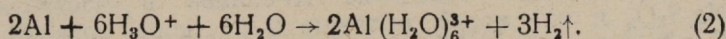
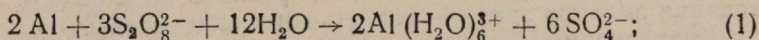
Таблица 2

Состав раствора, моль	$V_{\text{Pb}} \times 6 \cdot 10^3$ кг/м ² ·с	$V_{(\text{Д-16})} \times 6 \cdot 10^3$ кг/м ² ·с	pH _{нач}	pH _{кон}
0,10 NaCl	—	—0,0004	6,74	6,64
0,50 NaCl	—	—0,0002	8,40	7,72
1,00 NaCl	—	—0,0012	8,82	7,50
0,10 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$	—	—0,0007	2,65	2,73
0,20 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$	—	0,0002	2,35	2,31
0,50 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$	—	—0,0004	2,04	2,00
1,00 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$	—	—0,0003	1,57	1,68
0,50 NaCl	—	0,0267	2,45	4,10
0,20 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$	—	0,0021*	2,45	2,50
0,50 NaCl	—	2,0000	1,77	3,50
0,50 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$	—	0,1300*	1,77	1,95
0,006 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	0,1882	0,2306	2,67	3,81
0,50 NaCl	—	—	—	—
0,20 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$	0,0816*	0,1136*	2,67	3,97

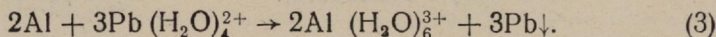
Примечание. * Опыты проводили на образцах с электролитически сформированным слоем оксида.

В первом случае отсутствует эффективный окислитель, и поэтому окисление (с участием молекул воды) идет с очень малой скоростью, а во втором — отсутствует активирующий компонент раствора, способствующий проникновению частиц окислителя через оксид к металлу. Вероятно, только в присутствии активатора и окислителя может быть достигнут эффект разрушения оксидной пленки и растворения сплава. Это представление подтверждается табл. 2 для смесей $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, а также в растворе с pH=2,67, содержащем активатор, окислитель и соль свинца. В последнем случае наблюдается как растворение Al-сплава, так и контактное выделение свинца. Отметим, что в растворах $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ или $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ процесс коррозионного разрушения сопровождается значительным повышением pH к концу опыта (см. табл. 2). Значит, раст-

ворение сплава происходит с участием $S_2O_8^{2-}$ и H_3O^+ -ионов по уравнениям (1) и (2):



В растворе, содержащем ионы свинца, одновременно с (1) и (2) протекает процесс (3):



Таким образом, опыты по коррозии образцов Al-сплава, покрытых слоем естественно сформированного оксида толщиной $(0,002 \div 0,020) \cdot 10^{-6}$ м [1, 2], показали возможность осуществления искусственно вызванного процесса контактного осаждения свинца в растворах с $pH=2 \div 8$ путем разрушения фазового оксидного слоя в присутствии активатора (Cl^-) и окислителей ($S_2O_8^{2-}$, Pb^{2+}).

Естественно предположить, что с увеличением толщины Al_2O_3 -слоя скорости саморастворения Al-сплава и осаждения свинца будут снижаться. Чтобы проверить данное предположение, исследовали коррозионное поведение в растворах $NaCl + Na_2S_2O_8$ и $NaCl + Na_2S_2O_8 + Pb(CH_3COO)_2$ сплава, покрытого слоем искусственно сформированного оксида алюминия. Для этого образцы сплава подвергали анодированию в гальваностатическом режиме. Условия проведения процесса были выбраны согласно рекомендациям [3]. Из данных гравиметрии рассчитывали толщину оксидного слоя, которая составляла $(4,9 \pm \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$ м.

Данные о коррозионном поведении сплава, покрытого слоем электролитически сформированного оксида алюминия, свидетельствуют о резком падении скорости коррозии (в 12—15 раз) в зависимости от концентрации окислителя. Резкое снижение скорости коррозии сплава в растворах $NaCl + Na_2S_2O_8$, согласно уравнению (2), должно сопровождаться незначительным изменением pH, что и наблюдается в опыте. В растворе свинцевания на образцах с искусственно сформированным оксидом скорость контактного обмена снижается лишь вдвое. Как видно из табл. 2, характер изменения pH раствора в процессе опыта подобен наблюдаемому в случае естественно сформированного оксидного слоя. По-видимому, в растворе свинцевания доминирующим катодным процессом (независимо от толщины и типа оксидного слоя) может быть реакция выделения водорода. Однако расчеты материального баланса анодных и катодных реакций коррозионного процесса показали, что процесс растворения Al-сплава в растворе свинцевания осуществляется преимущественно по уравнению (1). Второй реакцией по значимости в процессе растворения является (3), затем — (2). Установленная

расчетным путем последовательность в ряду окислителей по степени участия в коррозионном процессе хорошо коррелирует с рядом стандартных потенциалов электрохимических систем: $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/2\text{SO}_4^{2-}$, Pb^{2+}/Pb и $2\text{H}^+/\text{H}_2$ ($\text{pH}=7$) в водных растворах, который, согласно [4], имеет соответственно значения: +2,01; -0,126 и -0,414 В. Предположение о том, что хотя pH раствора соли свинца в процессе растворения сплава изменяется практически одинаково в случае оксидов различной толщины, реакция (2) не является доминирующей в суммарном катодном процессе, так как составляет всего лишь 3,5—6,8% в пересчете на растворенный сплав.

Таким образом, на основе полученных экспериментальных данных выяснены особенности коррозионно-электрохимического поведения сплава Д-16 в широком диапазоне pH растворов, содержащих анионы различной химической природы. Установлено отсутствие растворения сплава и контактного обмена в области $\text{pH}=2\div 8$; показана возможность осуществления данных процессов в этой области pH путем разрушения в растворах с добавками активатора и окислителя естественно или искусственно сформированного фазового слоя оксида алюминия. Расчетами материального баланса коррозионного процесса показано, что с увеличением толщины оксидного слоя природа и механизм катодных реакций не изменяются. Результаты этих исследований могут быть использованы при направленном подборе новых составов растворов для электроосаждения слоев свинца с заданными свойствами на сплав Д-16 в отсутствие подслоя другого металла.

Список литературы: 1. Шишаков Н. А., Андреева В. В., Андрущенко Н. К. Строение и механизм образования окисных пленок на металлах. — М.: Изд. АН СССР, 1959. — 195 с. 2. Справочное руководство по гальванотехнике/Пер. с нем. Под ред. В. И. Лайнера. — М.: Металлургия, 1969. — 416 с. 3. Справочник по электрохимии/Под ред. А. М. Сухотина. — Л.: Химия, 1981. — 488 с. 4. Добош Д. Электрохимические константы/Пер. с англ. и венгер. Под ред. Я. М. Колотыркина. — М.: Мир, 1980. — 365 с.

Поступила в редколлегию 14.12.81.

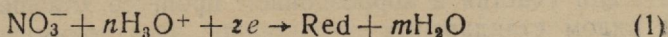
УДК 621.357+669.387

Д. Н. ГРИЦАН, д-р хим. наук,
Г. В. ПЕНЦОВА, канд. хим. наук,
А. П. РАДЧЕНКОВА, Л. Я. АЮПОВА

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ АНИОНА НА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ МЕДИ. Сообщение 2

Ранее установлена возможность элиминирования катодной реакции восстановления NO_3^- -иона при электролизе нитратов свинца, кадмия, меди [1—4]. Вводя в растворы этих солей

некоторые поверхностно-активные вещества, удается практически полностью подавить нежелательную реакцию



и тем самым создать условия для нормального протекания процесса электрокристаллизации указанных металлов и электролитического выделения их в виде плотных мелкокристаллических осадков из новых электролитов на основе нитратов.

Ниже приведены результаты изучения влияния небольших концентраций посторонних анионов Cl^- , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, SO_4^{2-} (C_4H_9) $_2\text{X}$ $\times \text{C}_{10}\text{H}_5\text{SO}_3^-$ (ДБНС $^-$), ЭДТА^{2-} , CNS^- , ClO_4^- на электроосаждение меди из растворов нитрата.

Растворы готовили из реактивов квалификации ч. д. а. или х. ч. В качестве электролитической ячейки использовали цилиндрический стеклянный сосуд. Объем раствора 10^{-4} м³. Электроды — прямоугольные медные пластинки марки М-0 и М-1, отношение площадей анода и катода 2:1, площадь поверхности катода— 10^{-3} м². Перемешивание—магнитной мешалкой. Выходы по току меди (ВТ Cu) оценивали с помощью медного кулонометра, концентрации образующихся при электролизе $[\text{NO}_2^-]$ и $[\text{NH}_4^+]$ определяли по [3]. Катодную поляризацию измеряли потенциостатами П-5848 (потенциодинамический режим) и П-5827 М (гальванодинамический режим) при температуре 298 К на стационарном медном дисковом электроде площадью 10^{-4} м². Анод—платиновая сетка, 10^{-2} м². Изменение тока или потенциала регистрировали самопишущими потенциометрами КСП-4 и ПДП-4. Значения потенциалов даны по отношению к насыщенному каломельному электроду. Изучение влияния $[\text{NO}_3^-]$, $[\text{Cu}^{2+}]$, $[\text{HNO}_3]$ и плотности тока на ВТ Cu и $[\text{NO}_2^-]$ и $[\text{NH}_4^+]$ -ионов показало, что скорость восстановления NO_3^- -ионов определяется кислотностью раствора и мало изменяется с увеличением $[\text{Cu}^{2+}]$ и $[\text{NO}_3^-]$ (табл. 1). Имеющее место повышение ВТк Cu с ростом концентрации $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ того же порядка, что и при добавлении NaNO_3 . Этот эффект в последнем случае, вероятно, объясняется изменением соотношения концентраций $\frac{\text{H}_3\text{O}^+}{\text{NO}_3^-}$, что ведет к снижению скорости восстановления NO_3^- -ионов и находит свое выражение в повышении ВТк Cu.

Об этом же свидетельствует характер поляризационных кривых, полученных на медном катоде в отсутствие соли меди (рис. 1), I — ϕ -кривая в растворе Na_2SO_4 характеризуется максимумом зависимости скорости выделения водорода от потенциала. При добавлении KNO_3 к раствору появляется второй максимум, связанный с восстановлением NO_3^- -иона. Скорость первого процесса снижается из-за потребления $[\text{H}_3\text{O}^+]$ -ионов согласно реак-

Таблица 1

Состав раствора, кмоль/м ³			ВТ Cu, %		Концентрация, кг/м ³ ·10 ³		Плотность тока, А/м
$\frac{1}{2} \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	HNO_3	NaNO_3	катод- ный	анодный	NO_2^-	NH_4^+	
0,25	0,25	—	36,1	104,5	68,0	9,0	100
0,25	0,25	—	18,3	110,7	190,0	—	200
0,25	0,25	—	18,2	103,4	260,0	80,0	400
0,25	0,25	0,25	18,4	107,0	258,0	10	400
0,25	0,25	0,5	18,6	108,7	324	16	400
0,25	1,0	—	11,9	117,7	—	—	400
0,5	0,25	0,75	37,0	108,0	320	7	400
0,5	0,25	0,25	26,7	111,6	460	12	400
0,5	0,5	—	10,6	114,4	350	19	400
0,5	0,5	1,0	20,9	111,8	326	18	400
1,0	0,25	—	33,8	105,2	270	7	400

ции (1). В подкисленных растворах отмечен еще один пик, обусловленный восстановлением ионов меди, которые образуются

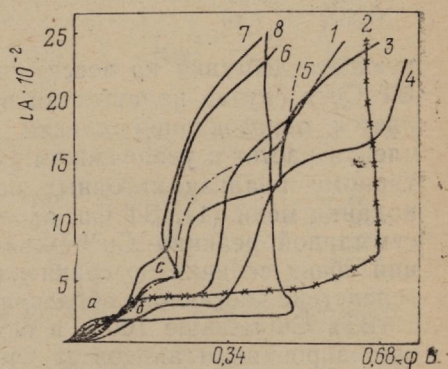
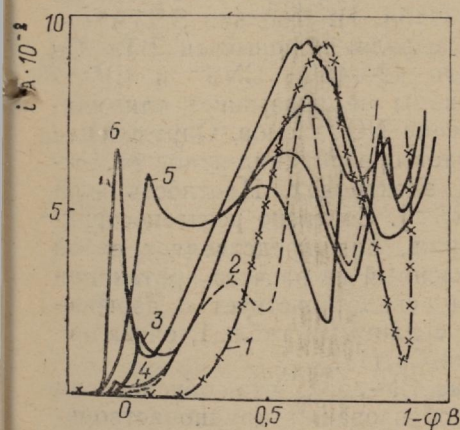


Рис. 1. Катодная поляризация меди. Состав раствора, кмоль/м³:
1 — $\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0,5; 2 — 1+ KNO_3 0,1; 3 — 2+ $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,05; 4 — 3+0,15 KNO_3 ;
5 — 3+ $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,15; 6 — 3+ $\frac{1}{2}\text{CuSO}_4$ 0,10

Рис. 2. Влияние природы аниона на катодную поляризацию меди. Состав раствора, кмоль/м³:
1 — $\frac{1}{2}\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 0,25, HNO_3 0,25; 2 — 1+ KCNS 0,01; 3 — 1+ $\frac{1}{4}\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 0,01;
4 — 1+ $\frac{1}{2}$ трилон Б:0,01; 5 — 1+ $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,01; 6 — 1+ NaClO_4 0,01; 7 —
1+ $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{C}_{10}\text{H}_5\text{SO}_3\text{Na}$ (ДБНСNa) 0,01; 8 — 1+ HCl 0,01

в результате растворения. Это подтверждается резким возрастанием пика в присутствии CuSO_4 и его увеличением с ростом $[\text{H}_2\text{SO}_4]$.

О растворении меди в системе свидетельствуют значения ВТ_а Cu, превышающие 100%, и табл. 2. Саморастворение меди в рассматриваемой системе значительно возрастает в присутствии NO₂⁻-ионов.

Как видно из табл. 3, в которой отражено влияние природы и концентрации анионов на ВТ Cu и [NO₂⁻] и [NH₄⁺]-ионов, уже при небольших количествах Cl⁻, P₂O₇⁴⁻, ДБНС-ионов резко увеличивается ВТ_к Cu. При дальнейшем повышении концентрации

Таблица 2

Состав раствора, кмоль/м ³	Изменение массы, кг/м ² · ч × 10 ⁻³	Ток коррозии, А/м ²
¹ / ₂ Cu(NO ₃) ₂	0,25	2,7
HNO ₃	0,10	
Cu(NO ₃) ₂	0,25	7,9
HNO ₃	0,10	6,7
NaNO ₃	0,12	
¹ / ₂ Cu(NO ₃) ₂	0,25	3,9
HNO ₃	0,25	3,3
¹ / ₂ Cu(NO ₃) ₂	0,25	7,0
HNO ₃	0,25	5,9
NaNO ₃	0,10	

указанных анионов ВТ_к Cu достигает 100%, реакция катодного восстановления NO₃⁻-ионов практически полностью элиминируется.

Изучение зависимости ВТ Cu, [NO₂⁻] и [NH₄⁺]-ионов от [H₂SO₄] (состав раствора и продолжительность электролиза те же, что и в табл. 3, *i* = 100 А/м²) показало, что рост ВТ_к Cu идет менее интенсивно в случае SO₄²⁻-ионов (табл. 4). Добавки ЭДТА⁽²⁾ — позволяют повысить ВТ_к Cu до 42—45%, CNS⁻ и ClO₄⁻-ионы не оказывают элиминирующего действия на восстановление NO₃⁻-ионов.

Определение ВТ Cu в случае присутствия в растворе роданид-ионов осложняется образованием пленки на электродах. Плотность этой пленки растет с увеличением [CNS⁻]. Согласно рентгеноструктурному анализу катодных осадков, она представляет собой роданид меди (1). ВТ Cu, определенный из расчета протекания суммарной реакции Cu²⁺ + 2e ⇌ Cu, свидетельствует о повышении обеих величин по сравнению с данными табл. 1, очевидно, вследствие частичного образования Cu (1).

ВТ_а Cu меньше 100% в случае Cl⁻-иона, что обусловлено пассивированием анодов за счет образования труднорастворимой пленки хлорида меди (1). Во всех остальных случаях ВТ_а Cu > 100%, что говорит о слабом ингибирующем действии изученных анионов.

Гальванодинамическая *i*—φ-кривая, полученная на медном стационарном дисковом электроде, имеет сложный характер (рис. 2, кривая 1). Из табл. 1 видно, что ветвь кривой *abc* относится к суммарному процессу катодного восстановления Cu²⁺ и NO₃⁻-ионов, остальная часть кривой характеризует кинетику восстановления NO₃⁻ и H₃O⁺-ионов. Кривые 3—7 показывают, что наибольшее элиминирующее действие на восстановление NO₃⁻-иона оказывает хлорид-ион, наиболее слабое — ClO₄⁻.

Таблица 3

Добавка, кмоль/м ³	ВТ Cu, %		Концентрация, кг/м ³ × × 10 ⁻³	
	катодный	анодный	NO ₂ ⁻	NH ₄ ⁺
$\frac{1}{4}$ K ₄ P ₂ O ₇				
0,7 · 10 ⁻⁴	90,0	102,0	21	Следы
1,2 · 10 ⁻⁴	96,6	102,1	Следы	"
2 · 10 ⁻³	97,9	101,0	"	"
5 · 10 ⁻³	98,6	101,6	"	"
1 · 10 ⁻²	98,9	101,0	"	"
$\frac{1}{2}$ Трилон Б				
2 · 10 ⁻⁴	38,9	107,1	92	235
1 · 10 ⁻³	38,9	102,0	156	33
5 · 10 ⁻³	42,7	107,5	46	28
1 · 10 ⁻²	44,6	106,7	47,4	25,8
2 · 10 ⁻²	45,6	105,0	50	25,5
ДБНС Na				
1 · 10 ⁻⁴	36,1	110,2	—	—
1 · 10 ⁻³	70,1	108,6	192	Следы
1 · 10 ⁻²	97,5	114,0	Нет	"
1 · 10 ⁻¹	100,7	112,0	"	Нет
HCl				
1 · 10 ⁻³	100,6	103,9	Нет	Нет
1 · 10 ⁻²	99,3	82,0	"	"
2 · 10 ⁻²	99,3	78,5	"	"
NaClO ₄				
1 · 10 ⁻⁴	12,0	118,0	270	17
1 · 10 ⁻²	11,1	113,0	310	16
2 · 10 ⁻²	11,7	114,3	320	13
4 · 10 ⁻²	11,9	115,0	370	13,5

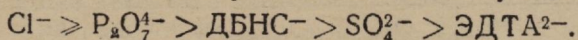
Состав раствора, кмоль/м³: $\frac{1}{2}$ Cu(NO₃)₂ 0,25, HNO₃ 0,25, добавка, продолжительность электролиза 1 ч, $i=200$ А/м².

Таблица 4

$\frac{1}{2}$ H ₂ SO ₄ кмоль/м ³	ВТ Cu, %		Концентрация, кг/м ³ · 10 ⁻³	
	катод- ный	анодный	NO ₂ ⁻	NH ₄ ⁺
1 · 10 ⁻⁴	33,4	122,0	230	16,2
1 · 10 ⁻³	44,2	118,0	220	22
5 · 10 ⁻³	77,5	111,5	104	20
1 · 10 ⁻²	80,5	109,2	100	17,5
2 · 10 ⁻²	89,2	108,9	60	28
1,25 · 10 ⁻¹	96,7	106,4	Нет	Нет

Эти результаты коррелируют с данными табл. 3, 4. Кривая 2 отражает кинетику образования роданида меди (1).

На основании полученных результатов указанные анионы по эффективности влияния на скорость катодного восстановления Cu^{2+} и NO_3^- -ионов можно расположить в следующий ряд:



Влияние представленного ряда анионов, вероятно, объясняется вытеснением нитрат-ионов из двойного электрического слоя. Меняется состав разряжающейся электрохимически активной частицы. Вместо нитрата аквакомплекса на границе электрод—раствор образуется комплекс CuAn^{2-n} , что приводит к практически полному устранению реакции катодного восстановления нитрат-ионов. Этим и объясняется резкое возрастание ВТк Си.

Список литературы: 1. Пенцова Г. В. Исследование влияния дибутил-нафталинсульфоната натрия на электроосаждение кадмия и свинца из растворов нитратов: Автореф. дис. ...канд. хим. наук. — Х., 1973. — 32 с. 2. Исследования в области электродных процессов и электроосаждения металлов. Кадмий/Д. Н. Грицан, В. И. Ларин, Г. В. Пенцова и др. — Х.: Вища школа, 1974. — 142 с. 3. Влияние NO_3^- -ионов на электроосаждение меди/Д. Н. Грицан и др. — Вестн. Харьк. ун-та. Химия, 1975, вып. 6, с. 41—46. 4. Грицан Д. Н., Пенцова Г. В., Радченкова А. П. Применение растворов нитратов в качестве электролитов для электроосаждения свинца, кадмия и меди. — Тез. докл. респ. науч.-техн. семинара «Электроосаждение металлов и сплавов из комплексных бесцианистых электролитов», Х., 1979, с. 8—9.

Поступила в редколлегию 20.12.81.

УДК 621.357.7

В. М. ЗАРЕЧЕНСКИЙ, В. И. ЛАРИН, канд. хим. наук

КОНТАКТНОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ МЕДИ НА ЖЕЛЕЗЕ ИЗ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ХЛОРИДОВ МЕДИ (II) И ЖЕЛЕЗА (III)

Процессы контактного выделения металлов из концентрированных растворов хлоридов изучены недостаточно полно: немногочисленные работы носят полуколичественный характер [1—4]. В связи с этим приводим результаты исследования механизма и кинетики контактного осаждения меди на железе из растворов с высокими концентрациями хлоридов меди (II) и железа (III).

Кинетику процесса контактного обмена изучали как в стационарных условиях на пластинах, так и на вращающемся диске с рабочей поверхностью 4 см^2 , изготовленных из железа марки «армко». Нерабочую поверхность изолировали полихлорвиниловым лаком ХВ-784. Образцы предварительно механически полировали, обезжиривали ацетоном и венской известью, декапировали в концентрированной HCl и тщательно промывали

в дистиллированной воде. После промывки образец сразу же погружали в сосуд с исследуемым раствором емкостью 250 мл. Измерения проводили при температуре 20—80° С.

Выделившуюся в процессе контактного обмена металлическую медь снимали с пластин растворением в персульфатном щелочном растворе с массовыми концентрациями $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ — 150 г/л, NH_3 — 100 г/л. Количество осажденной меди определяли комплексометрическим титрованием раствором этилендиаминтетраацетата натрия с индикатором мурексидом.

Исследования показали, что количество меди, выделившейся в результате контактного обмена на единице поверхности по реакции $\text{Cu}^{2+} + \text{Fe} \rightarrow \text{Cu} + \text{Fe}^{2+}$ (1), является линейной функцией времени при постоянной концентрации трехвалентного железа в растворе, а угловой коэффициент этой функции зависит от исходной концентрации Cu (II) в растворе. Удельную скорость контактного обмена рассчитывали по формуле

$$Q = \frac{m}{St}, \quad (2)$$

где m — масса меди, осажденной за время t ; S — поверхность железа.

Удельная скорость при постоянной концентрации трехвалентного железа в первый момент времени после погружения образца в раствор быстро возрастает, достигая максимального

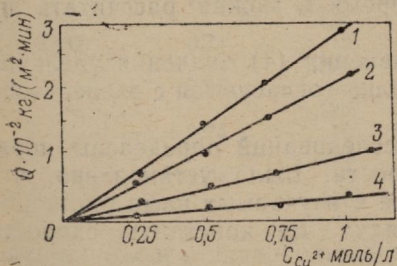


Рис. 1. Зависимость удельной скорости контактного обмена от исходной концентрации Cu^{2+} -ионов в растворе при различном содержании FeCl_3 (моль/л): 1 — 0,53; 2 — 1,08; 3 — 2,17; 4 — 3,30

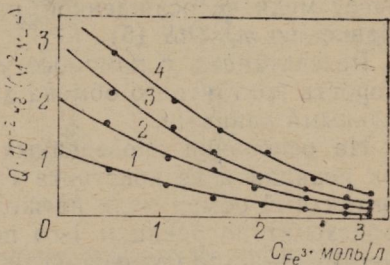


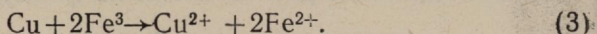
Рис. 2. Зависимость удельной скорости контактного обмена от исходной концентрации Fe^{3+} -ионов при различном содержании CuCl_2 в растворе (моль/л): 1 — 0,25; 2 — 0,5; 3 — 0,75; 4 — 1,01

значения, а затем убывает и уже приблизительно через 30 с практически постоянна. Очевидно, в начальный момент времени поверхность железа еще свободна от пленки металлической меди, число центров кристаллизации на поверхности железа непрерывно растет, в результате чего скорость контактного обмена увеличивается. После того как поверхность железного образца покрывается тонкой пленкой меди, последняя осаждается

уже в порах образовавшегося слоя и устанавливается постоянное значение скорости контактного обмена.

На рис. 1 (кривые 1—4) приведена зависимость скорости контактного обмена меди на железе от концентрации ионов меди в растворе при различных $C(\text{FeCl}_3)$. Как видно из рисунка, удельная скорость осаждения меди на железе линейно возрастает с увеличением исходной концентрации ионов меди в растворе. Угловой коэффициент этой зависимости является функцией начальной концентрации FeCl_3 .

Зависимость удельной скорости цементации меди от начальной концентрации трехвалентного железа в растворе представлена на рис. 2 (кривые 1—4). Удельная скорость осаждения меди нелинейно уменьшается с ростом концентрации $\text{Fe}(\text{III})$. Это объясняется увеличением скорости обратного процесса растворения меди в хлорном железе, протекающего согласно уравнению



По методу наименьших квадратов получено уравнение, связывающее удельную скорость цементации меди с начальными молярными концентрациями в растворе хлоридов меди (II) и железа (III):

$$Q = (0,1721C^2(\text{Fe}^{3+}) - 1,5949C(\text{Fe}^{3+}) + 3,6169)C(\text{Cu}^{2+}). \quad (4)$$

Массу меди m , осажденной за время t , можно рассчитать по уравнению $m = QtS$ (5).

Рассчитанные с помощью уравнения (4) значения удельной скорости контактного обмена хорошо согласуются с экспериментальными данными.

На основании проведенных исследований определены порядок реакции и ее константа скорости. Было установлено, что контактный обмен меди на железе в изучаемых нами растворах происходит по реакции 1-го порядка. Ее константы скорости рассчитывали по уравнению

$$k = \frac{2,303 V}{St} \lg \frac{C_0}{C}, \quad (6)$$

где V — объем раствора; t — время от начала реакции; C_0 — исходная концентрация двухвалентной меди в растворе; C — концентрация двухвалентной меди в растворе в момент времени t . Полученные значения констант (табл. 1) отличаются друг от друга не более чем на 2%.

Поскольку в результате осаждения меди реакционная поверхность железа покрывается слоем металлической меди, естественно предположить, что образующаяся пленка существенно тормозит скорость процесса контактного обмена и суммарная скорость процесса определяется как скоростью химической ре-

Таблица 1

$C_{Fe^{3+}}$ МОЛЬ/Л	$C_{Cu^{2+}}$ МОЛЬ/Л	t МИН	m/S 10^{-2} КГ/М	K 10^{-5} М/МИН	K 10^{-5} М/МИН		
0,53	0,24	10	13,26	10,88	11,10		
		120	161,84	11,18			
		10	28,26	11,13			
	0,50	120	336,12	11,15		8,40	
		10	42,23	10,95			
		120	511,28	11,15			
	0,76	10	57,79	11,16			3,72
		120	687,27	11,17			
		10	11,06	8,38			
	1,02	120	132,72	8,44			
10		20,38	8,36				
120		244,98	8,44				
0,48	10	31,86	8,36	0,90			
	120	382,91	8,44				
	10	43,47	8,37				
0,75	120	520,72	8,44		0,90		
	10	4,76	3,75				
	120	55,64	3,66				
0,25	10	10,03	3,80			0,90	
	120	116,86	3,70				
	10	14,46	3,75				
0,52	120	170,86	3,70				0,90
	10	18,92	3,69				
	120	229,29	3,74				
1,01	10	1,10	0,90	0,90			
	120	13,09	0,90				
	10	2,39	0,89				
0,26	120	29,12	0,90		0,90		
	10	3,36	0,89				
	120	40,69	0,90				
0,74	10	4,79	0,91			0,90	
	120	56,91	0,90				
	10						
1,04	120						0,90
	10						
	120						
	10			0,90			
	120						
	10						
	120				0,90		
	10						
	120						
	10					0,90	
	120						
	10						
	120						0,90
	10						
	120						

акции, так и в значительной степени скоростью диффузии Cu^{2+} ионов через пленку. При достаточной толщине слоя меди скорость контактного обмена обусловлена только скоростью диффузии ионов через контактную пленку. Так как кинетика реакции выражается обычным уравнением 1-го порядка (6) и зависимость количества осажденной меди на единицу поверхности от времени — линейная, можно сделать вывод, что в условиях эксперимента контактная пленка меди не оказывает сопротивления диффузии. Это объясняется тем, что пористость пленки велика.

Свойства осадка контактной меди существенно изменяются при увеличении концентрации трехвалентного железа в растворе. Полученная из растворов чистой $CuCl_2$ или с малым содержанием трехвалентного железа контактная медь темная, мелко-

дисперсная и рыхлая, плохо сцепленная с железом. При осаждении из растворов с высокой концентрацией трехвалентного железа контактная пленка светлая, плотная и хорошо сцеплена с основой. Последнее, по-видимому, связано с растворением частиц меди с наиболее развитой поверхностью под действием трехвалентного железа в соответствии с уравнением (3).

Таблица 2

Частота вращения диска ω , об/мин	$\sqrt{\omega}$	K 10^{-5} м/мин
0	0	5,51
50	7,07	9,16
100	10,00	10,62
150	12,25	11,89
200	14,14	13,06
250	15,81	13,82
300	17,32	14,49

Таблица 3

T К	$1/T, 10^{-3} \cdot 1/K$	$\lg K$
293,15	3,41	-5,110
307,35	3,25	-5,034
318,95	3,14	-4,966
333,95	2,99	-4,903
343,55	2,91	-4,863
352,65	2,84	-4,835

Скорость процесса контактного обмена меди на железе в присутствии значительных количеств трехвалентного железа, как и всякая гетерогенная реакция, должна зависеть от соотношения двух факторов: скорости окислительно-восстановительных реакций и скорости диффузии реагирующих частиц к поверхности металла. Чтобы определить, какой из этих факторов является решающим, исследована зависимость скорости контактного обмена от скорости вращения диска. Как видно из табл. 2, скорость контактного обмена строго пропорциональна частоте вращения в степени $1/2$, что подтверждает применимость диффузионной теории к контактному обмену меди на железе.

При вращении диска на поверхности контактной пленки меди появляются своеобразные фигуры осаждения, соответствующие линиям движения жидкости. Винтообразные линии на выделяющейся меди являются траекториями частиц жидкости, находящихся в сложном движении (вертикальном, круговом, радиальном) у поверхности диска.

Важное значение для выяснения кинетики контактного обмена имеют результаты исследований цементации меди на железе при различных температурах раствора ($20-80^\circ \text{C}$) с постоянной частотой вращения 100 об/мин. Методом наименьших квадратов получено аналитическое выражение:

$$\lg K = -3,429 - 492,85/T, \quad (7)$$

где T — температура в кельвинах.

Отклонение экспериментальных точек от рассчитанных не превышает 1,5%.

На основании полученных результатов определена кажущаяся энергия активации изучаемого процесса. Ее сравнительно низкое значение (9,47 Дж/моль) свидетельствует о протекании данного гетерогенного процесса в диффузионной области (табл. 3).

Таким образом, ионы трехвалентного железа существенно влияют на кинетику контактного выделения меди на железе, значительно уменьшая скорость этого процесса. Контактный обмен меди на железе в изученных растворах является реакцией 1-го порядка и лимитируется диффузионной стадией.

Список литературы: 1. Батырбекова С. А., Абланов А. Д. Очистка от меди хлоридных железосодержащих растворов. — Тр. Ин-та металлургии и обогащения АН КазССР, 1963, 8, с. 102—106. 2. Цефт А. Л., Духанкина Л. С. К вопросу цементации меди и свинца из высокожелезистых хлоридных растворов. — Тр. Ин-та металлургии и обогащения АН КазССР, 1962, 4, с. 14—18. 3. Бабенко С. А., Пинигин С. А., Тасоев Р. И. Исследование процесса цементации меди железными стружками. — Изв. Томск. политехн. ин-та, 1967, 275, с. 92—95. 4. Окита С., Nemoto J., Tanaка М. Метод удаления меди из травильного раствора и его регенерация. — Токё дэнки дайгаку кэнгю хохоку. — Res. Rept. Tokyo, Elec. Eng. Coll., 1971, № 18—19, с. 83—90.

Поступила в редколлегию 24.12.81.

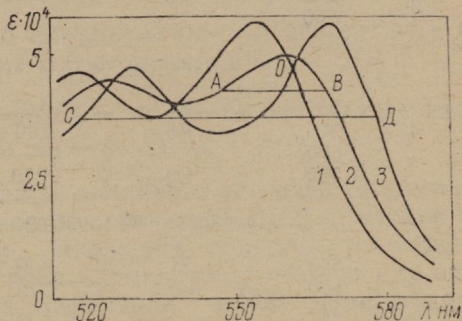
УДК 543.422.5

И. Г. ПЕРЬКОВ, канд. хим. наук, А. В. ДРОЗД

О НЕКОТОРЫХ ПРИЕМАХ, УПРОЩАЮЩИХ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

Использование общих методов совокупного спектрофотометрического определения концентраций в аналитических лабораториях, не обеспеченных ЭВМ, довольно сложно.

Рассмотрим приемы упрощения многокомпонентного анализа, основанные: 1) на независимом определении суммарной концентрации компонентов смеси; 2) на выборе длин волн с одинаковыми коэффициентами молярного погашения у одного или нескольких



К измерению оптической плотности

комплексов; 3) на использовании разностей суммарных оптических плотностей, возникающих за счет маскирования, экстрагируемости и изменения состава отдельных компонентов.

При совокупном спектрофотометрическом определении концентраций двух компонентов в их смеси удобно измерять оптическую плотность A при длине волн λ , соответствующей точке пересечения спектров поглощения этих компонентов в координатах $\epsilon-\lambda$ нм, точке O на рисунке (ϵ — коэффициент молярного поглощения). Тогда $\epsilon_{11}=\epsilon_{12}$ и (длина поглощающего слоя $l=1$)

$$A_1 = \epsilon_{11}(C_1 + C_2); A_2 = \epsilon_{21}C_1 + \epsilon_{22}C_2, \quad (1)$$

откуда

$$C_1 = (A_2 - A_1\epsilon_{22}/\epsilon_{11}) / (\epsilon_{21} - \epsilon_{22});$$

$$C_2 = (A_2 - A_1\epsilon_{21}/\epsilon_{11}) / (\epsilon_{22} - \epsilon_{21}),$$

т. е. вторую длину волны нужно выбирать в области наибольших различий в спектрах поглощения (таблица, строка 1).

№ п/п	Длина волн	Компонент	Задано $C \cdot 10^5$ моль/л	Найдено $C \cdot 10^5$ моль/л	$S_c^2 \cdot 10^{13}$
По точкам пересечения					
1	560	Mn	2,09	2,10	2,5
	570	Zn	1,28	1,24	7,4
По сечениям спектра MnR_2					
2	555 565	Zn	0,64	0,66	0,5
По сечениям спектра ZnR_2					
3	548 560	Mn	0,46	0,46	0,01
По изменению состава комплекса $CuRCl$					
4	550	Ni	0,27	—	—
	560	Fe	0,36	—	—
	570				
	580	Cu	1,70	1,69	0,2
Маскирование меди сульфидом					
5	550	Ni	0,27	0,27*	2,2*
	560	Fe	0,36	0,35*	3,2*
	570				
	580	Cu	1,70	1,70	0,1

* Определение совокупно по МНК.

Любые другие приемы, которые позволяют оценить суммарную концентрацию двух компонентов $C_0 = C_1 + C_2$, можно использовать аналогичным образом. Некоторые из таких приемов [1, с. 71, 79] эффективны при определении не сильно отличающихся концентраций в смеси двух соседних элементов в ряду лантаноидов. Допустим, что после прокаливании оксалатов определена суммарная масса окислов двух лантаноидов и нужно выяснить концентрацию каждого из них. С этой целью переведем окислы в раствор, в качестве органического реагента возьмем, например, пиридилазорезорцин, образующий при фиксированном pH комплексы с лантаноидами, спектры которых отличаются по интенсивности [2]. Измерив оптическую плотность при длине волны, соответствующей наибольшей разности коэффициентов молярного погашения, найдем

$$C_1 = (A - \epsilon_{Ln2} C_0) / (\epsilon_{Ln1} - \epsilon_{Ln2}), \quad C_2 = C_0 - C_1.$$

Обычный вариант совокупного определения концентраций двух компонентов по результатам измерения A при двух длинах волн в данном случае неприменим, так как спектры поглощения практически не отличаются по форме.

Очевидно, что такое определение концентраций соседних лантаноидов связано с систематической погрешностью из-за усреднения их молярных масс. Для оценки суммарной концентрации элементов можно воспользоваться каким-либо реагентом, образующим комплексы практически одинаковой интенсивности поглощения с определяемыми лантаноидами [4, с. 432] и, используя пиридилазорезорцин, повторить прием, описанный выше. Аналогичный прием применим и при изолированной интенсивной полосе поглощения у органического реагента, образующего комплексы с определяемыми ионами металлов, например дитиона и его производных [3].

Если полоса поглощения реагента накладывается на полосы поглощения комплексов, то система уравнений для определения двух комплексов состава MR_n и MR_m при измерении против раствора сравнения с такой же концентрацией реагента $\bar{C}_R$ будет иметь вид

$$A_i = \epsilon_{i1} C_1 + \epsilon_{i2} C_2 + \epsilon_{iR} [\bar{C}_R - n C_1 - m C_2] - \bar{C}_R \epsilon_{iR} = (\epsilon_{i1} - n \epsilon_{iR}) \times C_1 + (\epsilon_{i2} - m \epsilon_{iR}) C_2, \quad (2)$$

где ϵ_1 , ϵ_2 и ϵ_R — коэффициенты молярного поглощения комплексов MR_n , MR_m и реагента соответственно; C_1 и C_2 — концентрации комплексов. В случае наложения спектров поглощения комплексов и реагента система (2) решается обычно как определенная ($i=2$) или переопределенная ($i>2$). При наличии в спектре реагента области, где поглощением комплексов можно пренебречь, изменение оптической плотности в ней выражает-

ся независимым уравнением $A_R = \epsilon_R(nC_1 + mC_2)$, комбинируя которое с одним из уравнений системы (2), получаем

$$C_1 = \frac{mA_1\epsilon_R - A_R\epsilon_{i2}}{(m\epsilon_{i1} - n\epsilon_{i2})\epsilon_R} \quad (3); \quad C_2 = \frac{nA_1\epsilon_R - A_R\epsilon_{i1}}{(n\epsilon_{i2} - m\epsilon_{i1})\epsilon_R} \quad (4)$$

Для дитизона такой подход избавляет от использования «модулей поглощения» [3, с. 116], которые могут вносить значительные погрешности при разном инструментальном исполнении методик, и исключает влияние примесей в реагентах, добавляемых в анализируемую систему по ходу анализа.

Кроме того, у некоторых производных дитизона [3, с. 420] наблюдается индивидуальная полоса поглощения с $\epsilon_R^{\max} > 10^5$. В таком случае описанный вариант определения ионов металлов может быть применен к значительно более низким их концентрациям, чем в обычном подходе.

При спектрофотометрическом анализе двухкомпонентных смесей удобно измерять A_i при длинах волн с одинаковыми коэффициентами молярного поглощения одного из компонентов (точки A и B на рисунке). Тогда в уравнениях $\epsilon_{i1}C_1 + \epsilon_{i2}C_2 = A_i$; $\epsilon_{21}C_1 + \epsilon_{22}C_2 = A_2$, $\epsilon_{i1} = \epsilon_{21}$ и $C_2 = (A_1 - A_2)/(\epsilon_{i2} - \epsilon_{22})$ или $C_1 = (A_1 - A_2)/(\epsilon_{i1} - \epsilon_{21})$, если «сечение» сделано по полосе поглощения второго компонента. Если спектр поглощения одного из анализируемых компонентов имеет две полосы, можно измерять A при 3-х или 4-х точках пересечения (рисунок, CD), понижая размер расчетной матрицы в 3- и 4-компонентных системах соответственно (таблица, 2, 3).

На рисунке приведены спектры поглощения в хлороформе комплексов 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола с Zn (1), Mn (2), Ni (3) и возможные «сечения» по спектрам.

При совокупном определении концентраций часто из-за различных условий каких-либо процедур, например экстракции окрашенных комплексов при разных pH , изменяется спектр поглощения отдельных компонентов за счет появления или исчезновения равновесных окрашенных частиц или изменения их состава. Например, пиридилазоафтол (HR) образует экстрагируемые окрашенные комплексы с никелем, медью и железом. При $pH=3 \div 4$ в хлороформ экстрагируются комплексы NiR_2 , FeR_2 , $CuRCl$. Если экстракт встряхивать с водным буферным раствором ($pH=9$), то состав и окраска комплексов NiR_2 и FeR_2 не меняются, а $CuRCl$ при избытке реагента переходит в CuR_2 ($CuRCl + HR \rightleftharpoons CuR_2 + HCl$). Вычитая из суммарной оптической плотности полученного хлороформного экстракта A_2 плотность раствора до промывки, получаем концентрацию меди (таблица, 4):

$$C_{CuR_2} = C_{CuRCl} = (A_2 - A_1)/(\epsilon_{CuR_2} - \epsilon_{CuRCl}) \quad (5)$$

В многокомпонентном спектрофотометрическом анализе измерения оптической плотности следует проводить против раст-

вора сравнения, включающего все реагенты, используемые по ходу анализа, с целью уменьшить систематические погрешности от примесей в этих реактивах. В некоторых случаях возможно совокупное определение концентрации компонентов в смеси без использования холостого опыта. Так, 5-компонентную систему Ni, Fe, Cu, Mn, Zn можно проанализировать, экстрагируя все комплексы этих металлов с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом в хлороформ в щелочной среде при $pH=9\div 10$ (экстракт 1). Обработывая часть органической фазы буфером с тем же значением pH , но с добавкой сульфида натрия (экстракт 2) и измеряя оптическую плотность раствора после 1-й экстракции против раствора, обработанного сульфидом натрия, можно определить содержание меди (таблица, 5). Затем часть хлороформного экстракта, не содержащего меди, промывают буфером с $pH=3\div 3,5$ (экстракт 3). При этом из органической фазы исчезают комплексы цинка и марганца. Содержание цинка и марганца рассчитывают по результатам измерения 2-го экстракта против 3-го; никель и железо, оставшиеся в 3-й фракции исходного раствора, определяют по измерениям против холостого опыта (таблица 5).

Список литературы: 1. Бернштейн И. Я., Каминский Ю. Л. Спектрофотометрический анализ в органической химии.—Л.: Химия, 1975.—230 с. 2. Перьков И. Г., Зайен Х. Б. С., Воловик Н. Н. Спектрофотометрическое изучение условий комплексообразования в водных растворах лантанондов и 1-(2-пиридилазо)-резорцина.—Вестн. Харьк. ун-та, 1981, № 215, вып. 12, с. 40—42. 3. Иванчев Г. Дитизон и его применение.—М.: ИЛ, 1961.—450 с. 4. Яцимирский К. Б. Химия комплексных соединений редкоземельных элементов.—К.: Наук. думка, 1966.—493 с.

Поступила в редколлегию 21.12.81.

УДК 543.432:411.214

А. А. БУГАЕВСКИЙ, канд. хим. наук, В. А. КАМИНСКАЯ,
В. А. КРАВЧЕНКО, В. А. НАУМЕНКО, канд. хим. наук

ПОГРЕШНОСТИ ЧИСЛЕННОЙ АППРОКСИМАЦИИ ПРИ ФОТОМЕТРИЧЕСКОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ ФОСФАТОВ

Фотометрическое определение фосфатов в минеральных удобрениях, использующее поглощение света желтым фосфорнованадиевомолибденовым комплексом, предложено в ряде работ [1—6] и включено в ГОСТ 2399—80 «Кальция фосфат кормовой» [7].

Вариант методики [7] включает: 1 — приготовление образцовых растворов для градуировки фотоэлектроколориметра; 2 — подготовку анализируемой пробы; 3 — фотометрирование анализируемого раствора; 4 — фотометрирование образцовых растворов.

Источниками систематических погрешностей могут быть погрешности в градуировке фотоэлектроколориметра за счет отклонений в составе стандартного вещества от теоретического; отклонения условий и степени извлечения P_2O_5 от установленных нормативно-техническим документом; влияние компонентов исследуемого объекта, не входящих в стандартное вещество; несоответствие истинных вместимостей мерной посуды номинальным; погрешности численной аппроксимации градуировочной зависимости.

Рассмотрим погрешности численной аппроксимации градуировочной зависимости.

Кривая коэффициентов молярного поглощения фосфорнованадиевомолибденового комплекса не имеет максимума в видимой области спектра, а также участка, где оптическая плотность не зависит от длины волны. Следовательно, зависимость оптической плотности A от массовой концентрации C при немонахроматичности светового потока носит нелинейный характер, что подтвердила экспериментальная проверка. При относительно мономатическом световом потоке (СФ-4А, $\lambda=440$ нм) линейность зависимости $A-C$ нарушается при $C>120$ мг P_2O_5 /л, а при немонахроматическом свете (фотоэлектроколориметр А1-ЕЦ-2-С, светофильтр с областью пропускания 435—445 нм) — уже при $C=95$ мг P_2O_5 /л. Это является одной из причин ограничения верхнего предела концентрации исследуемого раствора.

Погрешности измерения оптической плотности при дифференциальном методе уменьшаются с повышением концентрации раствора сравнения, которым служил раствор с массовой концентрацией P_2O_5 , равной 50 мг/л. Для прибора А1-ЕЦ-2-С это предельная концентрация, позволяющая скомпенсировать фототок, для других типов приборов она может быть больше или меньше [8, с. 67—68].

Руководствуясь рекомендациями [9], мы проверили гипотезу линейности градуировок приборов А1-ЕЦ-2-С и ФЭК-56М в диапазоне массовых концентраций P_2O_5 70—95 мг/л (таблица).

Параметры уравнений градуировочного графика вида $A = K_0 + K_1(C - C_0)$ для трех приборов (K_0 и K_1 — коэффициенты уравнения; $S_{\bar{A}}^2$ — дисперсия, соответствующая рассеянию средних значений $\bar{A}$ относительно линии регрессии; $S_{сх}^2$ — дисперсия сходимости для каждой группы параллельных измерений A_i) свидетельствуют о значимости вклада фактора нелинейности в систематическую погрешность при линейной аппроксимации зависимости $A-C$ на данном интервале значений массовых концентраций P_2O_5 (таблица).

Исследуя погрешности численной аппроксимации линейных градуировочных зависимостей, используем как основу для сравнения квадратичную зависимость, более точную, но при мас-

Прибор	K_0	K_1	S_v^2	S_{cx}^2	$F = S_v^2/S_{cx}^2$
ФЭК-56М	0,0759	0,00736	$8,9 \cdot 10^{-5}$	$5,7 \cdot 10^{-6}$	$15,6 > F(\alpha=0,05; f_1=2; f_2=8)=4,46$
ФЭК-56М	0,0513	0,00944	$5,1 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^{-6}$	$19,6 > F(\alpha=0,05; f_1=2; f_2=12)=3,88$
А1-ЕЦ2-С	0,0246	0,01008	$7,5 \cdot 10^{-6}$	$8,1 \cdot 10^{-7}$	$9,2 > F(\alpha=0,05; f_1=2; f_2=6)=5,14$

совых анализах неудобную: $A = -0,4060 + 8,2 \cdot 10^{-3} C + 1,18 \times 10^{-5} C^2$ (1) с остаточной дисперсией $S_0^2 = 0,3 \cdot 10^{-6}$, полученную для прибора А1-ЕЦ2-С.

Для расчета массовой концентрации P_2O_5 рекомендуют [7] применять так называемый «расчетный метод» $C = A/A_i(C_i - C_0) + C_0$ (2), где C и A — соответственно массовая концентрация P_2O_5 и оптическая плотность раствора; C_i и A_i — аналогичные величины в i -м образцовом растворе; C_0 — массовая концентрация P_2O_5 в растворе сравнения.

По формуле (1) оценю погрешность аппроксимации при работе с формулой (2) в интервале массовых концентраций от 80 до 90 мг/л. Согласно формуле (1), для $C_1 = 80$ мг/л, $A_1 = 0,326$, для $C_2 = 90$ мг/л, $A_2 = 0,428$.

Расчеты по формуле (2) проводят для i -го раствора, оптическая плотность которого наиболее близка к оптической плотности исследуемого раствора. В наихудшем случае $A = \bar{A} = (A_1 + A_2)/2 = 0,377$ прибегают к формуле (2), $C = 84,6$ мг/л (расчет по A_1); $C = 85,2$ мг/л (расчет по A_2).

Из уравнения (1) как квадратного для $A = 0,377$ находим $C = 85,4$ мг/л. Тогда относительная систематическая погрешность расчета при линейной аппроксимации равна 0,41% (расчет по A_1); 0,25% (расчет по A_2).

Чтобы уменьшить влияние нелинейности градуировочного графика на определение массовой концентрации P_2O_5 в измеряемом растворе, можно применить для расчета так называемый «метод окаймления» [10]:

$$C = C_i + \frac{A - A_i}{A_{i+1} - A_i} (C_{i+1} - C_i), \quad (3)$$

где C и A — соответственно массовая концентрация P_2O_5 и оптическая плотность раствора; C_i , C_{i+1} и A_i , A_{i+1} — аналогичные величины в двух ближайших образцовых растворах (причем $A_i < A < A_{i+1}$).

По формуле (3) для раствора с $A = 0,377$, $C = 85,0$ мг/л. Тогда относительная систематическая погрешность расчета по формуле (3) не превышает погрешности измерения оптической плотности.

Таким образом, для повышения точности фотометрического метода определения фосфора при расчетах целесообразно использовать «метод окаймления». Эту рекомендацию желательно отразить в стандартах на методы определения фосфатов фотометрическим методом.

Список литературы: 1. Hoffman W. M., Brabson J. A., Burch W. G., Jr., Gehrke C. W., Johnson F. J. Photometric method for direct determination of available phosphorus in fertilizers. — J. Assoc. Offic. Agric. Chemists, 1981, 44, № 2, p. 233. 2. Schüller H. und Russ H. Zur photometrischen Bestimmung der Phosphorsäure in Düngemitteln. — Z. anal. Chem., 1962, 186, H. 4, S. 410. 3. Leonard J. D. Die colorimetrische Bestimmung von Phosphor in Düngemitteln. — Z. anal. Chem., 1966, 223, H. 4, S. 276. 4. Gehrke C. W. and Ussary J. P. Fertilizers. — Analyt. Chem., 1967, 39, № 5, p. 69. 5. Gee A. and Deitz V. R. Determination of Phosphate by Differential Spectrophotometry. — Analyt. Chem., 1953, 25, № 9, p. 1329. 6. Левшина А. А., Савченко Е. Н. Методы анализа и контроля производства в химической промышленности. — Сб. НИИТЭХИМ, 1971, № 6, с. 34. 7. ГОСТ 23999—80. Кальция фосфат кормовой. — М.: Изд-во стандартов, 1980. — 25 с. 8. Пешкова В. М., Громова М. И. Практическое руководство по спектрофотометрии и колориметрии. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1965. — 229 с. 9. Налимов В. В. Применение математической статистики при анализе вещества. — М.: Госиздат физ.-мат. лит-ры, 1960. — 430 с. 10. Булатов М. И., Калинин И. П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. — Л.: Химия, 1972. — 408 с.

Поступила в редколлегию 25.12.81.

УДК 543.43:546.56

П. Я. ПУСТОВАР, канд. хим. наук,

А. Л. ГЕРШУНС, канд. хим. наук

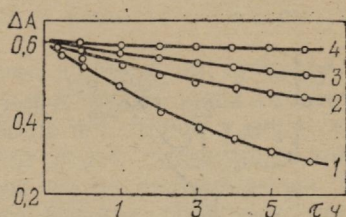
ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ 4,7-ДИФЕНИЛ-1,10-ФЕНАНТРОЛИНА И 2,2'-БИЦИНХОНИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Сведения об анализе лекарственных форм, содержащих аскорбиновую кислоту (АК), приведены в [1]. Сообщается [2, 3] об определении АК с использованием ее восстановительных свойств. Рассмотрим результаты анализа поливитаминов по методу, основанному на количественном восстановлении АК Fe (III) и Cu (II) до Fe (II) и Cu (I) и последующем фотометрировании комплексов металлов с 4,7-дифенил-1,10-фенантролином (ДФФ) и 2,2'-бицинхониновой кислотой (БЦК). Выбор реагентов обусловлен их большей чувствительностью (ДФФ) и специфичностью (БЦК) по сравнению с аналогами, описанными в работе [4].

Исходный раствор железа ($1 \cdot 10^{-3}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$) готовили растворением железо-аммонийных квасцов в 0,1 раствора H_2SO_4 с молярной концентрацией 0,05 моль $\cdot$ л $^{-1}$ и доводили водой до

1 л. Исходный раствор меди ($1 \cdot 10^{-3}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$) получали растворением навески ацетата меди (х. ч.) в мерной колбе вместимостью 1 л. В работе использовали свежеприготовленные растворы АК с молярной концентрацией $2 \cdot 10^{-4}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$. Рабочие растворы АК, разбавленные дистиллированной водой. Мешающее влияние изучали на растворах, приготовленных из реакти-

Рис. 1. Изменение восстановительной способности аскорбиновой кислоты при различных температурах, °С: 1 — 50; 2 — 25; 3 — 15; 4 — 10, раствор насыщен N_2



вов квалификации ч. д. а. Исходный раствор ДФФ ($3 \cdot 10^{-3}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$) готовили растворением навески реактива в этаноле; исходный раствор БЦК ($2 \cdot 10^{-3}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$) — в 0,01 л раствора КОН с концентрацией 0,1 моль $\cdot$ л $^{-1}$ и разбавляли водой в мерной колбе до 1 л.

Оптическую плотность окрашенных растворов измеряли на фотоэлектроколориметре ФЭК-56 П (светофильтр № 6). Кислотность растворов контролировали на рН-метре И-340 со стеклянным электродом.

Для приготовления стандартных растворов использовали препарат АК квалификации «мед». Наши исследования показали, что в водных растворах АК не устойчива, причем восстановительная активность уменьшается по мере роста температуры. Наибольшей стабильностью характеризуются водные растворы АК, хранящиеся в атмосфере азота при 5—10° С (рис. 1), об этом необходимо помнить при работе со стандартными растворами АК. Данные термического анализа (рис. 2) свидетельствуют о том, что в кристаллическом состоянии АК устойчива вплоть до температуры 180° С.

При фотометрических определениях следует учитывать устойчивость окрашенных комплексов во времени. Согласно исследованиям, интенсивность окрашивания растворов Fe (II)-комплексов ДФФ и Cu (I)-комплексов БЦК стабильна и не изменяется в течение 24 ч и более.

Оптимальные соотношения компонентов в системе (реагент:металл:АК) зависят от природы иона металла. Установлено, что по отношению к Fe (III) должны сохраняться не менее чем трех-, а для Cu (II)-двухкратные избытки соответственно ДФФ и БЦК. Избытки железа (III) и меди (II) должны превышать в 5 и 7 раз соответственно максимальную концентрацию АК.

Для изучаемых систем оптимальный выход Fe (II)-комплексов достигается в области $pH=3 \div 6$, а для Cu (I)-комплексов — в интервале $pH=5 \div 10$. Смещение оптимального выхода F(II)-комплексов в более кислую область pH , вероятно, обусловлено образованием в щелочной среде более устойчивых гидроксо-комплексов железа (II) различного состава.

Линейная зависимость окрашивания комплексов металлов от концентрации АК наблюдается в интервалах от $2,5 \cdot 10^{-6}$ до

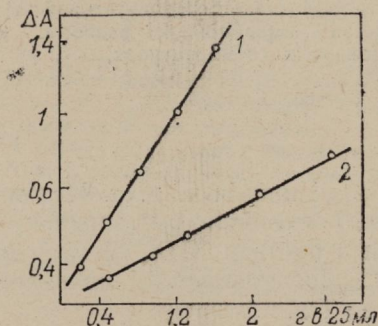
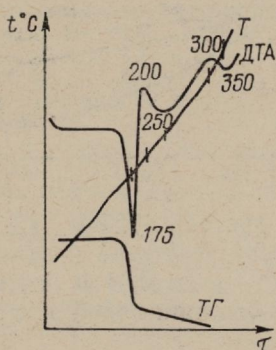


Рис. 2. Термографическая кривая аскорбиновой кислоты

Рис. 3. Калибровочный график определения аскорбиновой кислоты с использованием 4,7-дифенил-1,10-фенантролина (1) и 2,2'-бицинхониновой кислоты (2)

$1,0 \cdot 10^{-4}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$ (Fe) и от $1,0 \cdot 10^{-5}$ до $1,4 \cdot 10^{-4}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$ (Cu). Различие в наклоне градуировочных зависимостей (рис. 3) обусловлено большей чувствительностью ДФФ по сравнению с БЦК.

Представляло интерес изучить влияние некоторых соединений на погрешность определения АК. Установлено, что не мешают (в скобках приведены допустимые избытки по отношению к АК) соли NaCl, NaBr, NaNO₃, Na₃PO₄, Na₂SO₄, CH₃COONa (100), NaNO₂ (20), глюкоза (100), кислоты: яблочная (50), щавелевая (20), винная (10), лимонная (2). При более высоких концентрациях веществ оптическая плотность окрашенных растворов уменьшается из-за конкурирующих реакций восстановления меди (II) и железа (III) или образования неокрашенных комплексов металлов с органическими соединениями.

Для быстрого полуколичественного определения АК разработан метод с использованием индикаторной бумаги. Полоску «бумаги для хроматографии» выдерживали в растворе, содержащем БЦК ($5 \cdot 10^{-2}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$), ацетат меди ($1 \cdot 10^{-2}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$) и компоненты боратного буферного раствора, в течение 10 мин. На высушенную бумагу наносили каплю раствора, содержащего АК, и сравнивали интенсивность окраски через 10 с с эталоном.

Интенсивность окрашивания пропорциональна массовой доле АК от 10^{-4} до $10^{-1}\%$.

Методика определения АК в препарате Ундевит. Построение градуировочной зависимости. В мерную колбу вместимостью 25 мл помещают 3 мл стандартного раствора железа (III) или меди (II), 5 мл буферного раствора, 3 мл ДФФ или БЦК, затем приливают 1, 2... мл раствора АК и доводят водой до метки. Раствор сравнения готовят аналогично, но без добавления АК. Измеряют оптическую плотность в кюветах с $l=1$ см через 20 мин после сливания растворов.

Ход анализа. Таблетки ундевита измельчают, навеску 0,1 г (q) растворяют в 100 мл воды, нерастворившийся остаток отделяют. Фильтрат и промывные воды помещают в мерную колбу вместимостью 200 мл и доводят водой до метки. Аликвоту раствора (v_i) помещают в мерную колбу вместимостью 25 мл и далее поступают так, как при построении градуировочной зависимости (таблица). Массовую долю АК (%) рассчитывают по формуле $C_i 200 \cdot 100 / v_i q$, где C_i — концентрация АК, найденная по градуировочной кривой.

Исследуемый образец	$\bar{x}_r$	$S^2 = \frac{\sum(\bar{x} - x_i)}{n}$	$\varepsilon_{a,k}$	$\frac{\varepsilon_{a,h}}{x} 100$
Гексавит	0,0802	0,0017	0,0020	2,5
Поливитамин	0,1556	0,0027	0,0031	2,5
Ундевит	0,1132	0,0025	0,0028	2,4

При анализе препарата Ундевит с использованием системы Fe (III) — ДФФ найдено АК $7,81 \pm 0,08\%$ ($s_r=0,09$); ($n=6$ и $P=0,95$). Определяемые в аналогичных условиях количества АК в поливитаминах и гексавите составляют соответственно $8,86 \pm 0,07\%$ ($s_r=0,1$) и $6,72 \pm 0,06\%$ ($s_r=0,08$).

Список литературы: 1. Полюдек-Фабини Р., Бейрих Т. Органический анализ. — Л.: Химия, 1981. — 622 с. 2. Sang L. K., Woon L. D., Joung H. J. Spectrophotometric determination of some organic acids with 5-nitrosalicylate complex. — *Analyt. Chem.*, 1968, **40**, № 13, p. 2049—2052. 3. Gallo N. Sulla determinazione spettrofotometrica dell'acido L-ascorvico mediante cacetelina. — *Ann. Chimica*, 1967, **57**, № 1, p. 54—58. 4. *Определение окисляющих и восстанавливающих веществ*/Donald Lavan Bittner/Англ. пат., кл. BIX (G 01n), № 1119096, заявл. 22.08.66, опубл. 10.07.68.

Поступила в редколлегию 10.11.80.