

УДК 621.039.325:54-145.4

ОБМЕН МАГНИЙ — КАЛЬЦИЙ В СИСТЕМЕ АМАЛЬГАМА — ДИМЕТИЛФОРМАМИДНЫЙ РАСТВОР

С. А. ИВАНОВ, Д. А. КНЯЗЕВ, Г. Д. КЛИНСКИЙ

(Кафедра неорганической и аналитической химии)

Изучение элементного обмена между жидкими амальгамами щелочных и щелочноземельных металлов и растворами сильно осложняется тем, что многие растворители разлагают эти амальгамы со скоростями, соизмеримыми со скоростями обмена. Б. П. Киселев и В. Л. Балашов [1], предприняв попытку изучить обмен между амальгамой лития и раствором соли магния в воде, не смогли получить определенных результатов, так как скорость разложения образующейся амальгамы магния превышала скорость элементного обмена.

Амальгама магния среди амальгам щелочных и щелочноземельных металлов наиболее неустойчива. Удельная скорость ее разложения водой составляет $0,1 \text{ г/см}^2 \cdot \text{с}$, а амальгам кальция и лития — соответственно $1 \cdot 10^{-3}$ и $3 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^2 \cdot \text{с}$ [2].

Целью настоящей работы явилось изучение элементного обмена магний — кальций между амальгамой и диметилформамидным (ДМФА) раствором с содержанием воды не выше $6 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Выбор ДМФА в качестве растворителя обусловлен не только отсутствием у него подвижного протона, но и его устойчивостью к процессам окисления — восстановления в широкой области электрохимических потенциалов: от $+0,5$ до $-2,5 + 3,0 \text{ В}$ [9].

Процесс элементного обмена магния и кальция изучался с помощью установки, представленной на рис. 1. С целью удаления из объема реактора кислорода воздуха

и атмосферной влаги реактор перед проведением эксперимента не менее 5 ч продувался сухим азотом. Непосредственно за 15—20 мин до начала эксперимента азот заменяли сухим аргоном, чтобы избежать возможного образования нитридов магния и кальция, способных оказать влияние на кинетику элементного обмена. Продувка аргоном продолжалась в течение всего эксперимента. Отбор проб осуществлялся автома-

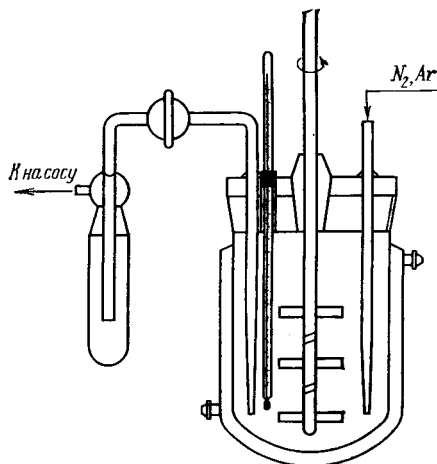


Рис. 1. Схема установки для изучения элементного обмена.

тически с помощью вакуумного насоса без вскрытия реактора и остановки мешалки. Число оборотов мешалки выбиралось так, чтобы максимально снизить диффузионные затруднения реакции обмена.

Как видно из рис. 2, скорость вращения 1000 об/мин практически снимает диффузионные затруднения. В качестве рабочей бы-

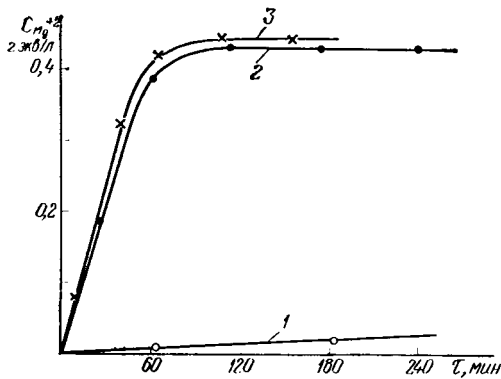


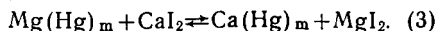
Рис. 2. Изменение концентрации магния в растворе в зависимости от числа оборотов мешалки.

1, 2, 3 — соответственно 500, 1000 и 2000 об/мин.

ла выбрана скорость 2000 об/мин. Необходимо отметить, что при использовании мешалки пропеллерного типа, вращающейся со скоростью 2000 об/мин, фаза амальгамы полностью диспергирована, причем дисперсная структура фазы амальгамы сохраняется неизменной в течение нескольких суток пос-

раствора. Анализ осуществлялся объемным методом с помощью трилона Б по методике, описанной в работе [7]. Концентрация воды в диметилформамидном растворе иодидных солей обменивающихся элементов, определенная по Фишеру [6], не превышала $6 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Заданная температура поддерживалась с точностью $\pm 0,5^\circ$ при помощи термостата У-10.

Элементный обмен кальция и магния между фазой амальгамы и фазой раствора можно описать следующим химическим уравнением



Коэффициент разделения, определяемый из соотношения

$$\alpha = \frac{[\text{Mg J}_2] [\text{Ca}(\text{Hg})_m]}{[\text{Mg}(\text{Hg})_m] [\text{CaJ}_2]}, \quad (4)$$

в данном случае численно равен концентрационной константе равновесия реакции (3). Экспериментально полученное значение коэффициента разделения 12,3 при 20° оказалось несколько неожиданным. Дело в том, что величины стандартного электродного потенциала амальгамы магния и кальция (стандартное состояние: амальгама со свойствами бесконечно разбавленной, раствор соли со свойствами бесконечно разбавленного раствора), определенные относительно водного раствора их солей, составляли соответственно $-1,920$ и $-2,003$ В [8], т. е. при элементарном обмене магния и кальция между фазой амальгамы и водным раствором магний должен концентрироваться в фазе амальгамы. Величина α , рассчитанная в соответствии с уравнением (3) по соотношению

$$K_{\text{равн}} = \alpha = e^{-nF} \frac{(E_{\text{Mg}(\text{Hg})_m/\text{Mg}^{+2}}^0 - E_{\text{Ca}(\text{Hg})_m/\text{Ca}^{+2}}^0)}{RT}, \quad (5)$$

ле остановки мешалки. Такое стабильное дисперсное ее состояние позволило определить поверхность контакта фаз с помощью статистической обработки микрофотографии фазы амальгамы. Величину поверхности контакта рассчитывали по соотношению

$$S = \frac{V_{\text{Am}} \cdot 3}{r_{\text{cp}}}, \quad (1)$$

где V_{Am} — объем фазы амальгамы до запуска мешалки, см^3 ; r_{cp} — среднестатистический радиус зерна амальгамы, см^3 .

Соотношение (1) легко получить, если принять во внимание, что поверхность контакта рассчитывается следующим образом

$$S = \frac{V_{\text{Am}} S_1}{V_1}, \quad (2)$$

где V_1 — среднестатистический объем зерна амальгамы; S_1 — поверхность зерна амальгамы, см^2 .

Количество обменивающихся элементов в течение опыта сохранялось постоянным и равнялось 50 мг-экв, а объемы фаз амальгамы и раствора — соответственно 30 и 100 мл. За изменением концентрации обменивающихся элементов следили по фазе

должна составить $1,56 \cdot 10^{-3}$.

Естественно, при переходе от водных растворов к ДМФА изменяются коэффициенты активности растворенной соли, что, в свою очередь, ведет к изменению величины стандартного электродного потенциала амальгамы обменивающихся металлов, а следовательно, и к изменению величины константы равновесия и коэффициента разделения. Однако относительное расположение амальгамы металлов в электрохимическом ряду напряжений обычно при таком переходе сохраняется. Например, это имеет место в ряду Li, K, Ca, Na [3]. Вероятно, изменение коэффициента активности иодида магния при переходе от водного раствора к диметилформамидному с содержанием воды не больше $6 \cdot 10^{-3}$ моль/л столь велико, что приводит даже к изменению расположения амальгамы магния в электрохимическом ряду напряжения.

С увеличением температуры от 20 до 70° значение коэффициента разделения α уменьшается:

20°	30°	50°	70°
12,30	10,39	5,65	2,28

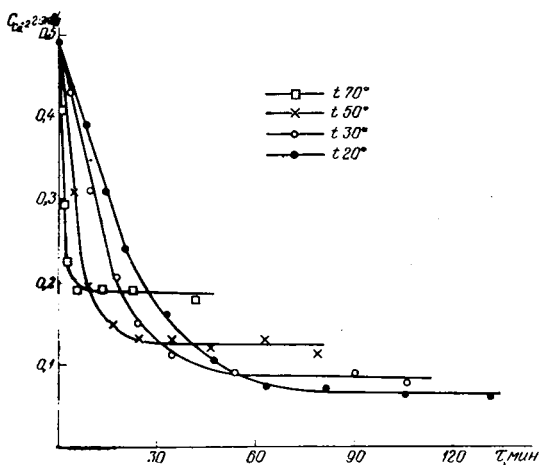


Рис. 3. Изменение концентрации кальция в фазе раствора в зависимости от времени и температуры.

Это говорит об экзотермическом характере реакции обмена (3). Рассчитанное по уравнению Вант-Гоффа значение теплового эффекта реакции составило $-7,94$ ккал/моль.

Изменение состава фазы амальгамы в малой степени влияло на величину коэффициента разделения. Так, при увеличении содержания кальция в амальгаме от 0,05 до 0,95 эквивалентных долей величина $\lg \alpha$ изменялась от 1,13 до 1,18.

Применив теорию коррозии к процессу элементного обмена между фазой амальгамы и раствором, М. Т. Козловский [4, 5] пришел к заключению о значительном влиянии на кинетику обмена таких факторов, как температура и введение в раствор инертного электролита.

В связи с этим представляло интерес изучить влияние этих факторов и на кинетику процесса обмена магний — кальций.

Влияние температуры на скорость элементного обмена показано на рис. 3.

Полученные экспериментальные данные недостаточны для полного эмпирического описания кинетики элементного обмена кальций — магний, поэтому для количественной оценки влияния температуры на скорость элементного обмена плотность тока обмена рассчитывали для начального момента реакции по следующему соотношению:

$$J_0 = \frac{(C_0 - C_\tau) V_p F}{\Delta \tau S}, \quad (6)$$

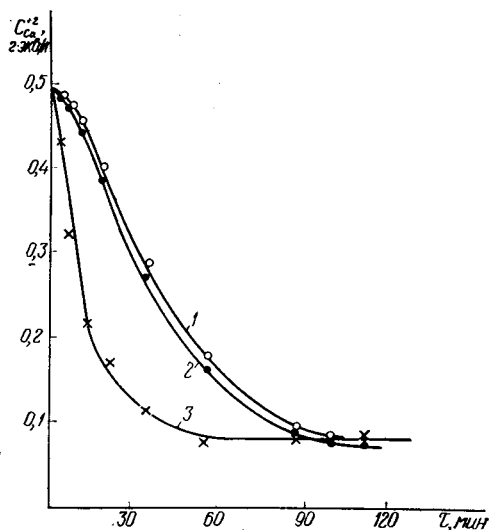


Рис. 4. Изменение концентрации кальция в фазе раствора в зависимости от времени при $t = 30^\circ$ в присутствии $(C_4H_9)_4NI$ 0,1 н. (1) и $LiClO_4$ 0,1 н. (2) и без добавления инертного электролита (3).

где C_0 — концентрация Ca^{2+} в растворе в момент времени $\tau = 0$, г·экв/л; C_τ — концентрация Ca^{2+} при $\tau = 60$ с, г·экв/л; $\Delta \tau = 60$ с; V_p — объем раствора, мл; S — поверхность контакта фаз, m^2 .

Зависимость плотности тока обмена от температуры

Показатели	20°	30°	50°	70°
S, m^2	2,56	1,71	1,07	0,98
$J_0, A/m^2$	0,82	1,69	4,53	9,81

Из таблицы видно, что увеличение температуры приводило к значительному увеличению скорости элементного обмена.

Введение в раствор $(C_4H_9)_4NI$ и $LiClO_4$ в количестве 0,1 г·экв/л не только не увеличивало, но в значительной степени уменьшало скорость элементного обмена (рис. 4).

Для выяснения причин данного явления необходимо дополнительное исследование.

ЛИТЕРАТУРА

1. Киселев Б. П., Балашов В. Л. К разделению литий-кальций и литий-магний при обмене в системе амальгама-водный раствор. — В сб.: Радиохимические методы определения микроэлементов. М. — Л., «Наука», 1965, с. 141—143. — 2. Ко-

зин Л. Ф. Амальгамная металлургия. Киев, «Техника», 1970. — 3. Князев Д. А., Клиницкий Г. Д., Доброневская З. П., Демин С. В. Измерение констант скорости и равновесия реакций элементного обмена в амальгамно-диметилформамид-

ных системах. — Изв. ТСХА, 1977, вып. 4, с. 206—212. — 4. Козловский М. Т. О скорости процесса цементации. — Вестн. АН КазССР, 1954, № 4, с. 103—109. — 5. Козловский М. Т. Некоторые вопросы амальгамной металлургии — цементация металлов амальгамами. — Труды 4-го совещания по электрохимии. М., Изд-во АН СССР, 1959, с. 704—710. — 6. Митчел Дж., Смит Д. Аквометрия. М., ИЛ,

1952. — 7. Шарло Г. Методы аналитической химии. Т. 2. М., «Химия», 1969. — 8. Хлыстова К. Б. Изучение некоторых термодинамических и электрохимических свойств простых и сложных амальгам щелочных и щелочноземельных металлов. Автореф. канд. дис. Ярославль, 1972. — 9. Электрохимия металлов в неводных растворах. Под ред. Колотыркина Я. М. М., «Мир», 1974.

Статья поступила 2 февраля 1979 г.

SUMMARY

The element magnesium — calcium exchange between the amalgam a and dimethylformamide solution with water content not higher that $6 \cdot 10^{-3}$ mol/l is discussed in the paper. It is shown that with the transition from amalgam of alkali-earth element — water solution of its salt system to the system to the system of amalgam of alkali-earth element — dimethylformamide solution with minimum water content, the value of the standard electrochemical potential of magnesium amalgam becomes more negative than that of calcium amalgam. With temperature increase from 20 to 70°, the value of separation coefficient falls from 12.3 to 2.28, while the density of element exchange current increases from 0.817 up to 9.806 A/m².