

Ж.Н. Кулбаева, Л.К. Кудреева, Ж. Супиева, Б.А. Серикбаев
 әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті, Қазақстан, Алматы қ.
 E-mail: zhansaya-k@mail.ru

Шунгит электродында қышқылды электролиттерде перренат-иондардың электрохимиялық күйі

Аммоний перренатының электрохимиялық күйі азот қышқылды ертіндіде көксу шунгиті электродында зерттелінді. Вольтамперлік қисықтар бойынша шекті тоғы бар толқын потенциалы анықталды. Процестің тоғы перренат иондарының концентрациясына байланысты сызықты түрде өзгеретіні көрсетілді. Азот қышқылды ертінділерде перренат-иондардың электрохимиялық тотықсыздану нәтижесінде ReO_2 және Re түзілетіні анықталды. Анодты және катодты процестердегі ең баяу саты реакцияласушы бетке заттың тасымалдануы болатыны көрсетілді.

Кілттік сөздер: аммоний перренаты, вольтамперометрия, қышқыл ертінді, электрохимиялық тотықсыздану.

Рений ертінділерде әртүрлі тотығу дәрежесі түрінде кездеседі: Re (VII)-ден Re (-I)-ге дейін. Металдық ренийді концентрлі азот қышқылында еріткеннен кейін ол ертіндіде перренат-ион (ReO_4^-) түрінде болады.

Вольтамперлік қисықтар түсіру әдісімен 0,04 М HNO_3 қышқылды фон ертінділерінде перренат-иондарының электрохимиялық тотықсыздануы зерттелінді.

Шунгит электродында перренат-ионының электрохимиялық тотықсыздануы кезінде төмендегідей вольтамперлік қисық түсірілді (1-сурет). Потенциал беру жылдамдығының артуымен токтың өсуін байқауға болады. Оның себебі, жоғары потенциал беру жылдамдығында қабыршақ түзіліп үлгермейді. Катодтық облыста шың байқалмайды, бірақ анодтық облыста +0,4 В потенциалда токтың максимумға жеткенін көруге болады. Бұл рений немесе ренийдің төмен валентті оксидінің тотығуымен байланыстыруға болады.

Перренат-иондардың электрототықсыздануының тоғы процеске жұмсалған электр мөлшеріне тәуелді.

[1, 133 бет] әдебиетке негіздей отырып, қайтымды өтетін процесті келесі теңдеумен өрнектеуге болады:

$$I = 3,67 \cdot 10^5 \cdot z^{3/2} \cdot (D \cdot W)^{1/2} \cdot C_0,$$

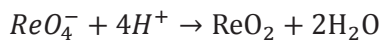
мұндағы, I - ток шыңы, А; W - потенциал берілу жылдамдығы, 0,045 В/с; D - перренат-иондардың диффузиялану коэффициенті $8,1 \cdot 10^{-5}$ см²/с; z - катодтық процестегі электрондар саны; C_0 - ертіндідегі перренат - иондардың концентрациясы, моль/дм³.

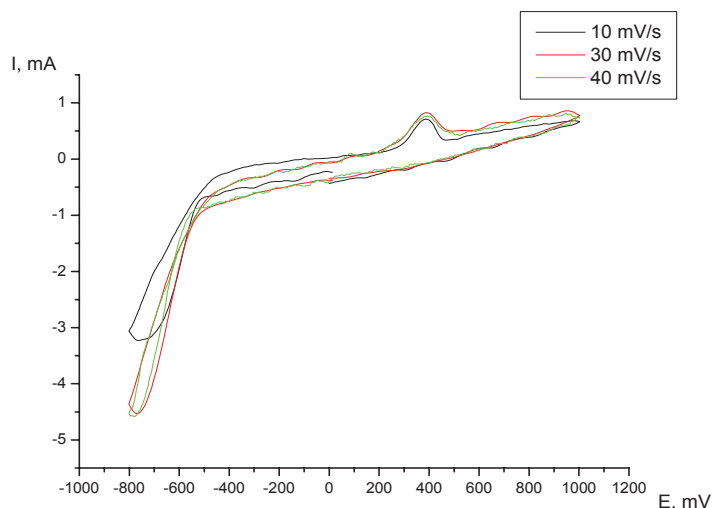
Бұл теңдеу катодты процеске қатысатын электрондардың жалпы санын анықтауға мүмкіндік береді. Түсірілген қисықтар арқылы көлбеудің тангенсін табуға болады. Ол 416-ға тең болады. Сонда теңдеуді келесі күйге түрлендіруге болады [1]:

$$\frac{dI}{dC_0} = \text{tg}Q - 3,67 \cdot 10^5 \cdot z^{3/2} \cdot (8,1 \cdot 10^{-5})^{1/2} \cdot (4,5 \cdot 10^2)^{1/2}$$

Онда, катодты процеске қатысатын жалпы электрондар саны: $z=3$.

Сонымен, жоғарыда айтылғандарды ескере отырып, қышқыл ортада перренат-иондардың электрототықсыздануынан ReO_2 түзілуінің электрохимиялық реакциясы екенін тұжырымдауға болады:





Сурет 1 – Фон 0,04 М HNO_3 1 мг/л перренат ионының концентрациясында әртүрлі потенциал беру жылдамдығында шунгит электродында түсірілген қисықтар

Шунгит электродының бетінде тұнған катодтық процестің өнімдеріне анодтық еру процесін жүргізгенде анодтық вольтамперлік қисықтарда анық байқалатын тоқтың максимумын көруге болады. 0,04 М азот қышқылы ерітіндісіндегі шунгит электродында түсірілген электрхимиялық тотығу процесінің вольтамперлік қисықтары түсірілген. Мұнда қисықтардың өзіне тән формасы бар, олардың шамалары, потенциал беру жылдамдығына және ерітіндідегі перренат-иондарының концентрациясына байланысты болады.

Тұнбаның электрототығуы кезінде анодты вольтамперлік қисықтарда екі анодты шыңның потенциалдарын: $E_{\text{па1}} = +0.1$ В және $E_{\text{па2}} = +0.35$ В құрайды. Сонымен қатар, 0,04 М HNO_3 фонда, 45 мВ/с потенциал берілу жылдамдығында, 0,5 мг/мл аммоний перренат ерітіндісінде, рений диоксиді тұнбасының электрототығуындағы бірінші анодтық пиктің электролиз потенциалына тәуелділігі қисығы алынды.

Ол қисықта 0,04 М HNO_3 фонында, 45 мВ/с потенциал берілу жылдамдығында, 0,5 мг/мл аммоний перренат ерітіндісінде, рений диоксиді тұнбасының электрототығуындағы бірінші анодтық шыңның электролиз потенциалына тәуелділігі көрсетілген. Рений тұнбасының электрхимиялық тотығуының анодты шың тоғының электролиз потенциалына тәуелділігінің сипаты күрделіленіп, $E=0,4$ В дейінгі қисықтың бірінші бөлігі катодты процеске тән шектік тоғы бар толқын тәрізді болады. Кейін тоқтың өсуі байқалып, максимумы бар қисық пайда болады.

Перренат-иондардың аз концентрациясында бір шың пайда болады, оның тоғы ерітіндідегі перренат-ион концентрациясымен сызықты түрде өзгереді. Одан кейін екінші шың пайда болып, оның градуирленген тәуелділігінде шектеулі ток болады. Екінші шыңның перренат-ион концентрациясына тәуелділігі өте әлсіз. Градуирленген түзу шектік токпен аяқталып, мұндай жағдай адсорбциялық процестерге тән болады.

Ерітіндіде бір ғана деполяризатор қатысында, анодтық тотығу процесінде екі шыңның болуын бірнеше себептерге байланысты: заттардың тотығу сатысы өтеді [2]; тұнба элементінде беттік электрхимиялық айналулар нәтижесінде еритін және аз еритін (пассивтік қабыршақтар) өнімдердің түзілуінен [3]; микро- және макро фазаның түзілуімен тұнба қабатының электрхимиялық еруімен [3,4] түсіндіруге болады. Адсорбциялық шың ерітіндідегі иондар концентрациясына шамалы ғана тәуелді болады. Микро- және макрофазалар үшін концентрациялық тәуелділіктер әртүрлі болады.

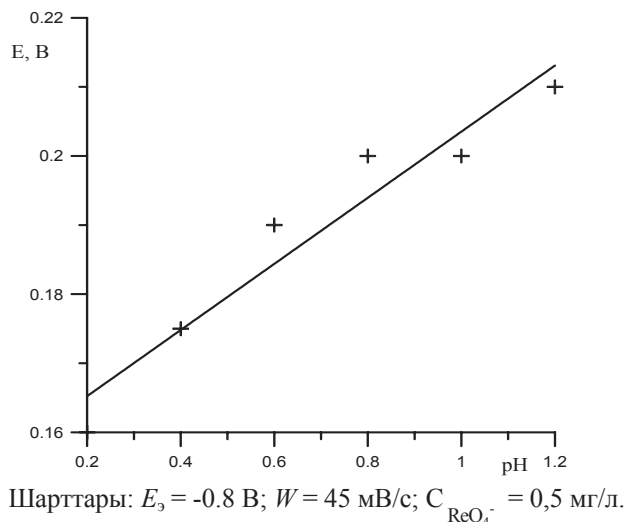
Сонымен, жоғарыда қарастырылған тәжірибелер нәтижелері бойынша шунгит электродының бетінде перренат-ионның электрхимиялық тотықсыздануы тұнбаның екі түрінің: рений диоксидінің фазалық және шунгит электродында адсорбцияланған рений диоксидінің түзілуімен жүреді. Бұл екі форманың электрототығуы вольтамперлік қисықта екі шыңның пайда болуына әкеледі.

Анодты шың тоғының электрототығуына кеткен электр мөлшері тәуелділігінің көлбеуінің тангенсының өзгеруі зерттелген. Бұл бірінші анодты шың аймағында электродты процесс диффузиямен шектелетінін көрсетеді.

Қайтымсыздық критерііне катодты және анодты процестер потенциалдарының арасындағы шамалы айырмашылығының сәйкес келмеуі электродты процесс кинетикасына тұнбаның

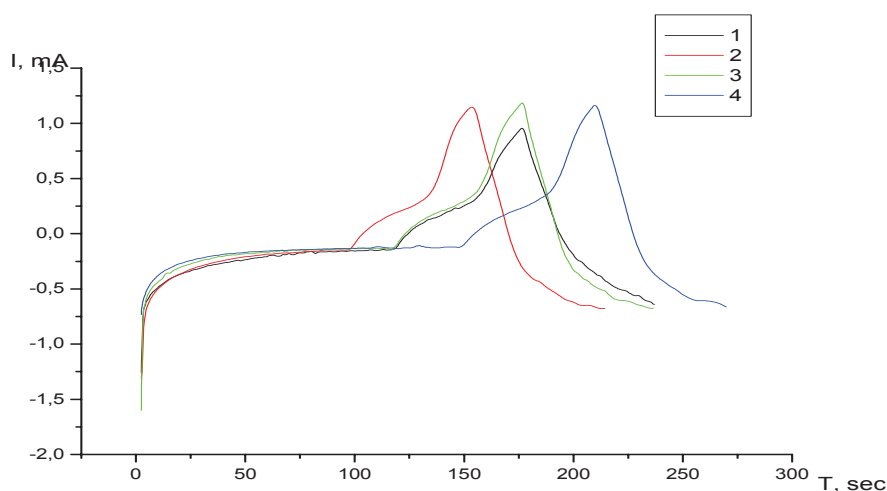
электркристаллизациясының және бөлінген сутегі перренат-ионымен химиялық тотықсыздану сатысының әсер етуіне байланысты болады.

Шунгит электрод бетінің рений тұнбасының электртотығуының аналитикалық сигналына рН-тың әсері зерттелген. 2-суретте көрініп тұрғандай, электролит рН-ы өскен кезде рений диоксидінің электртотығу потенциалының шыңы оң потенциалдар аймағына ығысатынын байқауға болады. Мұны тұнбаның электртотығу процесінде құрамында рений бар ерітіндіде судың ыдырауынан, біршама мөлшерде сутегі иондарының түзілуімен түсіндіруге болады [5].



Сурет 2 – Ерітінді рН-ң анодтық шың потенциалының өзгерісіне тәуелділігі.

3 суретте токтың уақытқа қатысты қисықтары көрсетілген. Уақыт мәндері 100 секунд, 120 және 150 секунд аралығында зерттелді. Бұл тәжірибелер шунгиттің фон - $0,04$ М HNO_3 + 1 мг/л NH_4ReO_4 , $E = -400$ мВ – та түсірілген циклдік вольтамперограмма қисықтары негізінде алынды. Суреттегі қисықта көрініп тұрғандай, уақыттың өтуімен токтың максимал мәні де артатын заңдылық байқалады. Осындай заңдылықтың қалыптасу себебі, шунгиттің күшті адсорбциялық қасиеті болуынан фондағы перренат-ионы адсорбцияланатындығы, перренат-ионы біткенге дейін уақыт қаншалықты ұзақ ұсталса, соншалықты перренат-ионы адсорбцияланып, потенциал жіберілген аймақта токтың максимал мәнін беретіндігі көрсетілді. Перренат-ионы мөлшеріне байланысты бұл тәуелділік шекті аймақта болмақ, ары қарай қанша уақыт ұсталса да токтың максимал мәні өзгермей қалады.



1-0,04 М фон, 2-1 мг/л перренат-ионы 100 секунд, 3-1 мг/л перренат-ионы 120 секунд, 4-1 мг/л перренат-ионы 150 секунд

Сурет 3 – Шунгит электродында ток пен уақыт арасындағы тәуелділік қисығы

Сонымен, азот қышқылды ерітінділерде перренат-иондардың электрхимиялық тотықсыздану нәтижесінде ReO_2 және Re түзілетіні анықталды. Анодты және катодты процестердегі ең баяу саты реакцияға түсуші бетке заттың тасымалдануы болып табылады.

Әдебиеттер

- 1 Галюс З. Теоритическое основы электрохимического анализа. – М.: Мир, 1974. – 552 с.
- 2 Каменев А.И., Лунев М.И., Костромина Е.И., Агасян П.К. Определение теллура методом инверсионной вольтамперометрии с графитовым электродом // Журн. аналит. химии. – 1981. – Т.36, № 2. – С. 491.
- 3 Новосельский И.М., Менглишиева Н.Р. Метод вольтамперометрии в исследовании многостадийного процесса пассивации металлов. Анализ пиков вольтамперограмм // Электрохимия. – 1981. – Т.17, № 11. – С. 1621-1627.
- 4 Пнев В.В., Московских Л.А., Захаров М.С. О двойных анодных полярографических пиков кадмия на графитовых электродах // Журн. аналит. химии. – 1974. – Т. 29, № 1. – С. 150-152.
- 5 Гольц Л.Г. Вольтамперометрическое определение рения в минеральном и техногенном сырье: автореф. ... канд. хим. наук.: 02.00.02. – Томск, 2006. – 20 с.

Ж.Н. Кулбаева, Л.К. Кудреева, Ж. Супиева, Б.А. Серикбаев

Электрохимическое поведение перренат-ионов на шунгитовом электроде в кислом электролите

Исследовано электрохимическое поведение перренатов аммония в азотнокислых растворах с использованием коксуиского шунгитового электрода. Вольтамперная кривая характеризуется наличием предельного тока. При этом установлено что, ток изменяется линейно в зависимости от концентрации перренат-ионов в растворе.

Ключевые слова: перренат аммония, вольтамперометрия, кислый раствор, электрохимическое восстановление.

Zh.N. Kulbayeva, L.K. Kudreeva, Zh. Supieva, B.A. Serikbayev

Electrochemical behaviour of perrhenate-ions in acidic electrolyte use on shungite electrode

Electrochemical behavior of ammonium perrhenate in nitric acid solutions using electrode made of shungite originated from Koksui deposit was studied. A potential limiting current was appeared on the current-voltage curve. Current of the process changes linearly in depending on concentration of perrhenate-ions in a solution.

Keywords: ammonium perrhenate, voltammetry, acidic solution, electrochemical reduction.

УДК 544.77

¹К.Б. Коржынбаева, ²И. Декани, ¹К.Б. Мусабеков, ¹С.М. Тажибаева, ¹Д.К. Болатова

¹Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы

²Сегедский университет, Венгрия, г. Сегед

E-mail: kuralay987@gmail.com

Структура магнитных нанокмполитов глинистых минералов

Методом синтеза магнетита в присутствии минерала получены магнитные композиты каолинита и монтмориллонита. В отличие от каолинита в случае монтмориллонита установлено более равномерное распределение частиц магнетита в структуре минерала, что объяснено внедрением частиц магнетита в межпакетное пространство монтмориллонита.

Ключевые слова: магнетит, каолинит, монтмориллонит, магнитный композит.

Введение

Глинистые минералы являются одним из важных видов химического сырья, которые широко распространены в природе. Они также легко поддаются модифицированию различными способами. В результате такой модификации можно улучшить их адсорбционные, ионообменные и каталитические свойства. На сегодняшний день большой интерес представляют глинистые минералы,