

С.В. Ковалева, Н.В. Чикина, Н.А. Храмцова

ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ S-МЕТАЛЛОВ И ПСЕВДОМЕТАЛЛОВ  
НА АМАЛЬГАМНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

Томский государственный педагогический университет

Ртутные и амальгамные электроды в течение двух веков используются в практике теоретической и прикладной электрохимии [1–7]. Эти электроды в настоящее время широко применяются в технологии получения особо чистых металлов [4], гидроксидов натрия и калия [5] на хлорных заводах, гидроксидов натрия и калия высокой чистоты [8, 9] для полупроводниковой техники, разделения изотопов лития [4, 10], изотопов радиоактивных элементов, в том числе радия и бария [4, 11].

В связи с тем, что амальгамные электрохимические технологии сохраняются в мировой практике и в XXI в. [5], исследования в области электрохимии амальгам являются актуальными.

Технология производства хлора и каустика ртутным методом существует в течение столетия [5]. Несмотря на то, что это производство является крайне опасным с точки зрения экологии, так как влечет за собой загрязнение биосферы ртутью [12], потребность многих отраслей современной промышленности в гидроксиде натрия предопределяет его существование и развитие.

Одним из нежелательных явлений при реализации указанной технологии является загрязнение растворов гидроксида натрия и водорода ртутью в процессе разложения амальгамы натрия [5].

Заблуждения в понимании механизма этого процесса [7] не позволяли его совершенствовать. Исследование особенности кинетики разложения амальгам щелочных и щелочноземельных металлов в водных растворах [5, 13–15] позволило рассматривать электрохимические реакции на амальгамных электродах с нетрадиционных позиций [16–18], в отличие от представлений, развитых в [2, 7].

Одной из причин нетрадиционного подхода к этому процессу являлся факт содержания водорода в амальгамах натрия и бария, получаемых при электролизе с ртутным катодом. Детальное исследование процессов образования и окисления амальгам s-металлов, начатое в работах [15–18], позволило обнаружить эффекты, связанные с процессами образования водородсодержащих амальгам s-металлов.

Считаем необходимым отметить, что впервые на возможность образования амальгам, содержа-

щих гидриды s-металлов, было указано Я. Гейровским [19]. В [20] сообщается о вероятности протекания подобного процесса при электролизе растворов хлорида натрия с ртутным катодом.

Исследования, проведенные нами с применением современной электрохимической техники (импульсный потенциостат ПИ – 50-1), позволили установить, что при электролизе водных растворов солей и гидроксидов s-металлов и псевдометаллов (аммоний) с ртутным катодом, наряду с образованием амальгам металлов, образуются и амальгамы гидридов s-металлов и амальгамы гидридов псевдометаллов.

Возможность образования амальгам гидридов s-металлов вытекает из значений стандартных потенциалов систем  $M^+/MH_n$  [20]. На диаграммах E-pH [20] приведены линии, отвечающие равновесным потенциалам реакций:



которые дополнены нами линиями потенциалов соответствующих амальгам (рис. 1). Из диаграмм E-pH, приведенных на рис. 1, следует, что для всех s-металлов первой и второй групп Периодической системы возможно образование амальгам их гидридов при электролизе нейтральных и щелочных водных растворов, так как во всех случаях потенциал амальгам самих металлов в области pH 7–14 отрицательнее потенциалов образования соответствующих гидридов. Сказанное позволяет также сделать вывод о том, что при контакте амальгам s-металлов с растворами их солей или гидроксидов должны протекать процессы образования амальгам гидридов s-металлов.

Гидриды s-металлов являются очень реакционно-способными веществами и энергично взаимодействуют с водой с выделением водорода, но, как и в случае образования амальгам s-металлов, в ртутной фазе происходит их стабилизация за счет образования ионно-сольватационных комплексов типа  $Na^+[NHg_n]$  и катодной защите электрода.

На диаграмме E-pH для аммония приведены линии потенциалов для его амальгамы и амальгамы гидрида аммония, который не может быть получен в водных растворах, но стабилен в ртутной фазе.

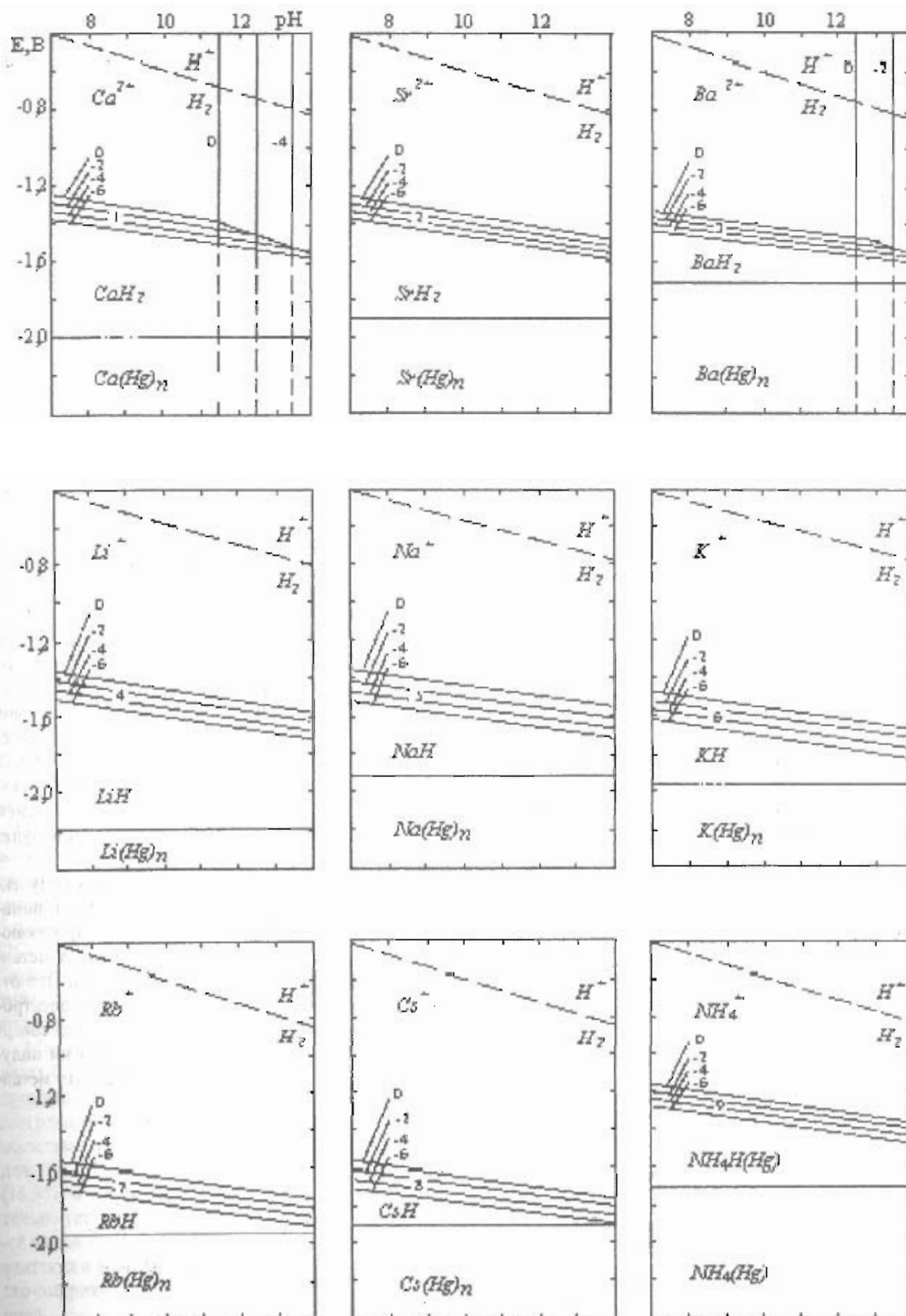


Рис. 1. Диаграммы E-pH для s-металлов и аммония и их амальгам

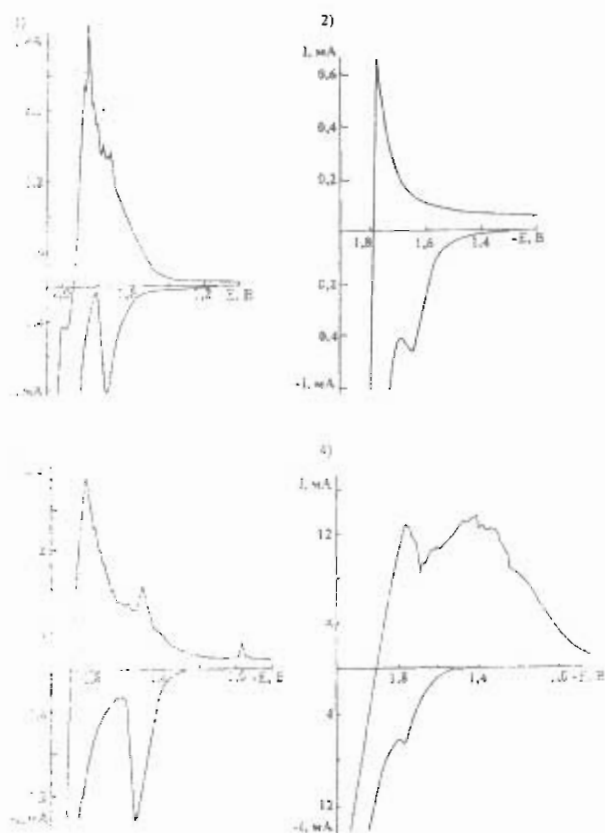


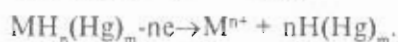
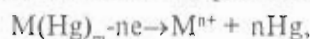
Рис. 2. Циклические вольтамперные кривые ртутного электрода в: 1) 1М LiOH, 2) 7М NaOH, 3) 4М NH<sub>4</sub>Cl, 4) 0,1М BaCl<sub>2</sub>

На рис. 2 в качестве примеров приведены фрагменты циклических вольтамперных кривых, снятых на ртутном электроде с площадью 1 см<sup>2</sup> в перемешиваемых растворах солей и гидроксидов при 20 °С с использованием импульсного потенциостата ПИ – 50-1. Скорость развертки потенциала и потенциал конца катодной поляризации, от которых зависит содержание металлов и их гидридов в амальгаме и, как следствие, форма поляризационных кривых, подбирались таким образом, чтобы на них хорошо прописывались эффекты, связанные с образованием и окислением всех компонентов амальгамы. Из рис. 2 видно, что для лития, натрия, бария и аммония ход поляризационных кривых однотипен. На катодной ветви поляризационных кривых току разряда s-металла (аммония) с образованием амальгамы предшествует подъем или четко

Таблица  
Равновесные потенциалы, потенциалы пиков образования и окисления амальгам гидридов s-металлов и аммония в 1М растворах

Ион	Электролит	-E <sub>p</sub> , В	-E <sub>k</sub> , В	-E <sub>a</sub> , в
Li <sup>+</sup>	LiOH	1,775	1,80 – 1,86	1,87 – 1,77
Na <sup>+</sup>	NaOH	1,776	1,70 – 1,76	1,76 – 1,66
K <sup>+</sup>	KOH	1,884	1,62 – 1,68	1,73 – 1,63
Ba <sup>2+</sup>	BaCl <sub>2</sub>	1,694	1,64 – 1,70	1,60 – 1,54
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> Cl	-	1,36 – 1,46	1,40 – 1,50

выраженный пик тока, отвечающий протеканию реакций (1) и (2) (второй пик). На анодном участке циклической вольтамперной кривой имеются пики тока, соответствующие окислению амальгам s-металла или псевдометалла и окислению амальгам их гидридов по реакциям:



Потенциалы этих процессов (n = 10–20) приведены в таблице, в которой просматривается аналогия в поведении на амальгамных электродах как s-металлов, так и псевдометалла-аммония. Осцилляции тока на анодных поляризационных кривых объясняются процессами, сопровождающими реакции окисления амальгам гидридов металлов в объеме ртутной фазы [21]. Детальное рассмотрение механизма электродных процессов на амальгамах гидридов s-металлов дано в [21], где эти амальгамы рассматриваются как диссипативные электрохимические системы.

Рассмотрение особенностей поведения электрохимических амальгамных систем с участием различных s-металлов и псевдометаллов будет сделано в последующих работах.

В заключение следует отметить, что полученные результаты позволяют приблизиться к пониманию реальной картины процессов, протекающих при разложении амальгам щелочных металлов (Li, Na, K, Rb) в водных растворах. Это открывает путь к управлению процессами электролиза и обмена на амальгамных электродах, совершенствованию и экологизации технологий получения гидроксидов, разделения щелочных металлов и разделения изотопов лития.

## Литература

1. Гейровский Я., Кута Я. Основы полярографии. М.: Мир, 1964. 559 с.
2. Фрумкин А.Н. Избранные труды: Перенапряжение водорода. М.: Наука, 1988. С. 87, 192.
3. Кобозев Н.И. Избранные труды. М.: МГУ, 1978. Т. 2. С. 282–332.
4. Козловский М.Т., Зебрева А.И., Гладышев В.П. Амальгамы и их применение. Алма-Ата.: Наука, 1971. 392 с.
5. Волков Г.И. Электролиз с ртутным катодом. М.: Химия, 1979. 190 с.
6. Смирнов В.А. Восстановление амальгамами. Л.: Химия, 1970. С. 227.
7. Коршунов В.Н. Амальгамные системы. М.: МГУ, 1990. 200 с.
8. Чвирук В.П. // Тез. докл. VI Всесоюз. конф. по электрохимии. М., 1982. Т. 2. С. 332.
9. Чвирук В.П., Конева Н.В. // Хим. промышленность. 1976. № 6. С. 441–443.
10. Ягольницер М.А., Соколов В.М., Рябцев А.Д. и др. // Химия в интересах устойчивого развития. 1995. Т. 3. № 1–2. С. 23–25.

11. Константинов Б.П., Киселев Б.П., Скребцов Г.П. // Радиохимия. 1960. Т. 2. Вып. 1. С. 44-49.
12. Гладышев В.П., Ковалева С.В. // Экология и жизнь. Межд. сб. статей. Новгород, 1997. Вып. 2. С. 59-68.
13. Ротинян А.Л., Заболоцкий В.М. // Электрохимия. 1971. Т. 7. Вып. 9. С. 1351-1352.
14. Гладышев В.П. // Сб.: Электрохимические процессы на амальгамных и твердых электродах. Тр. ин-та хим. наук АН КазССР, 1972. Вып. 33. С. 70.
15. Волков Г.И., Евсеева Н.Ф., Гладышев В.П. // Теория и практика амальгамных процессов. Амальгамы - 78. Алма-Ата.: КазГУ, 1978. С. 60.
16. Gladyshev V.P., Kovalyova S.V., Mekhova S.A. // J. Heyrovsky Centennial Congress on Polarography. Prague. 1990. Th - 136.
17. Ковалева С.В., Денисенко О.В., Мамонова Е.В. и др. // Теория и практика электрохимических процессов и экологические аспекты их использования. Тез. докл. Барнаул. 1990. С. 259.
18. Ковалева С.В., Гладышев В.П. // Ж. общей химии. 1996. Т. 66. № 11. С. 1761-1764.
19. Heyrovsky J. // Trans. Faraday Soc. 1924. V. 19. P. 785-789.
20. Pourbaix M. // Atlas d'équilibres électrochimiques. Paris: Gauthier-Villars, 1963. 564 с.
21. Ковалева С.В. // Вестник ТГПУ. 1998. Вып. 2. С. 70-81.

УДК 594 (5-19)

В.Н. Долгин

## БИОГЕОГРАФИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРЕСНОВОДНОЙ МАЛАКОФАУНЫ СУБАРКТИКИ И АРКТИКИ СИБИРИ

Томский Государственный педагогический университет

Территория Субарктики и Арктики Сибири по зоогеографическому районированию [1, 2] относится к среднесибирской и северо-восточной надпровинциям Сибирской подобласти Палеарктики. Нижнеобская (НОБ), нижеенисейская (НЕН) и ленская (ЛЕН) провинции входят в среднесибирскую надпровинцию, а яно-колымская (ЯК) – в северо-восточную. Малакофауна этого региона представлена 145 видами моллюсков, составляющими 13 зоогеографических групп: европейско-западносибирскую (ЕЗС) – 31 вид; европейско-сибирскую (ЕС) – 28 видов; сибирскую (Сиб.) – 14 видов; среднесибирскую (СС) – 12 видов; восточно-среднесибирскую (ВСС) – 12 видов; восточносибирскую (ВС) – 13 видов; европейско-среднесибирскую (ЕСС) – 10 видов; западносибирскую (ЗС) – 5 видов; западно-среднесибирскую (ЗСС) – 7 видов; евразийскую (ЕА) – 5 видов; сибирско-американскую (САМ) – 5 видов; палеарктическую (П) – 2 вида и голарктическую (Г) – 1 вид (табл.).

Малакофауна нижнеобской провинции, в пределах Субарктики и Арктики Западной Сибири, представлена 83 видами, входящих в состав 9 зоогеографических групп. По количеству видов преобладают европейско-западносибирская – 30 видов (36,1%), европейско-сибирская – 14 видов (16,9%) и сибирская – 11 видов (13,3%) и значительно уступают им европейско-среднесибирская – 8 видов (9,6%), западносреднесибирская, евразийская и западносибирская – по 5 видов, сибирско-американская – 2 вида и палеарктическая – 2 вида.

Своеобразие состава малакофауны нижнеобской провинции определено ее тесным пограничным положением с европейской зоной и осо-

быми физико-географическими и климатическими условиями, больше сходными с восточно-европейскими, чем остальной части Сибири. Формирование малакофауны нижнеобской провинции проходило под преимущественным влиянием европейского зоогеографического центра. В нижнеобской провинции отмечено 59 видов моллюсков европейской принадлежности (77,6% от всех европейцев севера Сибири), из которых 30 видов (50,8%) ограничиваются пределами Субарктики и Арктики Западной Сибири, а 29 видов (49,1%) распространяются далее на восток. С востока в нижнеобскую провинцию доходит поток моллюсков восточносибирской и сибирской принадлежности в составе 14 видов (20,6%), небольшая часть из которых распространяется в бассейн Печоры.

Меридиональное распределение моллюсков в нижнеобской провинции значительно отличается от большинства провинций Сибири. В нижней части бассейна Оби до Полярного круга обитает 79 видов, из которых в Зайлярье распространяется 39 видов (49,4%). Обеднение малакофауны Арктической зоны происходит за счет резкого уменьшения (на 61,5%) европейских элементов и преимущественно европейско-западносибирских видов.

В Субарктической зоне Западной Сибири доминирует европейско-западносибирская группа моллюсков, представленная 30 видами (38%) и несколько меньшую роль играют европейско-сибирская – 14 видами (17,7%) и сибирская – 10 видами (12,6%). В Арктической зоне преобладают европейско-сибирская группа моллюсков, представленная 13 видами (30,2%) и сибирские элементы малакофауны в составе 8 видов (18,6%).