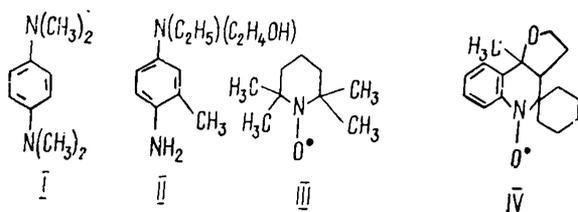


ВЛИЯНИЕ ИОНОВ 3d-МЕТАЛЛОВ НА ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НЕКОТОРЫХ АМИНОВ И РАДИКАЛОВ

Ю. А. Малетин, В. Н. Стацюк, Н. Г. Стрижакова

Ранее установлено [1, 2], что присутствие ионов переходных металлов может вызвать протекание окислительно-восстановительных реакций между органическими аминами и свободными радикалами. Введение ионов металлов, по-видимому, соответствующим образом изменяет окислительно-восстановительные потенциалы реагирующих частиц. Для проверки этого предположения в настоящей работе изучено влияние добавок перхлоратов двухвалентных Mn, Co, Ni, Zn на полярографические характеристики некоторых фенилендиаминов (I, II) и азотокисных радикалов (III, IV).



Полярографические измерения проводили на фоне 0,1 М NaClO₄ в ацетонитриле с помощью полярографа ПУ-1 с ртутным капающим электродом. Электродом сравнения служил выносной водный хлорсеребряный электрод.

Найдено, что фенилендиамины окисляются при $E_{1/2} = +115$ (I) и $+140$ мВ (II). Критерий Томеша β для обеих волн равен 60 ± 5 мВ и соответствует обратимому одноэлектронному окислению этих аминов до катион-радикалов [3, с. 255]. Азотокисные радикалы восстанавливаются при $E_{1/2} = -995$ (III) и -800 мВ (IV). Значения β составляют соответственно 85 и 75 мВ. По аналогии с данными [4] для подобных радикалов эти волны можно отнести к одноэлектронному квазиобратимому восстановлению радикалов III и IV до анионов. Для перхлоратов 3d-металлов наблюдали обратимые волны, относящиеся к хорошо изученному [3, с. 404] восстановлению ионов M^{2+} до M^0 .

Полярограммы систем, содержащих эквимольные количества перхлората цинка и аминов I и II, содержат по три волны. Одна из них по положению и наклону совпадает с волной восстановления перхлората цинка ($E_{1/2} = -630$ мВ, $\beta = 30$ мВ) и может быть отнесена к восстановлению свободных ионов цинка. Какие-либо волны при потенциалах окисления свободных аминов отсутствуют, но появляются волны при $E_{1/2} = +415$ (I) и $+490$ мВ (II), которые можно отнести к одноэлектронному окислению аминов в комплексах типа $[Zn(Am)_n]^{2+}$, где $n \geq 1$. Третья волна появляется при $E_{1/2} = -1370$ (I) и -1570 мВ (II) и обусловлена, по-видимому, восстановлением амина в комплексе с цинком.

Полярограммы систем, содержащих эквимольные количества ионов цинка и радикалов III и IV, содержат по одной пологой волне в области $-200 \div -500$ (III) или $+100 \div -100$ мВ (IV). При добавлении избытка ионов цинка каждая из этих волн разделяется на две. Одна из них по форме и положению почти совпадает с волной восстановления свободных ионов цинка, а вторая по форме напоминает волну восстановления соответствующего радикала, но расположена в значительно более положительной области: $E_{1/2} = -195$ (III) и $+65$ мВ (IV). Вероятно, эти, вторые, волны следует отнести к одноэлектронному восстановлению радикалов III и IV до анионов в комплексах с цинком.

Таким образом, при добавлении ионов цинка сдвигаются на 300—350 мВ в положительную сторону потенциалы окисления аминов I и II и на 800—860 мВ — потенциалы восстановления радикалов III и IV. Поэтому найденную ранее реакцию переноса электрона с амина I на радикал III [2], вызываемую добавлением ионов цинка, можно объяснить значительно большим сдвигом в положительную область потенциала восстановления радикала ($\Delta E_{1/2}$) по сравнению с потенциалом окисления амина.

Влияние природы иона металла на величину $\Delta E_{1/2}$ можно проиллюстрировать с помощью следующего ряда, полученного для систем $M(\text{ClO}_4)_2$: IV = 5 : 1:

M^{2+}	Zn^{2+}	Co^{2+}	Mn^{2+}	Ni^{2+}
$\Delta E_{1/2}$, мВ	865	630	625	420

1. Малетин Ю. А., Стрижакова Н. Г., Шека И. А. Влияние ионов металлов на процессы переноса электронов между органическими радикалами.— Докл. АН СССР, 1979, 248, с. 651—654.
2. Малетин Ю. А., Стрижакова Н. Г., Шека И. А. Влияние ионов цинка на процесс одноплетропного переноса. Возможный механизм синергического действия антиоксидантов.— Журн. общ. химии, 1980, 50, с. 702—703.
3. Манн Ч., Барнес К. Электрохимические реакции в неводных системах.— М.: Химия, 1974.—479 с.
4. Serve D. Oxidation anodique de quelques N-aryhydroxylamines et proprietes electrochimiques des radicaux nitroxydes en milieu acetonitrile.— Electrochim. acta, 1975, 20, N 8, p. 469—477.

Институт общей и неорганической химии
АН УССР, Киев

Поступила 06.07.82

УДК 541.135

АНОДНАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ ГРАФИТА В ХЛОРАЛЮМИНАТНОМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ РАСПЛАВЕ

Ю. К. Делимарский, В. Ф. Макогон, Г. И. Дыбкова

В отличие от существующего криолитглиноземного способа получения алюминия разрабатываемый в настоящее время хлоридный способ предполагает использование нерасходуемых анодов с выделением на них хлора [1]. Как показывает практика, в хлоридном расплаве, содержащем хлористый алюминий, при температуре 700°—800° графитовые материалы при их анодной поляризации разрушаются.

При контакте графита с алюминийсодержащим расплавом его разрушению способствует образование поверхностных соединений как продуктов внедрения щелочных металлов [2]. Хлорид алюминия, растворенный в расплавленном хлориде щелочных металлов, не взаимодействует с графитом при температуре выше 500°. При неизотермичности электролизной системы в зонах с пониженной температурой конструкционные элементы, выполненные из графита, вступают во взаимодействие с парами AlCl_3 [3]. Свободный хлор катализирует взаимодействие графита с хлоридом, хлорируя входящие примеси [4]. Анодная поляризация графита способствует его разрушению вследствие выделения на нем хлора и возможного разряда кислородсодержащих соединений алюминия.

Цель данной работы — выяснить электрохимическую активность оксисоединений алюминия, накапливающихся в электролите в процессе работы электролизера. Нами было показано, что образование оксисоединений алюминия в хлоралюминатном расплаве при 730° подавляет