

АНАЛИЗ ЭКСПРЕСС-МЕТОДОВ РАСЧЕТА СКОРОСТИ ДЕТОНАЦИИ С-Н-Н-О КОНДЕНСИРОВАННЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ шести существующих экспресс-методов показал, что наиболее эффективным для расчетов скорости детонации является метод, предложенный Айзенштадтом для всех ВВ. Методы расчета, предложенные Ву Ксионгом и Камлетом, имеют, примерно, одинаковые погрешности вычислений и наиболее применимы к ВВ, с резко отрицательным и отрицательным кислородным балансом. Метод Кривченко также дает относительно невысокую погрешность для этих же ВВ, но он осложнен тем, что для расчета необходимо знание величины скорости звука в ВВ. Метод Пепекина целесообразно применять для расчета скорости детонации ВВ со строго отрицательным КБ. Самым сложным методом расчета, дающим наибольшую погрешность вычислений для всех ВВ, является экспресс-метод Ротстейна, что делает его наименее эффективным из всех вышеперечисленных методов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Айзенштадт И. Н. // Физика горения и взрыва. 1976. Т.12. №5 С. 758-763.
2. Kamlet M. J., Jacobs S. J. // J. Chem. Phys. 1968. V. 48. P. 23-35.
3. Кривченко А. Л. // Физика горения и взрыва. 1984. Т.20, №3. С. 83-85.
4. Rotstein L. R. // Propellants and Explosives. 1981. V. 6. P. 91-93.
5. Wu Xiong // Journal of Energetic Materials. 1985. V. 3. P. 263-277.
6. Пепекин В. И. Лебедев Ю. А. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 234. №6. С. 1393-1394.
7. Колесников С. А., Уткин А. В. // Горение, взрыв, и ударные волны. 2007. Т. 43. №6. С. 710-716.
8. Кузнецов Н. М., Шведов К. К. // Физика горения и взрыва. 1966. Т.2. №4. С. 85-96.
9. А. Н. Дремин, С. В. Першин и др. // Физика горения и взрыва. 1989. Т. 25. №5. С. 141-144.
10. Акимова Л. Н., Стесик Л. Н. // Физика горения и взрыва. 1994. Т.30. №5. С. 97-99.

ИНВЕРСИОННАЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ БИНАРНОЙ СИСТЕМЫ МЕДЬ-КАДМИЙ

Н.В. Иванова, И.П. Кириенко, В.А. Невоструев, В.М. Пугачев

Методом инверсионной вольтамперометрии исследовано электрохимическое поведение меди и кадмия при совместном присутствии в сернокислом фоновом электролите. Показано, что при совместном электроосаждении меди и кадмия на поверхность графитового и стеклоуглеродного электродов формируются интерметаллические фазы различного состава, что приводит к появлению дополнительных пиков тока на анодных вольтамперных кривых. Исследовано влияние типа подложки, последовательности введения и соотношения концентраций ионов меди и кадмия в растворе на токи дополнительных пиков.

ВВЕДЕНИЕ

Процессы совместного электроосаждения и электрорастворения бинарных металлических систем привлекают внимание исследователей как с позиций фундаментальной электрохимии, так в связи с необходимостью проведения многоэлементного анализа вольтамперометрическими методами. Использование инертных электродов в качестве подложек приводит к значительному изменению параметров электрохимических процессов, по сравнению с процессами, протекающими на металлических электродах [1], поэтому исследование вольтамперометрического поведения бинарных систем в данных условиях является актуальной задачей. В

ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 3 2009

частности, серьезные проблемы возникают при определении кадмия в присутствии меди [2]. В связи с этим, выявление условий образования бинарных осадков и изучение закономерностей взаимного влияния кадмия и меди при их совместном электроосаждении на поверхность инертных электродов представляет несомненный интерес, как для теории инверсионных методов, так и для их практического применения.

Целью данной работы явилось изучение особенностей электрохимического поведения бинарной системы медь - кадмий с использованием графитового (ГЭ) и стеклоуглеродного (СУЭ) электродов методом инверсионной вольтамперометрии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперимент проводили на полярографе ПУ-1 в трехэлектродном режиме. В качестве индикаторных применялись графитовый (ГЭ) и стеклоуглеродный (СУЭ) электроды. В качестве вспомогательного использовали стержневой СУЭ, электродом сравнения служил хлоридсеребряный. Процесс электролиза проводился при потенциале предельного тока диффузии компонентов. В качестве фонового электролита применялся 0,1 М раствор H_2SO_4 .

Электроосаждение бинарных осадков на поверхность электродов проводилось следующим образом: сначала в электролизер вводилась добавка первого компонента, производилось его накопление при заданном потенциале и регистрация серии вольтамперограмм. Затем вводился второй компонент, и после электроосаждения регистрировалась вольтамперная кривая окисления осадка изучаемой бинарной системы. Также исследован вариант одновременного введения ионов меди и кадмия с последующим накоплением и регистрацией анодных вольтамперных кривых.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Совместное электроосаждение меди и кадмия на поверхность электрода, не зависимо от последовательности введения ионов металлов в электрохимическую ячейку, приводит к значительному усложнению вида вольтамперных кривых по сравнению с кривыми электроокисления, полученными для индивидуальных компонентов. В частности, помимо пиков окисления кадмия и меди наблюдается формирование трех дополнительных пиков в области потенциалов на 300 – 500 мВ более положительных, чем фазовый пик кадмия (таблица 1).

Таблица 1

Значения потенциалов пиков на анодных вольтамперных кривых бинарной системы Cu-Cd

Электрод	E(Cd ²⁺), В	E _{доп.пиков} , В			E(Cu ²⁺), В
		I	II	III	
ГЭ	-0,56	-0,32	-0,10	0,05	0,10
СУЭ	-0,60	-0,33	-0,22	-0,12	0,05

Согласно фазовой диаграмме [3], в системе Cu–Cd образуются интерметаллические соединения (и.м.с.) состава Cu₂Cd, Cu₄Cd₃, Cu₅Cd₈, CuCd₃. Метод рентгеновской дифракции показал наличие указанных фаз в элек-

тролитических осадках, однако определить их состав не удалось.

Появление дополнительных пиков на анодных кривых сопровождается резким уменьшением тока пика кадмия. Значительно изменяются характеристики зависимостей тока пика от концентрации ионов кадмия в растворе — появляется значительный по величине отрезок, отсекаемый на оси ординат, хотя линейный характер зависимостей сохраняется. При этом следует отметить, что величина отрезка увеличивается с ростом концентрации предварительно введенных ионов меди. Напротив, присутствие кадмия практически не влияет на параметры пика меди (таблица 2).

Анализируя совокупность экспериментальных данных по взаимному влиянию меди и кадмия, можно заключить, что в процессе совместного электроосаждения металлов происходит формирование бинарных интерметаллических фаз различного состава на поверхности электрода. В процессе анодной развертки потенциала происходит селективное окисление кадмия из интерметаллических фаз, сопровождающееся появлением дополнительных пиков. Этот вывод также подтверждается неизменностью суммарной площади под фазовым пиком кадмия и всеми дополнительными пиками.

Энергии Гиббса образования бинарных соединений медь-кадмий имеют отрицательные значения [4] и по порядку величины соответствуют наблюдаемому изменению потенциала пика кадмия при его окислении из и.м.с. с медью, по сравнению с потенциалом фазового пика кадмия.

Таблица 2

Параметры зависимостей $I = f(c)$ для меди и кадмия при индивидуальном и совместном присутствии

ГЭ	
Медь	$I(Cu) = (4,73 \pm 0,2) \cdot c(Cu^{2+})$
Кадмий	$I(Cd) = (9,78 \pm 0,4) \cdot c(Cd^{2+})$
Cu-Cd	$I(Cu) = (4,72 \pm 0,2) \cdot c(Cu^{2+})$ $I(Cd) = (4,31 \pm 0,2) \cdot c(Cd^{2+}) - (1,9 \pm 0,1)$
СУЭ	
Медь	$I(Cu) = (1,57 \pm 0,04) \cdot c(Cu^{2+})$
Кадмий	$I(Cd) = (1,95 \pm 0,05) \cdot c(Cd^{2+})$
Cu-Cd	$I(Cu) = (1,75 \pm 0,03) \cdot c(Cu^{2+})$ $I(Cd) = (0,68 \pm 0,01) \cdot c(Cd^{2+}) - (1,5 \pm 0,1)$

Следует отметить, что потенциалы дополнительных пиков, а, следовательно, и состав бинарных фаз на поверхности электрода остаются постоянными при варьировании концентраций ионов меди и кадмия. Однако

ИНВЕРСИОННАЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ БИНАРНОЙ СИСТЕМЫ МЕДЬ-КАДМИЙ

соотношения величин дополнительных пиков (количества соответствующих фаз) при этом изменяются, кроме того, обнаружено, что они зависят от типа подложки, последовательности введения и соотношения ионов компонентов в растворе.

Введение ионов меди в раствор, содержащий ионы кадмия (вариант осаждения $Cd \rightarrow Cu$) приводит к формированию на вольтамперных кривых растворения дополнительных пиков в последовательности: сначала самый анодный пик III, затем пики II и I (рисунок 1, кривые 2, 3). Токи пиков увеличиваются с ростом концентрации ионов меди (рисунок 1, кривые 2, 3, 4, 5).

Также следует отметить, что при увеличении исходной концентрации предварительно введенного кадмия ток пика I увеличивается, ток пика II практически не изменяется также как и интервал концентраций меди в котором наблюдается формирование на кривых растворения этого пика, а ток пика III уменьшается.

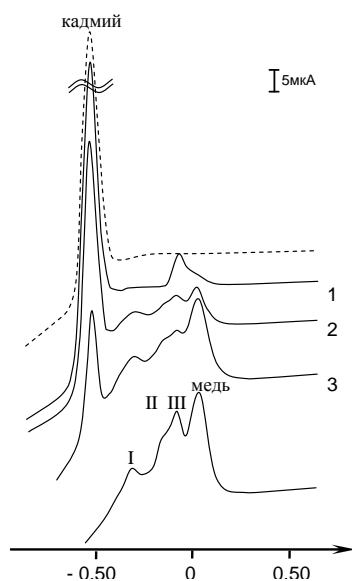


Рисунок 1. Вольтамперная кривая окисления электролитического осадка Cu-Cd (ГЭ); $c(Cu^{2+})$: 1 – $0,7 \cdot 10^{-6}$ М, 2 – $1,5 \cdot 10^{-6}$ М, 3 – $3,4 \cdot 10^{-6}$ М, 4 – $4,0 \cdot 10^{-6}$ М (– вольтамперная кривая окисления кадмия $c(Cd^{2+})=1,9 \cdot 10^{-5}$ М)

Иная картина складывается при использовании в качестве индикаторного стеклоуглеродного электрода. Добавки ионов меди в раствор, приводят к появлению на анодных кривых растворения наиболее электроотрицательного дополнительного пика I (рисунок 2, кривая 2), и только при дальнейшем увеличении концентрации ионов меди наблюдается формирование пика II (рисунок 2, кривая 3).

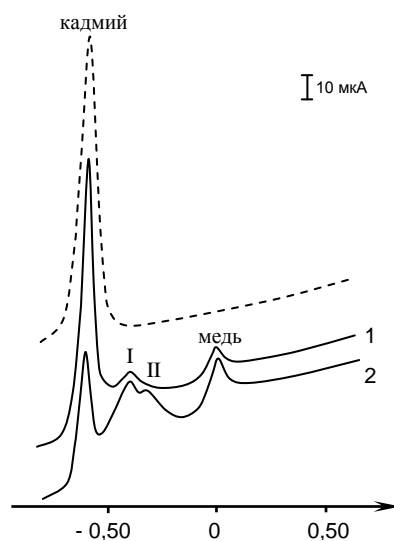


Рисунок 2. Вольтамперная кривая окисления электролитического осадка Cu-Cd (СУЭ); $c(Cu^{2+})$: 1 – $3,1 \cdot 10^{-5}$ М, 2 – $6,1 \cdot 10^{-5}$ М (--- вольтамперная кривая окисления кадмия $c(Cd^{2+})=1,7 \cdot 10^{-5}$ М)

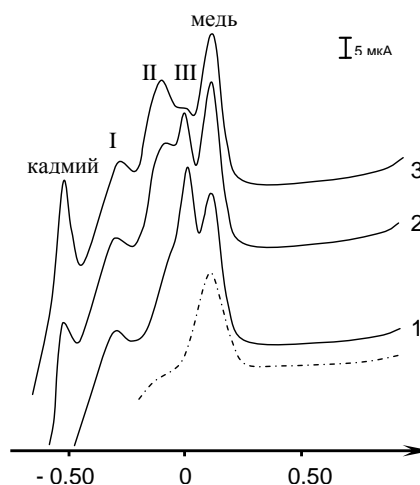


Рисунок 3. Вольтамперная кривая окисления электролитического осадка Cu-Cd (ГЭ); $c(Cd^{2+})$: 1 – $2,5 \cdot 10^{-6}$ М, 2 – $6,7 \cdot 10^{-6}$ М, 3 – $9,8 \cdot 10^{-6}$ М. (---- вольтамперная кривая окисления меди $c(Cu^{2+})=2,9 \cdot 10^{-6}$ М)

Увеличение концентрации ионов кадмия в растворе, содержащем ионы меди (вариант осаждения $Cu \rightarrow Cd$), приводит к сложному изменению величин токов дополнительных пиков (рисунок 3), а именно, ток пика I увеличивается вплоть до $c(Cd^{2+})$ при которой начинает формироваться фазовый пик кадмия и далее его ток не меняется. Ток пика II практически не изменяется, величина тока пика III возрастает до некоторого предельного значения и затем уменьшается (рисунок 4).

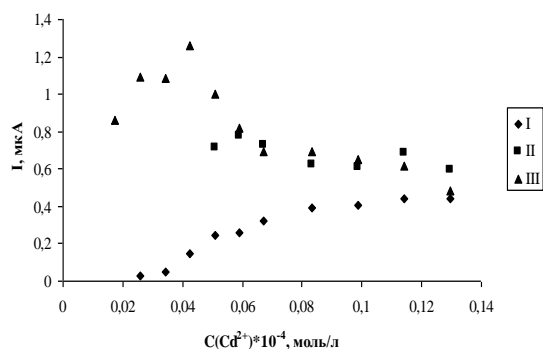


Рисунок 4. Зависимость токов дополнительных пиков I, II и III от концентрации ионов кадмия в присутствии ионов меди (ГЭ, $c(\text{Cu}^{2+})=2,9 \cdot 10^{-5} \text{ M}$)

При этом возрастание концентрации ионов предварительно введенной меди приводит к тому, что токи пиков II и III возрастают, а ток пика I практически не изменяется.

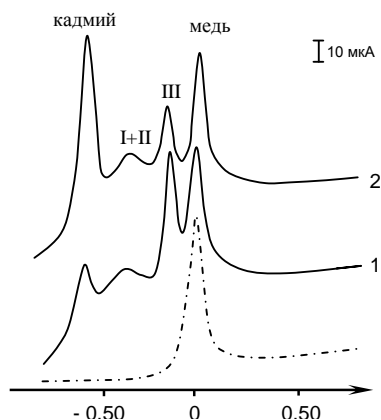


Рисунок 5. Вольтамперная кривая окисления электролитического осадка Cu-Cd (СУЭ); $c(\text{Cd}^{2+})$: 1 – $5,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, 2 – $11,8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ (---- вольтамперная кривая окисления меди $c(\text{Cu}^{2+})=3,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$)

Для СУЭ в данном варианте электроосаждения на вольтамперных кривых наблюдается формирование трех дополнительных пиков, причем пики I и II не разрешаются (рисунок 5). Увеличение концентрации ионов кадмия приводит к формированию и росту пика кадмия и пиков I и II и уменьшению тока пика III.

Таким образом, накопление фаз интерметаллических соединений на поверхность стеклоуглеродного и графитового электродов

из сернокислого электролита происходит с различными скоростями, причем область существования конкретной бинарной фазы определяется наличием индивидуальных фаз меди и кадмия.

Соотношение концентраций ионов металлов в растворе влияет на количество того или иного соединения, оставляя при этом неизменным его состав. Формирование промежуточных дополнительных пиков на вольтамперных кривых связано с селективным растворением кадмия из интерметаллических соединений с медью. В гораздо большей степени выражено взаимное влияние меди и кадмия при проведении одновременного электроосаждения (эксперимент проведен только для стеклоуглеродного электрода). В этом случае количество и положение пиков на анодной кривой остается прежним, но скорость изменения пика кадмия при варьировании концентрации ионов меди и токи дополнительных пиков возрастают. Это связано с тем, что в варианте последовательного введения компонентов, осаждение бинарной фазы происходит на поверхность электрода, модифицированную атомами того металла, осаждение которого производилось в первую очередь.

С точки зрения практического применения, инверсионно-вольтамперметрическое определение меди в присутствии кадмия возможно при использовании как графитового, так и стеклоуглеродного электродов в сернокислом электролите. Определение кадмия возможно только методом калибровочного графика в условиях как минимум четырехкратного избытка ионов кадмия по отношению к ионам меди.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гамбург Ю.Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. М.: Янус-К. 1997. – 326 с.
2. Budniok A., Lagiewka E. Electrocrystallization of Cu-Cd alloys on the (111) plane of copper single crystal// Surface technology. 1981. Vol.14. P. 155-165.
3. Hultgren R., Desai P.D., Hawkins D.T., Gleiser M., Kelley K.K. Selected values of the thermodynamic properties of binary alloys. Ohio: Am. Soc. Metals. 1973. – 845 p.
4. Хансен М., Андерко К. Структура двойных сплавов. М.: Химия. 1982. – 516 с.