

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. И. РЕМПЕЛЬ

**ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ ВОДОРОДА В РАСПЛАВАХ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 10 VII 1950)

Ранее нами было показано (¹), что изучение зависимости катодного потенциала от плотности тока при электролизе недообезвоженного расплавленного карналлита позволило установить наличие характерных кривых с насыщением для выделения водорода. Одновременно было показано, что в этом случае, наряду с концентрационной поляризацией, имеется также и перенапряжение, которое меняется по обычному логарифмическому закону, причем коэффициент перед логарифмом силы тока равен величине  $RT/F$ .

В настоящем сообщении нами предпринята попытка показать на примере разряда ионов водорода, что и в расплавленных средах поведение водорода определяется обычными закономерностями, используемыми в полярографии водных растворов. С этой целью была изучена зависимость катодного потенциала от плотности тока при различном содержании влаги в расплавленном карналлите.

Катод представлял собою молибденовый стержень, впаянный в трубку из молибденового стекла, благодаря чему величина рабочей поверхности катода была достаточно малой и не изменялась в зависимости от уровня электролита. Электродом сравнения служил сплав свинца с 70% магния, находящийся на дне кварцевой пробирки с оттянутым капиллярным носиком, прижатым к молибденовому катоду. При такой конструкции сопротивление того участка цепи катод — анод, на котором измерялась разность потенциалов, составляло обычно всего лишь около 0,05 ома. Так как сила тока при измерениях не превосходила 0,1 а, то поправкой на  $IR$  можно было пренебречь. Анод был угольным.

Карналлит составлялся из химически чистых солей, переплавлялся и сохранялся в ампулах из стекла пирекс. Измерения велись при температуре 735°, причем постоянство температуры поддерживалось с помощью специального терморегулятора (²) с точностью  $\pm 2^\circ$ .

Первая  $I - V$  кривая была снята при использовании электролита, не подвергавшегося специально дообезвоживанию. После этого через расплав барботировался хлористый водород в течение двадцати минут, и  $I - V$  кривая была снята вторично. Обе кривые представлены на рис. 1.

Содержание влаги в пробах электролита до и после барботирования хлористого водорода составило по нашим определениям (осуществленным с помощью специально разработанной методики) 0,03 и 0,01%, соответственно.

Нетрудно видеть, что предельный ток после барботирования хлористого водорода через расплавленный электролит уменьшился с 90 до 30 ма, т. е. тоже как раз в три раза.

Таким образом, концентрация ионов водорода (или водородсодержащих комплексов) в расплаве оказалась пропорциональной величине предельного тока насыщения. Интересно далее проверить, подчиняется ли кривая рис. 1 уравнению диффузионной волны.

Уравнение диффузионной волны имеет, как известно, следующий вид:

$$E = E_{1/2} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{i}{I-i},$$

где  $E$  — текущая координата катодного потенциала, отвечающая значению независимого переменного  $i$ ,  $i$  — произвольно выбранные значения силы тока,  $I$  — величина тока насыщения,  $E_{1/2}$  — потенциал полуволны,  $n$  — валентность катиона. В данном случае можно ожидать, что  $n = 1$ , если водород не входит в состав какого-либо сложного комплекса с иной валентностью.

Очевидно, что если по данным кривых рис. 1 построить график зависимости  $E$  от  $\lg \frac{i}{I-i}$ , то должна получиться прямая линия с угловым коэффициентом  $2,3 RT/F$ , или численно 0,200 (так как при  $735^\circ$   $2,3 RT/F = 0,200$ ).

Следует, однако, учесть, что вид кривых рис. 1 определяется не только концентрационной поляризацией, но и перенапряжением выделения водорода.

Перенапряжение выделения водорода из расплавленного криолита на молибденовом катоде подчиняется (1) обычному логарифмическому закону, но, в отличие от водных растворов, угловой коэффициент перед логарифмом силы тока при этом оказывается равным не  $2RT/F$ , а  $RT/F$ .

Рис. 1. Зависимость потенциала молибденового катода от плотности тока при выделении водорода из расплавленного криолита:  $a$  — до барботирования хлористого водорода,  $b$  — после барботирования

$$\gamma_i = 2,3 \frac{RT}{F} \lg i.$$

Пользуясь знанием углового коэффициента, можно ввести поправку к кривым рис. 1 на перенапряжение, подсчитанное по уравнению

Результаты расчетов для верхней кривой сведены в табл. 1.

Таблица 1

Сила тока в а	Измеренный катодный потенциал $E$ в в	Перенапряжение $\gamma$ в в	Катодный потенциал с поправкой на перенапряжение в в	$\lg \frac{i}{I-i}$
0,005	1,95	-0,46	1,49	-1,230
0,010	1,80	-0,40	1,40	-0,903
0,020	1,62	-0,32	1,30	-0,544
0,040	1,54	-0,28	1,26	-0,100
0,050	1,48	-0,26	1,22	+0,097
0,060	1,42	-0,24	1,18	+0,300
0,070	1,32	-0,23	1,09	+0,0544

По данным последних двух колонок табл. 1 построен график рис. 2. Легко видеть, что уравнение  $E = E_{1/2} - 2,3 \frac{RT}{F} \lg \frac{i}{I-i}$ , требующее ли-

нейной зависимости между катодным потенциалом (с поправкой на перенапряжение) и  $\lg \frac{i}{I-i}$ , действительно соблюдается, причем угловой коэффициент при логарифмме оказывается равным 0,207, т. е. почти точно совпадает с величиной  $2,3 RT/F$  (равной 0,200 при  $735^\circ$ ).

Следовательно, водород влаги, содержащейся в расплавленном карналлите, находится в виде одновалентного иона.

Логарифмическая прямая рис. 2 дает также указание на потенциал разряда водорода по отношению к магниевому электроду сравнения, так как значение, отсекаемое прямой на абсциссе, как раз отвечает потенциалу полуволны  $E_{1/2}$ . Потенциал разряда водорода оказывается в условиях расплавленного карналлита на 1,51 в положительнее потенциала магниевого электрода.

Интересно отметить, что этот результат неплохо совпадает с величиной магниевого потенциала по водороду (1,49 в), рассчитанной П. Ф. Антипиным (3).

Институт физики металлов  
Уральского филиала Академии наук СССР

Поступило  
27 VI 1950



Рис. 2. Зависимость катодного потенциала от  $\lg \frac{i}{I-i}$ ;  
 $\lg \alpha = 0,207 \approx RT/F$

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> С. Карпачев, С. Ремпель и Е. Иордан, ЖФХ, 13, № 8 (1939).  
<sup>2</sup> С. Ремпель, Зав. лабор., 8, 9 (1938). <sup>3</sup> П. Ф. Антипин и др., Электрохимия расплавленных солей, 1937.