

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, прижатый 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° $2,3 RT/F = 0,200$).

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 .

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

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

Результаты расчетов для верхней кривой сведены в табл. 1.

Таблица 1

Сила тока в а	Измеренный катодный по- тенциал Е в в	Перенапря- жение η в в	Катодный по- тенциал с по- правкой на перенапряже- ние 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-

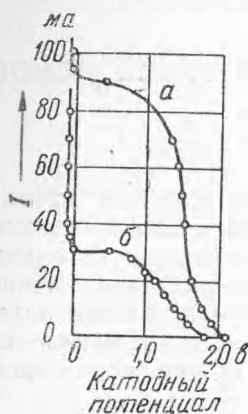


Рис. 1. Зависимость потенциала молибденового катода от плотности тока при выделении водорода из расплавленного криолита: а — до барботирования хлористого водорода, б — после барботирования

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

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 магниевых электрода.

Интересно отметить, что этот результат неплохо совпадает с величиной магниевых потенциалов 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

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