

Ю. К. ДЕЛИМАРСКИЙ и И. Д. ПАНЧЕНКО

**О ПРИМЕНИМОСТИ УРАВНЕНИЯ ГЕЙРОВСКОГО—ИЛЬКОВИЧА
ДЛЯ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЙ ВОЛНЫ, СНЯТОЙ НА ТВЕРДЫХ
ЭЛЕКТРОДАХ В РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЯХ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинм 24 IV 1953)

При полярографическом исследовании расплавленных солей обычно применяются твердые электроды (1, 2), так как использование ртутного капельного электрода здесь исключается вследствие низкой температуры кипения ртути.

Известно, что уравнение Гейровского—Ильковича

$$E_d = E_{1/2} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{i}{i_d - i}, \quad (1)$$

выведенное для ртутного капельного электрода, несправедливо для твердых электродов (3).

Кольтгоф и Лингейн (3) для твердых электродов предложили уравнение

$$E_d = E^0 - \frac{RT}{nF} \lg \frac{k_s}{f_s} + \frac{RT}{nF} \lg (i_d - i). \quad (2)$$

Справедливость этого уравнения была подтверждена Лейтиненом для восстановления ионов таллия и свинца на платиновом микроэлектроде.

Нами были исследованы нитраты и хлориды металлов (AgNO_3 , $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, AgCl , CaCl_2 , TlCl , PbCl_2 , ZnCl_2 , NiCl_2 , CoCl_2 , CuCl_2) на фоне расплавленной селитры с применением твердых платиновых электродов. Методика полярографического исследования расплавленных солей описана нами в работе (2). В соответствии с уравнением (2), при постоянной температуре E_d является линейной функцией от $\lg (i_d - i)$, так как в интервале полярографических концентраций величину f_s можно считать постоянной. Однако при построении графиков в координатах $E_d - \lg (i_d - i)$ ни в одном из исследованных нами случаев мы не получили линейной зависимости. В качестве примера на рис. 1 приведен график для системы $\text{NaNO}_3 - \text{AgNO}_3$. Подобные графики были получены и для других систем.

Убедившись в полной неприменимости уравнения (2) для твердых электродов в расплавленных солях, мы на основе полученных экспериментальных данных построили графики в координатах $E_d - \lg \frac{i}{i_d - i}$

как это требуется уравнением Гейровского—Ильковича. При этом оказалось, что все точки очень хорошо укладываются на прямую. На рис. 2 приведен пример такого графика для системы $\text{NaNO}_3 -$

AgNO₃. Аналогичные графики были получены и для всех остальных исследованных нами систем.

Наличие прямолинейной зависимости E_d от $\lg \frac{i}{i_d - i}$ свидетельствует о применимости уравнения Гейровского — Ильковича к твердым электродам в расплавленных солях. При этом значения обратных величин наклона прямых оказались весьма близкими к теоретическим, что видно из данных, приведенных в табл. 1.

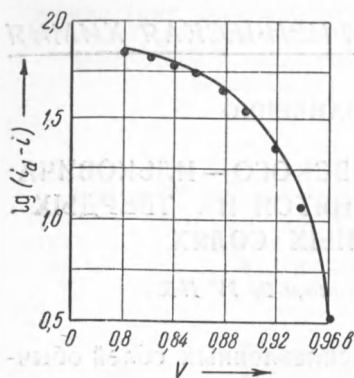


Рис. 1. Зависимость потенциала от $\lg \frac{i_d}{i_d - i}$. Раствор AgNO₃ в NaNO₃; концентрация 0,015 мол.%

концентрация амальгамы, образовавшейся в любой точке волны, прямо пропорциональна силе тока, а константа пропорциональности является функцией коэффициента диффузии атомов металла в амальгаме.

Величины потенциала полуволны в пределах полярографических концентраций оказались почти постоянными для одного и того же металла. Потенциалы полуволны для ионов, восстанавливающихся из расплавленных солей на твердом электроде, также приведены в табл. 1 (при $T = 613^\circ\text{K}$).

На справедливость уравнения (1) при электрическом выделении водорода на молибденовом катоде из недообезвоженного расплавленного карналита указывал С. И. Ремпель (4), однако он не пытался объяснить этот факт, ограничившись предположением о наличии в расплавленном карналите одновалентных ионов водорода.

Как известно, уравнение Гейровского — Ильковича выведено в предположении, что

Таблица 1

Ион	$E_{1/2}$	$\frac{\Delta E}{\Delta \lg \frac{i}{i_d - i}} = \frac{RT}{nF}$	
		эксп.	теор.
Zn ⁺⁺ . . .	1,25	0,080	0,060
Tl ⁺	1,20	0,107	0,120
Pb ⁺⁺ . . .	1,18	0,068	0,060
Cd ⁺⁺ . . .	1,08	0,060	0,060
Ni ⁺⁺ . . .	1,04	0,074	0,060
Co ⁺⁺ . . .	0,96	0,062	0,060
Cu ⁺⁺ . . .	0,94	0,074	0,060
Ag ⁺	0,92	0,121	0,120

Справедливость уравнения (1) для твердого электрода в расплавленном электролите можно объяснить диффузией атомов восстанавливающихся металлов в платине с образованием поверхностных сплавов.

Известно, что температурная зависимость коэффициента диффузии в твердых металлах определяется уравнением:

$$D = D_0 e^{-E/RT}. \quad (3)$$

При повышении температуры скорость диффузии сильно возрастает. При высоких температурах диффузия атомов металла в платине может быть сравнена с диффузией атомов металла в ртути, имеющей место при обычном полярографировании водных растворов.

Уравнение (2) выведено в предположении, что при полярографировании активность металла, выделяющегося на твердом электроде, постоянна. Это неверно, так как вследствие диффузии атомов восстановленного металла в электродном металле последний при снятии полярограммы при высоких температурах должен вести себя как амальгамный электрод. Мы постарались обосновать эти соображения количественным расчетом.

Концентрация C_M металла, выделяющегося на поверхности амальгамного электрода, связана с концентрацией ионов металла в растворе $C_{и}$ уравнением:

$$\frac{C_M}{C_{и}} = \sqrt{\frac{D_{и}}{D_M}}, \quad (4)$$

где $D_{и}$ и D_M — соответственно, коэффициенты диффузии ионов в растворе и атомов металла в электроде (платине).

В наших опытах $C_{и} = 1,5 \cdot 10^{-2}$ мол. %. По данным Штейнберга и Нэчтрейба⁽⁵⁾, коэффициенты диффузии ионов в расплавленной селитре составляют величины порядка 10^{-6} см²/сек. Например, для кадмия $D_{и} = 1,2 \cdot 10^{-6}$ см²/сек. Для исследованных нами металлов данные по коэффициентам диффузии в платине отсутствуют. У Р. Бэррера⁽⁶⁾ приведены данные для коэффициентов диффузии исследованных нами тяжелых металлов в серебро и медь. Энергия активации при диффузии в серебро составляет для различных металлов примерно одну и ту же величину порядка 20000—22000 кал/атом. Если для энергии активации принять 22000 кал. и из этой величины вычислить коэффициент диффузии при температуре 613°K, то получится величина порядка 10^{-12} см²/сек. Подстановка этой величины в уравнение (4) дает для C_M значение 10 ат.%, что делает наши предположения вполне обоснованными. Учитывая, что вследствие очистки электрода и электрохимических воздействий поверхность платины разрыхлена, коэффициент диффузии в поверхностном слое должен быть еще выше. Поэтому истинная концентрация металла в поверхностном слое платинового электрода будет ниже вычисленной нами величины.

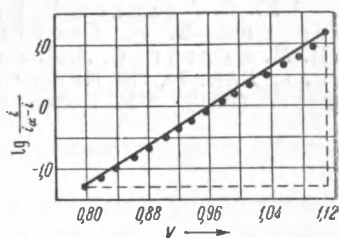


Рис. 2. Зависимость потенциала от $\lg \frac{i}{i_d - i}$. Раствор AgNO_3 в NaNO_3 ; концентрация 0,015 мол. % $\text{tg} \alpha = 0,121$

Мы допускаем возможность и другого объяснения справедливости уравнения Гейровского—Ильковича для нашего случая. Для окончательного решения этого вопроса необходимы дальнейшие исследования.

Если предположить, что диффузия атомов в твердом электроде (при высоких температурах) может сказываться таким же образом, как и диффузия атомов восстановленного металла в ртути (при обычной температуре), то в поверхностном слое твердого электрода сохранится определенная концентрация атомов восстановленного металла, пропорциональная силе тока. Тогда в уравнении Гейровского

$$E_d = e - \frac{RT}{nF} \lg \frac{f_a k_s}{f_s k_a} - \frac{RT}{nF} \lg \frac{i}{i_d - i} \quad (5)$$

можно положить, что f_a — коэффициент активности восстановленного металла в поверхностном слое электрода; f_s — коэффициент активности восстанавливающихся ионов в расплавленном электролите; k_s —

константа, характеризующая диффузию ионов в расплаве; k_a — константа, характеризующая диффузию атомов металла в поверхностном слое платинового электрода.

Для потенциала полуволны при $i = i_d/2$ логарифм в последнем члене уравнения (5) становится равным нулю и мы легко приходим к уравнению (1).

Применимость уравнения Гейровского — Ильковича для твердых электродов в расплавленных солях открывает новые возможности для физико-химического исследования расплавленных электролитов.

В заключение выражаем благодарность акад. А. Н. Фрумкину за ценные советы при обсуждении статьи.

Институт общей и неорганической химии
Академии наук УССР

Поступило
8 IV 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ю. С. Ляликов, В. Кармазин, Зав. лаб., **14**, 144 (1948). ² Ю. К. Делимарский, Е. Н. Скобец, Л. С. Беренблум, ЖФХ, **22**, 1108 (1948). ³ И. М. Кольтгоф, Д. Д. Лингейн, Полярография, 1948, стр. 160. ⁴ С. И. Ремпель, ДАН, **74**, 331 (1950). ⁵ M. Steinberg, A. Nachtrieb, J. Am. Chem. Soc., **72**, 3558 (1950). ⁶ Р. Бэррер, Диффузия в твердых телах, М., 1948.