

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. Г. ЧОВНЫК

**ПРОИЗВОДНЫЕ ПОЛЯРОГРАММЫ В РАСПЛАВЛЕННЫХ
ЭЛЕКТРОЛИТАХ ***

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 5 I 1954)

Е. М. Скобец недавно показал, что можно получить в водных растворах на ртутно-капельном электроде производные полярограммы, если к автоматическому полярографу последовательно с гальванометром присоединить электролитический конденсатор большой емкости.

В настоящей работе применен этот метод электрического дифференцирования для получения кривых в расплавленных электролитах. Для записи полярограмм был использован автоматический полярограф Ленинградского завода «Геологоразведка» выпуска 1941 г. Полярограф снабжен гальванометром, который имеет чувствительность $5,8 \cdot 10^{-9}$ а/мм, внутреннее сопротивление 400 см, внешнее критическое сопротивление 1900 ом и период собственных колебаний 5,6—6,5 сек.

Последовательно с гальванометром включали сухой электролитический конденсатор емкостью 3000 мкф и рабочим напряжением в 12 в.

Электролитическая ячейка с твердым микроплатиновым стационарным индикаторным электродом имела такое же строение, как и в предыдущей работе (1). В качестве фона была взята равномолекулярная смесь бромистого алюминия и хлористого натрия. Бромистый алюминий синтезировали, как и в предыдущей работе (1). Остальные галогениды готовили обычными методами (2) из х. ч. или ч. д. а. исходных веществ, обезвоживали и хранили в запаянных пробирках.

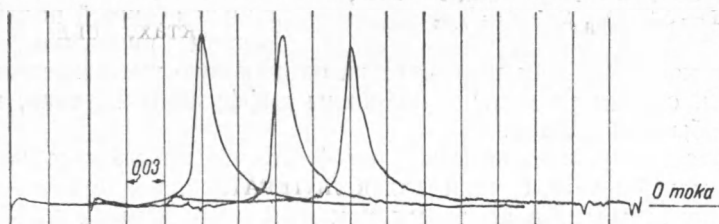


Рис. 1. Трижды повторенная производная полярограмма
0,05% CuCl в AlBr₃—NaCl; $t = 231^\circ$, $S = 1/5$

На рис. 1 даны три производные полярограммы для раствора хлористой меди, снятые последовательно одна за другой при одинаковой скорости наложения внешнего напряжения. Они показывают полную воспроизводимость кривых. Производные кривые на рис. 2 для растворов хлористого кобальта показывают, что между высотой производного пика и концентрацией хлористого кобальта в растворе существует прямая пропорциональность.

* В экспериментальной части работы принимала участие Н. Я. Поппель.

На рис. 3 приведены производная и обычная полярограммы для раствора, содержащего ионы кобальта свинца, кадмия, водорода, алюминия и натрия. Перед получением кривых были отдельно изучены обычные и производные полярограммы фона и полярограммы растворов, содержащие только один растворенный галогенид.

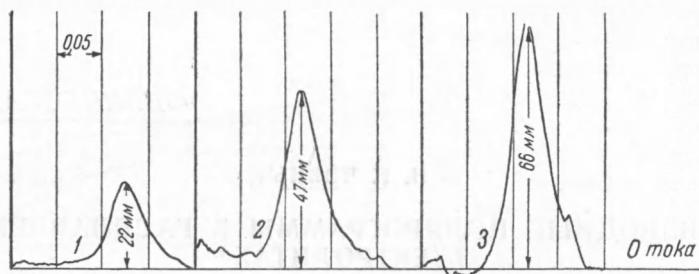


Рис. 2. Зависимость производных пиков от концентрации CoCl_2 . $t = 234^\circ$, $S = 1/20$; 1 — 0,02%, 2 — 0,04%, 3 — 0,06%

На основе этих исследований было установлено, что пики на производной кривой обусловлены разрядом ионов кобальта, свинца, кадмия и водорода.

Величина напряжений, при которых появляются перегибы на производной кривой, лежат близко к значениям электродвижущих сил соответствующих обратимых гальванических цепей Даниеля, исследованных Ю. К. Делимарским в $\text{AlBr}_3 - \text{NaBr}$ как растворителе (3).

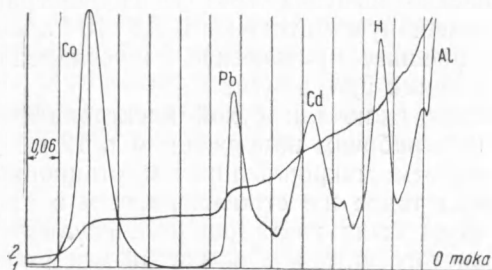


Рис. 3. Производная (1) и обычная (2) полярограммы раствора 0,04% $\text{CoCl}_2 + 0,04\% \text{PbBr}_2 + 0,04\% \text{CdCl}_2$ в $\text{AlBr}_3 - \text{NaCl}$; $t = 254^\circ$; 1 — $S = 1/20$, 2 — $S = 1/200$

Так как конденсатор не пропускает постоянного тока, то сила тока после каждого максимума падает. Это обстоятельство позволило записать производную полярограмму при чувствительности гальванометра, которая в 10 раз превышает чувствительность при записи обычной полярограммы. Высота производного макси-

мума для кобальта, при пересчете на одинаковую чувствительность гальванометра, оказалась меньше половины диффузионного тока, наблюдаемого на обычной кривой.

Обращает на себя внимание тот факт, что на производной полярограмме имеются четкие пики для всех катионов, концентрация которых в электролите мала, в то время как ясно выраженный диффузионный ток на обычной полярограмме наблюдается только для кобальта. Диффузионные токи для свинца и кадмия сливаются в одну общую волну.

Следует отметить, что получение обычных полярограмм последовательного разряда ионов нескольких металлов с четкими областями диффузионных токов в расплавленных электролитах затруднено. Одним из важнейших препятствий на этом пути является образование сплавов между выделяющимися металлами. По этой причине величина диффузионного тока для ионов одного металла до начала выделения следующего металла не остается постоянной, а во многих случаях возрастает. Потенциалы же выделения металлов часто оказываются пониженными и не соответствуют электродвижущим силам обратимых гальванических цепей.

При записи производных кривых сокращается длительность электролиза и тем самым уменьшаются благоприятные условия для образования сплавов. Поэтому в расплавах легче получить производный полярографический спектр разряда металлических ионов, чем обычный.

Выражаю благодарность Е. М. Скобец за помощь в освоении производной полярографии.

Куйбышевский авиационный институт

Поступило
3 I 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. Г. Човнык, ДАН, 86, № 6, 1039 (1952). ² Ю. В. Карякин, Чистые химические реактивы, 1947. ³ Ю. К. Делимарский, ЖФХ, 19, 9, 465 (1945),