

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. И. РЕМПЕЛЬ, Н. А. АНИШЕВА и Л. П. ХОДАК

**ГАЗОВЫЙ ЭЛЕКТРОД СРАВНЕНИЯ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЙ
В КРИОЛИТО-ГЛИНОЗЕМНЫХ РАСПЛАВАХ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 3 IV 1954)

При электрохимических измерениях в криолито-глиноземных расплавах одной из основных трудностей является отсутствие устойчивого электрода сравнения. По понятным причинам хлорный электрод не может применяться при измерениях со фторидным электролитом. Применение фтор-угольного газового электрода вряд ли возможно, опасно для здоровья работающих, и можно сомневаться в устойчивости такого электрода сравнения. Многими авторами, в том числе и нами, часто используются в качестве электрода сравнения алюминиевый катод или отдельный алюминиевый электрод, однако, как показывает опыт, потенциал алюминиевого электрода сравнения недостаточно устойчив. Алюминиевым электродом сравнения можно пользоваться только в течение 1—2 час. после введения алюминия в измерительную ячейку и при наличии не очень высокой концентрации глинозема в электролите; при более высокой концентрации (близкой к насыщению) алюминиевый катод быстрее меняет свой потенциал.

Для получения более удобного электрода сравнения нами были выбраны обычные угольные стержни 1 и 2 (см. рис. 1), погруженные одним концом в тот же электролит, что и испытуемый электрод (анод или катод ячейки). Поверхность указанных угольных стержней, находящаяся выше уровня электролита, омывалась смесью газообразных окислов углерода, всегда образующихся в пространстве под угольной крышкой стакана.

Выбор угольного стержня в качестве газового электрода сравнения основан на следующем. Ранее нами было показано ⁽¹⁾, что потенциал угольного электрода, погруженного в криолито-глиноземный расплав, определяется разностью химических потенциалов кислорода, входящего в состав углерод-кислородных комплексов на нем, и кислорода, входящего в состав кислородсодержащих ионов в электролите.

Поскольку над электролитом в угольном стакане с такой же крышкой угольный электрод омывается практически равновесной смесью CO и CO₂, то химический потенциал кислорода, хемосорбированного на его поверхности, должен быть величиной постоянной (при достаточной скорости установления равновесия между газовой фазой и углерод-кислородными комплексами).

О. А. Есиным с сотр. ⁽²⁾ показано, что даже при температуре 1470° графит, находящийся в контакте с расплавленным шлаком и печными газами, ведет себя практически как обратимый газовый электрод, потенциал которого определяется отношением активностей сорбированного им кислорода и ионов кислорода в расплаве.

Если испытуемым электродом является угольный анод, то до пропускания тока потенциал угольного анода относительно угольного электрода сравнения в том же электролите равен нулю (в случае одинаковых структуры и содержания примесей в обоих угольных электродах). Как

до электролиза, так и при нем разность потенциалов анода и угольного электрода сравнения будет зависеть только от разности химических потенциалов кислорода на этих электродах, но не будет непосредственно зависеть от концентрации глинозема в электролите. Этим угольный электрод сравнения выгодно отличается от алюминиевого электрода сравнения, так как в последнем случае разность как равновесных, так и неравновесных потенциалов угольного и алюминиевого электродов изменяется с изменением концентрации глинозема.

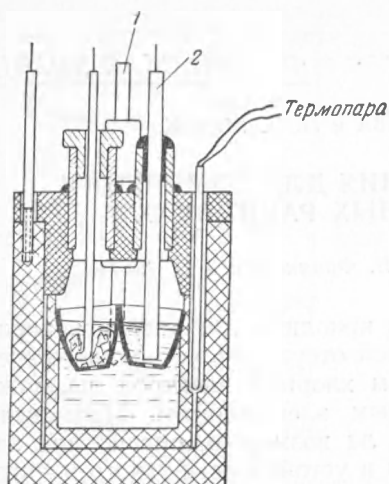


Рис. 1. Схема электролитической ячейки

еще одного угольного стержня, опущенного в электролит рядом с тигельками, который будем называть некапсულიрованным электродом, (т. е. не защищенным от металлического тумана).

На рис. 2 приведены значения (в различные моменты времени после начала опыта) разности потенциалов капсულიрованного кислородно-угольного электрода и алюминия (кривая I), а также капсულიрованного и некапсულიрованного угольных электродов (кривая II). Для большей компактности рисунка и удобства сопоставления кривых кривая II сдвинута вверх на 1 в. Ломаная III показывает, какой ток в это время отбирался или пропусклся через капсულიрованный электрод (вторым электродом при этом являлся угольный стакан). Отбор тока («гальванический процесс») и пропускание тока через электрод («электролиз») осуществлялись с целью определения устойчивости потенциала кислородно-угольного электрода вообще, а также, в частности, с целью выяснения возможности питать шлейф при осциллографическом исследовании процессов на аноде непосредственно от электрода сравнения (точнее, питать шлейф током от гальванического элемента: кислородно-угольный электрод сравнения — испытуемый электрод).

Поскольку, как упомянуто выше, потенциал алюминиевого электрода недостаточно постоянен, то для обновления поверхности алюминия, нахо-

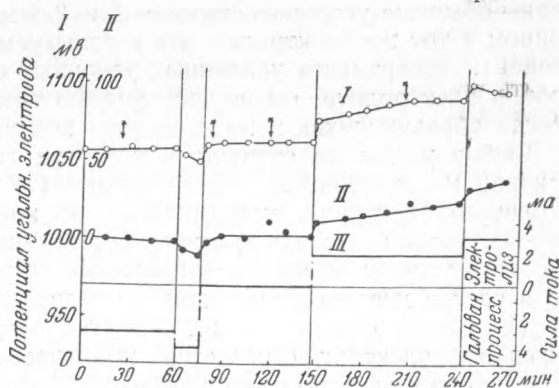


Рис. 2. Изменение потенциала кислородно-угольного электрода при изменении силы тока, протекающего через него

дящегося в тигельке с отверстием в дне, время от времени молибденовой проволокой прочищали нижний мениск алюминия, «прокалывая» его алюминиевый королек насквозь. Эти моменты отмечены на рис. 2 звездочками.

Из кривых рис. 2 видно, что даже в случае длительной гальванической нагрузки (сила тока 3 ма, плотность тока 0,48 ма/см²) потенциал кислородно-угольного электрода в течение 1 часа снизился всего на 7 мв. После снятия нагрузки потенциал электрода восстановился и оставался достаточно устойчивым. При анодной поляризации током в 2 ма (плотность тока 0,32 ма/см²) потенциал кислородно-угольного электрода повысился в течение 1½ час. на 2 мв, что еще раз ⁽¹⁾ подтверждает наличие значительного перенапряжения на угольном аноде.

Ход кривых *I* и *II* указывает на большую устойчивость потенциала кислородно-угольного электрода по сравнению с потенциалом алюминиевого электрода. Так например, при $I = 3$ ма («гальванический процесс») кривая *II* указывает на снижение со временем потенциала капсюлированного электрода, что и следовало ожидать. Кривая же *I* указывает на повышение разности потенциалов, что можно объяснить лишь изменением (в сторону более отрицательных значений) потенциала алюминия после «прокалывания» его поверхности проволокой. Аналогично, при $I = 3$ ма («электролиз») кривая *II* идет вверх в соответствии с объективным характером процесса, кривая же *I* снижается, что указывает на изменение потенциала алюминия с течением времени в сторону более положительных значений.

Таким образом, кислородно-угольный электрод в условиях криолито-глиноземных расплавов оказался наиболее устойчивым электродом сравнения, разрешающим производить измерения с точностью до нескольких милливольт. Даже при отборе тока (порядка 2—3 ма) от указанного электрода сравнения снижение его потенциала может быть не больше 7—10 мв.

Для обеспечения постоянства состава газовой смеси, окружающей электрод сравнения, и для предупреждения попадания в нее анодных газов, могущих иметь другой состав, целесообразно электрод сравнения помещать в специальную угольную трубочку. Последняя должна проходить от крышки ячейки до электролита, погружаясь в него на 5—10 мм. Электрод сравнения должен быть изолирован от угольной трубки и проходить внутри нее, выходя из трубки лишь в электролите (угольная трубка на рис. 1 не показана).

Ранее было установлено ^(3, 4), что электрохимическая разность потенциалов промышленной алюминиевой ванны E связана со временем оставшимся до момента возникновения анодного эффекта, зависимостью

$$E = E_{\text{нас}} - 0,242 \lg \tau, \quad (1)$$

из которой вытекает, что

$$E = E_0 - 0,242 \lg \frac{c}{c_{\text{нас}}}, \quad (2)$$

где c — концентрация глинозема в электролите ванны в данный момент времени; $c_{\text{нас}}$ — концентрация глинозема в насыщенном им электролите; E_0 — электрохимическая разность потенциалов ванны при насыщенном глиноземом электролите.

Как известно ⁽⁵⁾, при равновесных условиях и при электролите, насыщенном глиноземом, $E_0 = 0,95$ в. Дроссбах наблюдал выделение газа на угольном аноде при напряжении на ячейке, равном всего 0,98 в ⁽⁵⁾. Следовательно, напряжение разложения глинозема и не может быть более 0,98 в.

Из описанных измерений видно, что в условиях опыта равновесная разность потенциалов между кислородно-угольным электродом и алюми-

нием составила 1,06 в. Этот результат и уравнение (2) дают возможность вычислить концентрацию насыщения электролита глиноземом и из сравнения полученного значения с известным еще раз проверить правильность уравнения (2).

Поскольку в электролите при опыте было 5% глинозема, то, исходя из уравнения (2), имеем:

$$1,06 - 0,95 = 0,11 = -0,242 \lg \frac{c}{c_{\text{нас}}}, \quad (3)$$

откуда

$$c_{\text{нас}} = 14,25\%. \quad (4)$$

Согласно исследованиям П. П. Федотьева и В. П. Ильинского⁽⁵⁾, при 960—980° $c_{\text{нас}} = 19—20\%$. Если учесть, что в электролите было 4% CaF_2 и 10% AlF_3 , заметно снижающих растворимость глинозема в электролите, то полученный результат является вполне удовлетворительным.

На основании сказанного выше можно рекомендовать применение кислородно-угольного электрода сравнения как наиболее устойчивого и дающего наиболее точные результаты при измерениях электродных потенциалов в криолито-глиноземных расплавах, а также рекомендовать применение уравнения (2) для расчета равновесной разности электродных потенциалов при данной концентрации глинозема в электролите.

Институт химии и металлургии
Уральского филиала
Академии наук СССР

Поступило
14 XI 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. И. Ремпель, Л. П. Ходак, ДАН, 75, № 6, 833 (1950). ² О. А. Есин, Л. К. Гаврилов, Б. М. Лепинских, ДАН, 88, № 4, 713 (1953). ³ С. И. Ремпель, Л. П. Ходак, Цветн. мет., № 2, 37 (1951). ⁴ С. И. Ремпель, ДАН, 76, № 3, 411 (1951). ⁵ Ю. В. Баймаков, Электролиз в металлургии, 2, М., 1944.