Доклады Академии наук СССР
1955. Том 100, № 3

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. Г. ЧОВНЫК

К ВОПРОСУ О ПРИМЕНЕНИИ УРАВНЕНИЯ ГЕЙРОВСКОГО—ИЛЬКОВИЧА К ПОЛЯРОГРАММАМ РАЗРЯДА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ИОНОВ В РАСПЛАВАХ НА ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 12 VIII 1954)

В предыдущем сообщении (1) нами было показано, что полярограммы анодного окисления олова в расплавах, записанные автоматически на твердых стационарных электродах, имеют нормальную форму и могут быть описаны уравнением Гейровского — Ильковича. В настоящей работе мы проводим результаты исследований по получению полярограмм разряда ионов кобальта в расплавах на твердом стационарном электроде.

За последние годы в литературе появилось несколько работ, посвященных получению автоматическим путем на твердых стационарных электродах полярограмм разряда металлических ионов в расплавах (2–5). Электролитическая ячейка, применявшаяся в этих работах, состояла из микроплатинового катода и платинового анода большого размера. Электродные пространства не были разделены.

Таблица 1

Потенциалы некоторых тяжелых металлов в расплавленных хлоридах щелочных и щелочноземельных металлов как растворителях (по отношению к хлорному электроду сравнения при 700° в в)

Растворенный хлорид	Полярограф. измерения (Ю. С. Ляликов)	Напряжение разложения (7)	Разность	Эдс химич. цепей из индивидуальных солей (6)
$CdCl_2$	0,30	1,40	1,10	1,29
$CoCl_2$	0,54 (450°)	1,04	0,50	0,98
$NiCl_2$	0,50 (480°)	1,02	0,52	1,03
$CuCl$	—	1,08	—	0,74
$CuCl_2$	0,08 (445°)	—	—	—
$AgCl$	0,15 (360°) (5)	0,92	0,77	0,85

Исследованию подвергались растворы хлоридов и нитратов тяжелых металлов в расплавленных нитратах щелочных металлов как растворителях (4), а также системы, содержащие только хлориды и бромиды металлов (2). Нужно отметить, что ни в одной из указанных работ не приведены кривые с ясно выраженными областями предельных токов, которые можно было бы подвергнуть надежной математической обработке. Большинство полярограмм искажено максимумами — пиками. В некоторых же работах, наиболее ценных с точки зрения простоты электродных процессов, даны только величины потенциалов выделения металлов, а самих полярограмм нет. Кроме того, как это видно из табл. 1, полученные полярографическим путем величины потенциалов выделения металлов намного ниже эдс соответствующих обратимых гальванических цепей и наиболее достоверных значений напряжений разложения (7).

Причиной столь больших расхождений является главным образом то, что в этих работах не были устранены явления деполяризации, обусловленные обратным воссоединением продуктов электролиза. Подобную методику измерения потенциалов разложения расплавленных электролитов без разделения электродных пространств применяли в своих работах Нейман и Бергве ([8]). Ошибочность ее была доказана многими исследованиями ([9-12]). Важно также отметить, что платиновые аноды растворяются в расплавленных хлоридах, особенно при высокой температуре ([10]), а платиновые катоды — в расплавленных нитратах щелочных металлов ([13]).

Применение твердых электродов для получения воспроизводимых полярограмм восстановления металлических ионов до свободных металлов представляет определенные трудности, так как в этом случае имеет место изменение поверхности электрода вследствие дисперсных отложений*. Кроме того, величины потенциалов разряда металлических ионов, а также форма и воспроизводимость кривых сильно зависят от природы взаимодействия выделяющегося металла с металлом индикаторного электрода. Предварительными опытами нами было найдено, что хорошие результаты для ионов кобальта можно получить на вольфрамовом электроде. Возможно, это объясняется тем, что кобальт образует с вольфрамом твердые растворы ([14]).

Электролитическая ячейка, применявшаяся в этой работе, имела такое же строение, как и в предыдущей ([1]). Серебряный электрод сравнения погружался в 3 вес. % раствор бромистого серебра в $AlBr_3$ — NaCl. Индикаторный электрод перед употреблением обрабатывали царской водкой, промывали водой и высушивали. Измерения начинались только после многочасового пребывания электродов в расплавленном электролите. После каждой записи полярограммы индикаторный электрод полностью деполяризовался. Для этой цели его включали в качестве анода и накладывали потенциал, вполне достаточный для растворения выделившегося металла, но недостаточный для разряда ионов брома. При такой методике работы эдс применявшейся нами электролитической ячейки перед началом каждого измерения почти равнялась нулю.

Таблица 2

Исследование полярограмм 0,08 вес. % раствора $CoCl_2$ в $AlBr_3$ — NaCl (индикаторный электрод-вольфрам)

Т-ра в °С	Потенциал выделения E вв	Потенциал полуволны $E_{1/2}$ (в)	2,3 RT/nF из графика $E_{\text{прилож.}} - 1g\frac{i}{i_d - i}$	Теорет. знач. 2,3 RT/nF при $n = 2$	Разность
227	0,120	0,140	0,0430	0,0495	0,0065
231	0,120	0,135	0,0450	0,0499	0,0049
290	0,110	0,140	0,0520	0,0557	0,0037
292	0,115	0,135	0,0550	0,0559	0,0009
302	0,110	0,137	0,0561	0,0569	0,0008
313	0,110	0,127	0,0506	0,0580	0,0074
317	0,115	0,137	0,0585	0,0584	0,0001
318	0,115	0,135	0,0556	0,0585	0,0029
318	0,115	0,137	0,0585	0,585	0,0000
Средн. .	0,114	0,136	—	—	—

* В настоящем сообщении мы не рассматриваем случаев, когда выделяющийся металл хорошо растворим в расплавленном электролите.

В табл. 2 приведены результаты исследования раствора хлористого кобальта при различных температурах. Как видно из таблицы, потенциал выделения кобальта, найденный при одинаковой чувствительности гальванометра, а также потенциал полуволны, определенный из графиков $E_{\text{прилож}} - \lg \frac{i}{i_d - i}$, мало зависят от температуры. Это явление легко объяснимо, если учесть, что применяемая нами методика полярографических измерений должна давать величины, близкие к эдс цепей Даниеля. Как известно, температурный коэффициент для этих цепей весьма мал. Средние значения для потенциала выделения и потенциала полуволны кобальта в пределах температур 227—318° равны, соответственно, 0,114 и 0,136 в. Интересно отметить, что разность эдс химических цепей $Co\,|\,CoCl_2\,|\,Cl_2 - Ag\,|\,AgCl\,|\,Cl_2$ составляет 0,12 в ([6]).

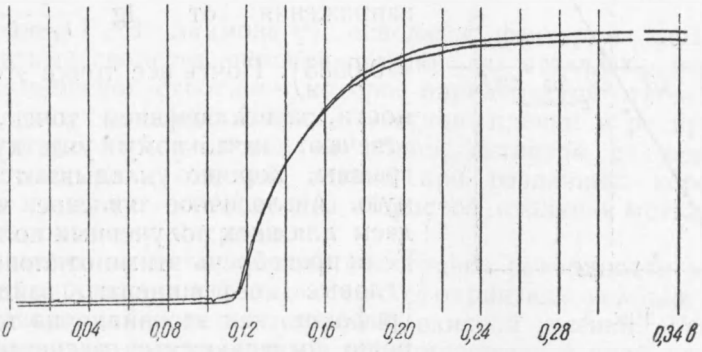


Рис. 1. Дважды повторенная катодная полярограмма 0,08% раствора $CoCl_2$ в $AlBr_3$ — NaCl при $t = 318°$. $S = {}^1/_{500}$; индикаторный электрод вольфрам; $dE/dt = 38$ мв/мин.

На рис. 1 приведена дважды повторенная катодная полярограмма для раствора хлористого кобальта. На полярограммах отсутствуют максимумы и имеются четкие участки предельных токов. Эти полярограммы показывают не только воспроизводимость величины потенциала восстановления ионов кобальта, но и почти полное совпадение их формы. Незначительные расхождения в форме могут быть отнесены за счет колебания температуры и скорости наложения напряжения при записи кривых.

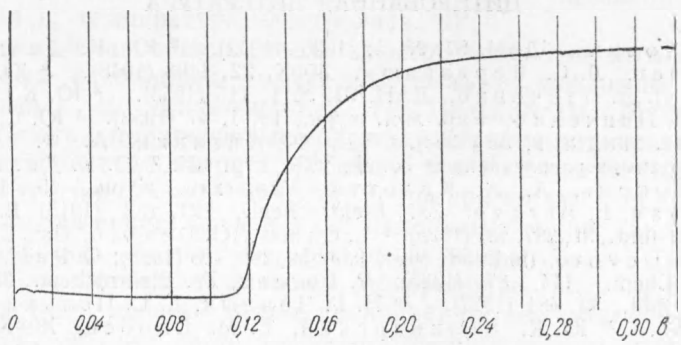


Рис. 2. Катодная полярограмма 0,08% раствора $CoCl_2$ в $AlBr_3$ — NaCl при $t = 317°$; $S = {}^1/_{500}$; индикаторный электрод вольфрам; $dE/dt = 38$ мв/мин.

Ю. К. Делимарский и И. Д. Панченко ([3,4]) впервые показали, что полярограммы разряда металлических ионов, полученные на платиновых электродах в расплавленных нитратах щелочных металлов,

описываются уравнением Гейровского — Ильковича. Однако, если учесть исследования А. Богородского ([13]) по электролизу расплавленных нитратов щелочных металлов, которые показали чрезвычайную сложность происходящих при этом электродных процессов, а также возможность воздействия этого электролита и продуктов его термического распада на выделяющиеся металлы, то представляло большой интерес исследовать форму полученных нами полярограмм, так как при наших измерениях исключены побочные процессы, которые могут возникнуть при работе с расплавленными нитратами.

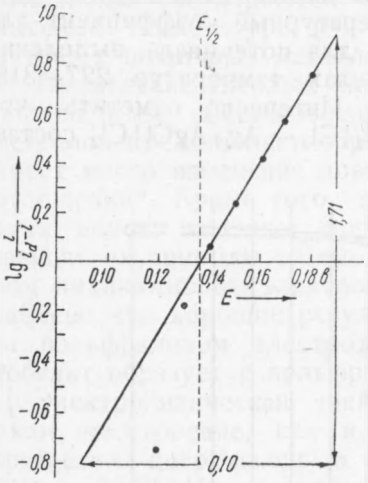


Рис. 3

Результаты анализа полярограммы рис. 2 даны на рис. 3 в форме графика зависимости приложенного напряжения от $\lg \frac{i}{i_d - i}\left(2{,}3\frac{RT}{nF} = 0{,}0585\right)$. Почти все точки этой зависимости, за исключением точек, которые отвечают начальному участку полярограммы, хорошо укладываются на прямую. Аналогичное явление мы наблюдаем для всех полученных полярограмм. Если пренебречь этими отклонениями, то угловые коэффициенты, найденные из графиков, как это видно из табл. 2, хорошо согласуются с рассчитанной величиной $2{,}3\ RT/2F$. Отсюда следует, что раствор хлористого кобальта в расплавленной системе бромистый алюминий — хлористый натрий содержит ионы двухвалентного кобальта.

Исследование вопроса о применимости уравнения Гейровского — Ильковича к полярограммам разряда металлических ионов в расплавах на твердых электродах нами продолжается.

Выражаю благодарность Н. Я. Поппель за помощь в экспериментальной работе.

Куйбышевский
авиационный институт

Поступило
7 VII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Н. Г. Човнык, ДАН, **87**, № 5, 1033 (1952). [2] Ю. К. Делимарский, Е. М. Скобец, Л. С. Беренблюм, ЖФХ, **22**, 1108 (1948). [3] Ю. К. Делимарский, И. Д. Панченко, ДАН, **91**, № 1, 115 (1953). [4] Ю. К. Делимарский, И. Д. Панченко, Укр. хим. журн., **19**, 1, 47 (1953). [5] Ю. С. Ляликов, Журн. аналит. хим., 8, 1, 38 (1953). [6] П. Ф. Антипин, А. Ф. Алабышев и др. Электрохимия расплавленных солей, 1937, стр. 184. [7] Ю. К. Делимарский, В. Д. Рябоконь, А. А. Колотти, Укр. хим. журн., **15**, 1, 149 (1949). [8] B. Neuman, E. Bergve, Zs. Elektrochem., **21**, 152 (1915); B. Neuman, H. Richter, ibid., **31**, 287, 481 (1925). [9] L. Cambi, G. Devoto, Gaz. Chim. Ital., **57**, 836 (1927); G. Devoto, ibid., **58**, 360 (1929); **59**, 360, 708 (1929); O. Ruff, W. Busch, Zs. anorg. Chem., **144**, 87 (1925); R. Lorenz, Zs. Elektrochem., **32**, 172 (1926); G. Grube, ibid., **33**, 481 (1927). [10] Н. Г. Човнык, Д. С. Пелькис, ЖОХ, **10**, 16, 1443 (1940). [11] Ю. К. Делимарский, Е. М. Скобец, ЖФХ, **20**, 9, 1005 (1946). [12] Н. Г. Човнык, ЖФХ, **18**, 7, 839 (1949). [13] А. Богородский, Материалы по электрохимии неорганических соединений в так называемом огненно-жидком состоянии, гл. III, Казань, 1905. [14] М. Хансен, Структура бинарных сплавов, 1941, стр. 14.