Доклады Академии наук СССР
1955. Том 102, № 5

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. И. МАЛКИН и Л. А. ШВАРЦМАН

ИЗМЕРЕНИЕ ЧИСЛА ПЕРЕНОСА ИОНА Ca^{++} В РАСПЛАВЕ $CaO - P_2O_5$

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 31 I 1955)

Измерение чисел переноса в расплавах окислов наталкивается на значительные экспериментальные трудности, связанные с необходимостью работы при высоких температурах, что затрудняет выбор материала сосудов. Так как измерение чисел переноса в расплавах требует раздельного взвешивания католита и анолита до опыта, то обычно пользуются различными разделительными устройствами: пористыми диафрагмами, капиллярами и т. п. Таким способом измерялись числа переноса в расплавах хлоридов в работах ([2],[1]). Однако применение этих разделительных устройств приводит к искажению результатов опыта вследствие электроосмоса.

В других работах ([3–5]) для измерения чисел переноса в расплавах хлоридов использовались сосуды сложной формы без разделительных устройств. Сложная форма этих сосудов препятствовала конвективному перемешиванию католита с анолитом. В этом случае для того, чтобы определить вес католита и анолита до опыта, необходимо знать зависимость плотности расплава от состава и температуры, что не всегда возможно.

Измерение чисел переноса в расплавах окислов еще труднее. Известна лишь одна работа по измерению чисел переноса K^+ и Li^+ в расплавах соответствующих силикатов ([6]), в которой применялся алундовый сосуд, состоящий из катодной и анодной ячеек, мостик между которыми покрывался расплавом. Авторы работы ([6]) на основании неизменности концентрации ионов K^+ и Li^+ в католите в течение опыта и предполагая, что выделяющиеся на катоде металлы полностью испаряются, пришли к выводу, что их числа переноса равны единице.

В настоящей работе мы отказались от применения пористых перегородок и определения начальных весов католита и анолита по данным зависимости плотности от состава и температуры. При этом мы исходили из следующих соображений.

Электролиз таких расплавов окислов, как силикаты, фосфаты, бораты, сопровождается изменением состава как католита, так и анолита: из анолита уходит кислород, выделяющийся на аноде, и катион металла, мигрирующий к катоду; таким образом, при пропускании тока в анолите будет уменьшаться концентрация более основного окисла. На катоде в результате электролиза выделяется металл, который, в зависимости от его природы, может осаждаться на катоде, реагировать с ним и с расплавом (восстанавливая окислы других элементов) или улетучиваться; поэтому концентрационные изменения в католите сложнее.

Если бы имелась возможность проводить опыты в сообщающихся сосудах так, чтобы вес католита и анолита в ходе опыта менялся на небольшую поддающуюся учету величину, то, зная изменение кон-

центрации иона в анолите или католите, а также вес последних после опыта, можно было бы определить число переноса этого иона по катодному или анодному пространству. Такие условия опыта можно создать, пропуская небольшие количества электричества и измеряя при этом соответственно малые изменения концентраций в анолите и католите. При этом: 1) изменение общего веса расплава должно быть весьма мало вследствие малых количеств выделившихся металла и кислорода; 2) изменение веса католита и веса анолита должно быть весьма мало, соответственно малому изменению концентраций. По этой же причине все ошибки, связанные с трудно учитываемыми эффектами, обусловленными изменениями плотности и перетеканием, можно считать пренебрежимо малыми. Для измерения малых изменений концентраций наиболее целесообразно пользоваться радиоактивными индикаторами.

Представляло интерес измерить число переноса Ca^{++} в расплаве $CaO—P_2O_5$ для выяснения механизма переноса тока в подобных расплавах, близких по природе к стеклам, а также к кислым шлакам. Опыты проводились в тиглях из плотного корундиза. На дно большого тигля ставились 2 малых тигля из того же материала (в опыте со средним пространством) или 1 малый тигель (в опытах без среднего пространства). Боковая стенка малого тигля стачивалась у дна до толщины $< 0{,}5$ мм, и в ней пробивалось отверстие диаметром 1,0—1,5 мм. Таким образом, малый тигель играл роль диафрагмы, но функция последней принципиально отличалась от функции, выполняемой пористой перегородкой. В нашем случае диафрагма служила для предотвращения конвективного перемешивания содержимого большого и малого тиглей. Сравнительно большой диаметр и малая длина ($< 0{,}5$ мм) отверстия практически исключали влияние электроосмотических явлений.

Шлак состава 27% CaO и 73% P_2O_5 с равномерно распределенным по всей массе Ca^{45} засыпался в большой тигель и диафрагму, после чего все вместе взвешивалось. Опыты проводились при 1000°; при достижении этой температуры в расплав опускались угольные электроды. После пропускания тока электроды извлекались, тигель с диафрагмой и содержимым взвешивался (при этом учитывался вес расплава, настывшего на электродах,— электродный привесок) и определялась потеря веса в течение опыта. Затем тигель разбивался и содержимое его отделялось от диафрагмы, после чего последняя со своим содержимым взвешивалась. Таким образом определялся раздельно вес католита и анолита.

Интересно, что активность возрастала в ряду: анодный привесок—анолит — католит — катодный привесок. Это обстоятельство непосредственно указывает на наличие ионного переноса в расплаве фосфата кальция.

Уравнение для расчета числа переноса иона Ca^{++} по анодному пространству может быть получено следующим образом. Введем обозначение: $S_н$ и $S_к$ — соответственно, вес анолита до и после опыта в граммах; p — концентрация иона Ca^{++} до опыта в долях единицы; k — количество пропущенного электричества в фарадеях; $Э$ — значение грамм-эквивалента иона Ca^{++}; $I_{исх}$ — исходная активность расплава; $I_{анол}$ — активность анолита после опыта; x — число переноса Ca^{++}. Тогда количество Ca в граммах в анолите до опыта будет $pS_н$, а после опыта $pS_н - kЭx$; концентрация Ca в анолите после опыта будет $\frac{pS_н - kЭx}{S_к}$. Очевидно,

$$\frac{pS_н - kЭx}{S_к} = \frac{pI_{анол}}{I_{исх}}.$$

Решая это уравнение относительно x и полагая $S_н = S_к + O_{анол}$, получим

$$x = \frac{pS_к}{k\mathcal{E}}\left(1 - \frac{I_{анол}}{I_{исх}} + \frac{O_{анол}}{S_к}\right), \qquad (1)$$

Величина $O_{анол}$ может быть оценена из следующих соображений. По имеющимся представлениям, в расплавах фосфатов фосфор с кислородом образует сложные комплексы, подобные кремне-кислородным сеткам в расплавах силикатов. Возможность миграции таких комплексов маловероятна. Таким образом, можно полагать, что переносчиками тока, помимо ионов кальция, могут быть лишь ионы кислорода. В этом случае $O_{анол}$ будет равно убыли веса анолита, связанной с уходом Ca^{++} и уходом кислорода. Влияние переноса кислорода на величину $O_{анол}$, даже если допустить, что число переноса последнего велико, мало скажется на общем результате. Заметим, что перетекание электролита из одного пространства в другое может не приниматься во внимание вследствие высокой вязкости расплава и ничтожно малых изменений уровней в процессе электролиза.

Как показали опыты, убыль общего веса расплава за время пропускания тока меньше величины, требуемой законом Фарадея. Это обстоятельство говорит о том, что не весь кальций, выделяющийся на катоде, покидает расплав: часть его, повидимому, реагирует с расплавом и остается в нем. В пользу этого говорит также увеличение активности католита в течение опыта. Поэтому подсчет числа переноса Ca^{++} по катодному пространству не представляется возможным.

Таблица 1

№№ опытов	Колич. пропущен. электрич. в фарадеях	Исходн. активность в имп/мин.	Вес католита в г	Активн. католита, в имп/мин.	Вес анолита в г	Активность анолита в имп/мин.	Число переноса
I	0,0194	892	18,55	952	23,4	831	1,06
II	0,0244	3154	26,25	3411	39,4	2997	1,04
III	0,0169	3009	22,1	3078	43,2	2912	1,06

Результаты опытов представлены в табл. 1. Числа переноса подсчитаны по формуле (1) для анодного пространства. Активности даны за вычетом фона, который в наших опытах составлял 30—35 имп/мин (опыт I проводился со средним пространством).

Полученные значения чисел переноса подтверждают представление об однокатионной проводимости в расплавах типа $CaO - P_2O_5$, близких по своей природе к стеклам.

Институт металловедения и физики металлов
Центрального научно-исследовательского института
черной металлургии

Поступило
18 I 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] R. Lorenz, G. Fausti, Zs. f. Elektrochem., **10**, 630 (1904). [2] С. Карпачев, С. Пальгуев, ЖФХ, **23**, № 8, 942 (1949). [3] Ю. В. Баймаков, В. И. Шеломов, Тр. ЛИИ, Раздел металлургия, 1 (1938). [4] Ю. В. Баймаков, С. П. Самусенко, там же. [5] Ю. В. Баймаков, Б. И. Халфин, Цветные металлы, № 8, 81 (1939). [6] I. O. M. Bockris, J. A. Kitchener, A. E. Davies, Trans. Farad. Soc., **48**, part 6 (1952).