

17177/8/64

ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ И РЯД ПОТЕНЦИАЛОВ МЕТАЛЛОВ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ

В. С. Галинкер и И. Л. Кацнельсон

Лаборатория физической химии Киевского промышленного института

Вопрос о влиянии растворителя на электродвижущие силы в растворах до настоящего времени не может считаться достаточно выясненным. Некоторые авторы [1] пытались установить связь между величиной нормального потенциала металла в каком-либо растворителе и диэлектрической постоянной этого растворителя. Однако как теоретические соображения, так и собранный в последние годы экспериментальный материал [2] не подтверждают наличия такой связи.

Наши теоретические представления о влиянии среды на электродный потенциал весьма ограничены вследствие отсутствия точных сведений об активности и свободной энергии сольватации ионов в неводных средах.

Несмотря на сравнительную ограниченность имеющегося материала о потенциалах в неводных растворах по сравнению с водными, можно привести примеры не только изменения величины потенциалов металлов с изменением растворителя, но также и изменение последовательности металлов в ряду напряжений. Так, например, по данным исследований Бекли и Гартли [3] нормальный потенциал таллия в метиловом спирте, в противоположность наблюдаемому в водных растворах, отрицательнее потенциала кадмия. Для растворов в жидком аммиаке перемещения в ряду напряжений для водорода и ртути были установлены Плесковым и Моноссоном [4]. Смещения в ряду напряжений металлов в гидразине по сравнению с водой установлены Плесковым [5].

Работами В. А. Избекова и его сотрудников [6], изучавших потенциал разложения солей в расплавленных средах, установлено, что ряд напряжений металлов в расплавленных галогенидах отличен от ряда напряжений в водном растворе. Исследования других авторов, как Неймана и Рихтера [7], Руффа и Буша [8], также указывают на наличие целого ряда перемещений в ряду напряжений металлов для систем с расплавленными галогенидами.

Следует, однако, подчеркнуть, что имеющиеся в настоящее время опытные данные несомненно показывают лишь то, что электродный потенциал изменяется в зависимости от растворителя. Они не дают нам, все же, возможности установить, на какое именно слагаемое электродного потенциала влияет среда. Неясно, изменяется ли здесь величина ϵ_0 , т. е. величина нормального электродного потенциала в формуле Нернста, или растворитель влияет на второй член этой формулы, выражающий влияние концентрации ионов.

Для того чтобы расчленить влияние растворителя, необходимо знание активностей ионов в неводных растворах, которое в целом ряде случаев отсутствует, ибо активности ионов определены, главным образом, для систем в водных растворах.

Особенно следует отметить сравнительную ограниченность экспериментальных данных по электродвижущим силам в органических растворителях с очень малыми значениями диэлектрической постоянной.

Нами проведены измерения потенциалов различных металлов в растворах их галогенидов в бензоле, содержащем бромистый алюминий (молярное отношение AlBr_3 к $\text{C}_6\text{H}_6 = 0.25 \pm 0.002$; молярное отношение галогенида металла к $\text{AlBr}_3 = 0.2 - 0.3$).

Исходные вещества и методика

Бензол очищали от следов тиофена путем многократного взбалтывания с концентрированной серной кислотой. Отсутствие следов тиофена контролировали по пробе с изаттином. Очищенный бензол промывался водой, сушился сначала CaCl_2 , затем металлическим натрием и перегонялся над ним. Собиралась фракция, кипящая в одной точке. Очистка KCl и KJ , а также получение и очистка AgBr и AlBr_3 производилась так, как описано в предыдущих работах [9]. TlBr готовился осаждением HBr из растворов уксуснокислого таллия. Полученный осадок промывался сначала путем декантации, а затем фильтрованием и сушился при 140° в течение 5—6 часов. CuI и SbBr_3 брали готовые „wasserfrei Kahlbaum“. Для контроля был сделан анализ кристаллов. Состав точно соответствовал формуле. BiBr_3 готовился растворением углекислого висмута в избытке концентрированного раствора HBr с последующим выпариванием. Полученный после первой отгонки препарат перегонялся трижды. Контрольный анализ образца полученного продукта показал, что его состав соответствовал формуле. Все препараты до употребления хранились в запаянных пробирках.

Для измерения электродвижущих сил мы пользовались потенциометром Рапса (мастерских ВИМС). В качестве нуль-инструмента применялся зеркальный гальванометр с ценой деления $1 \cdot 10^{-10} \text{A}$.

Для определения потенциалов строились цепи такого типа:



В качестве стандартного электрода во всех случаях служила серебряная пластинка, опущенная в бензольный раствор бромистого алюминия (молярное отношение AlBr_3 к $\text{C}_6\text{H}_6 = 0.25 \pm 0.002$), к которому добавлено бромистое серебро (молярное отношение AgBr к $\text{AlBr}_3 = 0.1 \pm 0.01$). Такой электрод готовился для измерения каждой цепи заново, хотя целый ряд испытаний показал, что потенциал его мало меняется со временем. На другие сутки значение потенциала оставалось таким же, как у свежее приготовленного. Потенциал серебряного электрода принят нами за условный нуль, и по отношению к нему определялись потенциалы различных металлов.

Соединительным электролитом служил бензольный раствор бромистого алюминия (молярное отношение AlBr_3 к $\text{C}_6\text{H}_6 = 0.25 \pm 0.002$), к которому добавлялся хлористый калий до насыщения.

Сборка элемента производилась так: вначале в трех отдельных колбочках с притертыми пробками приготавливались три раствора: а) для стандартного электрода, б) для соединительного сосуда и в) для исследуемого электрода. Каждый раствор готовился таким образом: в предварительно взвешенные колбочки наливали расплавленный бромистый алюминий, быстро закрывали колбочки притертыми пробками, охлаждали и приливали из бюретки нужное количество бензола (проверялось взвешиванием), а затем добавляли требуемое количество галогенида и растворяли. В сосуд для промежуточного раствора всыпали избыток KCl , наливали раствор „б“, закрывали пробкой и взбалтывали до насыщения.

Растворы „а“ и „в“ всасывались при помощи резиновой груши в полуэлементы, в которые предварительно были вставлены пропущенные через пробку электроды из соответствующего металла. Концы трубок, служившие для соединения с грушей, по окончании наполнения тщательно закупоривались.

Сборка и наполнение всех частей цепи производилась весьма быстро, дабы избежать гидролиза. Для того чтобы раствор из полуэлементов не мог

вытекать в соединительный сосуд, все пробки были предварительно тщательно припасованы и затем, для большей гарантии, заливались парафином. В собранном виде элемент имеет форму, изображенную на рисунке.

Результаты измерений

Результаты измерения электродвижущих сил исследованных нами элементов сведены в табл. 1. Так как состав стандартного электрода, соединительного электролита, а также концентрация бромистого алюминия в исследуемом полужелателе были во всех опытах одинаковы, в таблице приводятся лишь данные относительно: 1) металла, служившего вторым электродом, 2) растворенного галогенида металла, 3) молярного отношения галогенида этого металла к AlBr_3 , 4) электрода, служившего положительным полюсом элемента (анод) и 5) полученного значения эдс.

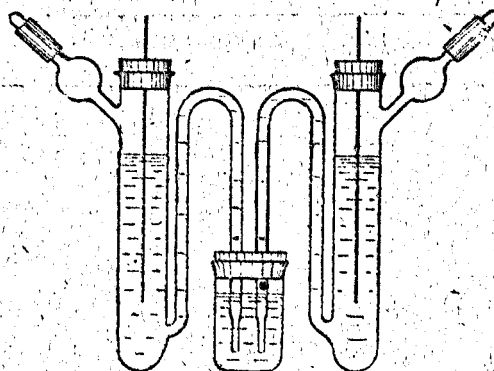
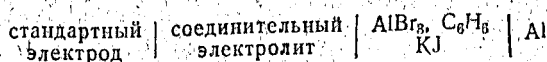


ТАБЛИЦА 1

Металл	MeHal	Мол. отношение MeHal к AlBr_3	Анод	Величина эдс в вольтах
Cu	CuI	0.258	серебро	0.023
Tl	TlBr	0.308	серебро	0.625 *
Sb	SbBr_3	0.202	сурьма	0.497
Bi	BiBr_3	0.190	висмут	0.393

Кроме того, была измерена эдс цепи:



с молярными отношениями AlBr_3 к $\text{C}_6\text{H}_6 = 0.248$, а KJ^{**} к $\text{AlBr}_3 = 0.272$. Анодом оказался стандартный электрод. Величина эдс = 0.306 вольт.

Для выяснения вопроса о возможности взаимного сопоставления изученных нами цепей мы исследовали влияние концентрации галогенидов сурьмы и висмута на эдс цепей. Проведенные нами измерения показали, что в интер-

вале концентрации $\frac{n_{\text{MeHal}}}{n_{\text{AlBr}_3}}$ от 0.5 до 1.1 эдс элементов остается почти постоянной. Наибольшие отклонения не превышали 0.01 вольта. Интересно отметить, что аналогичное явление было наблюдаемо В. А. Избековым [6] при изучении потенциала солей в расплавах.

Таким образом, принимая потенциал стандартного электрода за нуль, мы получаем последовательный ряд электродных потенциалов, представленных в табл. 2. Для сопоставления приведен ряд нормальных потенциалов тех же металлов в водных растворах, отнесенных к нормальному потенциалу серебра, как к нулю.

* Измерение проведено студентом-отличником Эрастовым. В качестве нуль-инструмента применялся пайгер-гальванометр.

** Иодистый калий был прибавлен ввиду того, что сам раствор бромистого алюминия в бензоле не проводит тока.

ТАБЛИЦА 2

Ряд электродных потенциалов в бензольном растворе, AlBr_3 и MeHal		Ряд нормальных потенциалов в водном растворе *	
электрод	значение потенциала в вольтах	электрод	значение потенциала в вольтах
Ti/Ti^+	—0.625	Al/Al^{+++}	—2.728
Al/Al^{+++}	—0.306	Ti/Ti^+	—1.444
Cu/Cu^+	—0.023	Sb/Sb^{+++}	—0.608
Ag/Ag^+	—0.000	Bi/Bi^{+++}	—0.608
Bi/Bi^{+++}	+0.393	Cu/Cu^+	—0.286
Sb/Sb^{+++}	+0.497	Ag/Ag^+	—0.000

Из табл. 2 видно, что ряд потенциалов в бензольном растворе бромистого алюминия отличен от такового в водном растворе.

Данные, полученные из эдс гальванических цепей были проверены опытами по непосредственному вытеснению металлов (за исключением таллия). Эти опыты вполне подтвердили результаты, полученные на основании измерений эдс.

Особенно интересно отметить значительное перемещение Ag в ряду напряжений. Пластика серебра, внесенная в бензольный раствор бромистого алюминия, содержащий SbBr_3 или BiBr_3 , немедленно покрывается черным налетом вытесненной сурьмы или висмута.

Концентрационные цепи

Нами уже было указано, что, несмотря на значительные вариации концентрации растворенной соли, величины электродного потенциала меняются весьма незначительно.

Применяемая нами методика измерения эдс дает возможность весьма точно установить влияние концентрации соли на электродный потенциал. Поэтому мы решили специально исследовать эдс концентрационного элемента в бензольном растворе бромистого алюминия. Наиболее подходящим объектом нам показался AgBr , так как у одновалентного металла можно ожидать более резких изменений эдс в зависимости от концентрации. Исследования подобного рода представляют интерес в том отношении, что они могут дать указания о степени стойкости образовавшегося комплекса. Подобные исследования были проведены Бодлендером с сотрудниками [10] для определения стойкости комплексов в водных растворах. Кендалем с сотрудниками [11] было установлено методом термического анализа наличие комплексного соединения между AgBr и AlBr_3 состава $\text{AgBr} \cdot 2\text{AlBr}_3$. Электрохимические и криоскопические исследования системы $\text{AgBr} - \text{AlBr}_3$ [12] указывают на наличие ассоциированных комплексов указанного состава в растворе, причем в состав комплекса входит, повидимому, и растворитель.

Соединительным электролитом в цепях служил тот же раствор, что и в прежних опытах. Были изучены такие цепи:

1) $+$ Ag	$\text{AlBr}_3, \text{C}_6\text{H}_6, \text{AgBr}$	соединительный электролит	$\text{AlBr}_3, \text{C}_6\text{H}_6, \text{AgBr}$	— Ag
	$\frac{n_{\text{AlBr}_3}}{n_{\text{C}_6\text{H}_6}} = 0.251$		$\frac{n_{\text{AlBr}_3}}{n_{\text{C}_6\text{H}_6}} = 0.248$	
	$\frac{n_{\text{AgBr}}}{n_{\text{AlBr}_3}} = 0.100$		$\frac{n_{\text{AgBr}}}{n_{\text{AlBr}_3}} = 0.507$	

$E = 0.005 \text{ V}$, через день 0.007 V , через два дня 0.008 V .

* Значения рассчитаны по данным таблицы, приведенной в монографии Креманиа и Мюллера [13]; для нормального потенциала алюминия по отношению к водородному, как нулю, принято значение -1.92 V , полученное в работе Тредвелла и Штерна [14].

его распада, разведение раствора лишь в очень небольшой степени влияет на концентрацию ионов серебра. Поэтому, действительные концентрации ионов, несмотря на большие различия концентраций AgBr , мало отличаются друг от друга и, следовательно, мало будут отличаться друг от друга величины обратимых электродных потенциалов. В таком случае сильно сказывается влияние диффузионного потенциала, которым будет определяться направление тока в цепи. Последний в случае, если анион будет комплексным ионом, естественно приводит к тому, что более разведенный раствор будет положительно заряженным, так как комплексный анион менее подвижен, чем катион.

Достоверное объяснение может быть дано лишь по выяснении строения комплекса и схемы его распада, для чего необходимо исследовать числа переноса в этом растворителе. Возможно, что различная стойкость образовавшихся в системах $\text{AlBr}_3\text{—C}_6\text{H}_6\text{—MeNaI}$ комплексов обуславливает также перестановки в ряду напряжений.

Выводы

1. Проведено измерение электродвижущих сил цепей в системе $\text{AlBr}_3\text{—C}_6\text{H}_6$ как растворителе для металлов Cu , Al , Tl , Sb , Bi в паре с серебряным электродом.

2. Для перечисленных металлов нами установлен ряд напряжений в этом растворителе, приняв потенциал Ag за нуль. Найденный ряд напряжений отличен от ряда напряжений этих металлов в водных растворах.

3. Ряд напряжений, установленный путем измерения эдс цепей, совпадает с данными по вытеснению металлов.

4. Проведено измерение эдс концентрационной цепи для AgBr в растворителе $\text{AlBr}_3\text{—C}_6\text{H}_6$. Установлено, что анодом является электрод, погруженный в менее концентрированный по отношению к бромистому серебру раствор. Полученные данные указывают на значительную стойкость комплекса, который образует AgBr в растворе.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] R. Luther. *Z. phys. Ch.*, **19**, 529 (1896); E. Baur *Z. Elektroch.*, **12**, 725 (1906); F. S. Mortimer a. J. N. Pearce. *J. Phys. Ch.*, **21**, 275 (1917); J. C. Ghosh, P. C. R. Chaudhuri a. A. Sen. *Quart. J. Indian. Chem. Soc.*, **1**, 189 (1924); A. E. Brodsky. *Z. phys. Ch.*, **121**, 1, 26 (1924).—[2] K. Fredenhagen. *Z. phys. Ch.*, **128**, 1, 237 (1927); **134**, 33 (1928); **140**, 65, 435 (1929); **141**, 195 (1929); **152**, 321 (1931); F. K. V. Koch. *J. Chem. Soc.*, **1928**, 269.—[3] P. S. Buckley a. H. Hartley. *Philos. Mag.*, (7), **8**, 320 (1929).—[4] В. А. Плесков и А. М. Монозон, *ЖФХ*, **4**, 696 (1933).—[5] W. A. Pleskow. *Acta. Physicochimica*, **18**, 662 (1940).—[6] W. A. Isbekow. *Z. phys. Ch.*, **116**, 304 (1925); *Z. anorg. Ch.*, **185**, 324 (1929); В. А. Избеков и Г. Я. Захарченко. *Зап. Инст. химии АН УССР*, **2**, 121 (1935); Ю. К. Делімарский и В. А. Избеков. *Зап. Инст. химии АН УССР*, **3**, 542 (1936); В. А. Избеков и Н. Г. Човник. *Зап. Инст. химии АН УССР*, **4**, 57, 71 (1937); В. А. Избеков и Е. М. Скобец. *Зап. Инст. химии АН УССР*, **4**, 85 (1937).—[7] B. Neuman u. H. Richter. *Z. Elektroch.*, **31**, 282, 481 (1925).—[8] O. Ruff u. W. Busch. *Z. anorg. Ch.*, **144**, 87 (1925).—[9] I. Л. Кацнельсон и X. М. Айзенберг. *Зап. Инст. химии АН УССР*, **5**, 137 (1936); В. О. Плотников и И. Л. Кацнельсон. *Зап. Инст. химии АН УССР*, **3**, 303 (1936).—[10] G. Bodländer u. R. Fittig. *Z. phys. Ch.*, **39**, 597 (1902); G. Bodländer u. O. Störbeck. *Z. anorg. Ch.*, **31**, 458 (1902); G. Bodländer. *Ber.*, **35**, 3933 (1903); G. Bodländer u. W. Eberlein. *Z. anorg. Ch.*, **39**, 197 (1904).—[11] J. Kendall, E. D. Grinstead a. H. K. Miller. *J. Am. Ch. Soc.*, **45**, 963 (1923).—[12] В. А. Плотников, И. А. Шека и З. А. Янкевич. *ЖОХ*, **3**, 481 (1933).—[13] R. Kremann u. R. Müller. *Elektromotorische Kräfte Elektrolyse und Polarisation, Erster Teil*, SS, 775—776.—[14] W. D. Treadwell u. H. Stern. *Helv. Chimica Acta*, **7**, 627 (1924).—[15] В. А. Кистяковский. *ЖРХО*, **32**, 480, 592 (1901).—[16] В. О. Плотников и С. И. Якубсон. *Зап. Инст. химии АН УССР*, **3**, 111 (1936).—[17] В. О. Плотников и В. И. Михайловська. *Зап. Инст. химии АН УССР*, **7**, 85 (1940).

Поступило в Редакцию
28 марта 1941 г.

GALVANIC ELEMENTS AND A RANGE OF POTENTIALS OF METALS IN NONHYDROUS SOLUTIONS

V. S. Galinker and I. L. Kaznelson

Summary

1. The measurement of the chains electromotive force in the system $\text{AlBr}_3\text{—C}_6\text{H}_6$ as solvent for the metals Cu, Al, Ti, Sb, Bi in pair with a silver electrode is carried out.

2. We established a range of tensions in this solvent for the enumerated metals, assuming the potential Ag as zero. The range of tensions found differs from the range of tensions of these metals in hydrous solutions.

3. The range of tensions established by way of measurement of the electromotive force of chains, coincide with the datas of displacement of metals.

4. There is carried out the measurement of the electromotive force of the condensation chain for AgBr in the solvent $\text{AlBr}_3\text{—C}_6\text{H}_6$. It is determined, that the electrode, immersed in a solution, less concentrated in relation to bromic silver is the anode. The datas received point to a considerable stability of the complex which forms AgBr in the solution.
