

## ПОЛЯРОГРАФИЯ РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕЙ

Ю. К. Делимарский (Киев)

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Различные авторы неоднократно наблюдали явления предельного тока при электролизе расплавленных солей<sup>1,2,3</sup>. Особый интерес в этом отношении представляет работа Карпачева, Ремпеля и Иордана<sup>4</sup>, в которой было показано, что при электролизе недообезвоженного карналлита зависимость катодного потенциала от плотности тока выражается характерной кривой с предельным током для водорода. Эта кривая отражает не только концентрационную поляризацию, но и перенапряжение.

Явление предельного тока, наблюдаемое при электролизе расплавленных солей, послужило основанием для постановки полярографических исследований расплавленных электролитов. Первые работы в этой области были опубликованы в 1948 г.<sup>5,6,7</sup>

Американские исследователи Штейнберг и Нэчтрайб<sup>6,8</sup>, применяя ртутный капельный электрод, изучили полярографическое поведение ионов  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  в расплавленном тройном электролите  $\text{LiNO}_3 - \text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3$ . Эти авторы показали, что ртутный капельный электрод в расплавленных электролитах (при температуре не выше  $160^\circ$ ) ведет себя так же, как и в водных растворах. Все уравнения, выведенные для ртутно-капельного электрода в водных растворах, оказались справедливыми и в случае работы с расплавленным электролитом. В частности, оказалось справедливым и известное уравнение Ильковича

$$i_d = K \cdot D^{1/2} \cdot c \cdot m^{1/2} \cdot t^{1/2}, \quad (1)$$

где  $i_d$  — сила диффузионного тока,  $K$  — константа;  $D$  — коэффициент диффузии;  $c$  — исходная концентрация;  $m$  — количество ртути, вытекающей из капилляра за 1 сек.;  $t$  — время вытекания одной капли ртути.

Расплавленные электролиты со столь низкой температурой плавления ( $160^\circ$ ) в технике не используются, а потому применение ртутного электрода для полярографирования расплавленных солей не представляет никакого практического интереса. Понимая это, Штейнберг и Нэчтрайб пытались применить в качестве электродного материала расплавленные олово и висмут, однако не получили положительных результатов. Предвзятая идея о том, что полярографическая волна, снятая только на жидком капельном электроде, может быть теоретически интерпретирована, толкнула американских исследователей на неправильный путь и сделала их работу в области полярографии расплавленных солей мало интересной.

Совершенно другой путь полярографического исследования расплавленных солей избрали советские химики, отказавшись от применения ртутного капельного электрода, как явно не пригодного для полярографирования расплавленных солей. Учитывая цитированную выше работу Карпачева, Ремпеля и Иордана, а также исследования других авторов, установивших явления предельного тока при электролизе расплавленных солей, советские исследователи пошли по пути использования твердых электродов в полярографии расплавленных электролитов.

Этот путь был труден в том отношении, что теоретические основы

применения твердых электродов в полярографии казались весьма неясными.

В 1948 г. нами<sup>7</sup> была опубликована работа, в которой излагались результаты полярографического исследования расплавленных электролитов, состоящих из галогенидов алюминия и галогенидов других металлов. Полярограммы были сняты с использованием платиновых твердых микроэлектродов. Эта работа была поставлена с целью физико-химического исследования сложных расплавленных электролитов.

В том же году была опубликована работа Ляликова и Кармазина<sup>5</sup>, в которой приведены полярограммы, характеризующие поведение ионов меди и кадмия на фоне расплавленной селитры. Авторы применяли твердый «макающийся» электрод. Исследование вели в аналитических целях; оно подтвердило наличие пропорциональности между величиной предельного тока и концентрацией раствора.

Следует отметить, что первые работы Ляликова и Кармазина, Штейнберга и Печтрайба, а также и наша статья были опубликованы почти одновременно и независимо одна от другой.

Как вытекает из первых работ в области полярографии расплавленных солей, в задачи исследования должно было входить решение следующих вопросов.

1. Теоретическое обоснование применения твердых электродов в полярографии расплавленных солей.

2. Выяснение молекулярного состояния расплавленных электролитов.

3. Непосредственное количественное определение концентрации ионов в различных расплавленных электролитах.

Решение этих вопросов связано с требованиями металлургии, поскольку расплавленные соли применяются для электролитического получения ряда цветных и редких металлов. С другой стороны, пирометаллургические процессы, лежащие в основе производства большинства тяжелых металлов, связаны с образованием различных шлаков, которые по своей природе также являются расплавленными электролитами.

Вполне понятно, что выяснение молекулярного состояния и анализ расплавленных электролитов (в том числе и шлаков) должны представить практический интерес.

В соответствии с поставленными задачами полярография расплавленных солей развивалась в трех направлениях.

1. Развитие теории полярографии расплавленных солей с применением твердых электродов.

2. Исследование электрохимических свойств расплавленных электролитов полярографическим методом.

3. Разработка полярографических и вольтамперометрических методов количественного определения ионов в расплавленных электролитах.

## 2. МЕТОДИКА ПОЛЯРОГРАФИРОВАНИЯ РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕЙ

Существующие экспериментальные методы полярографического исследования расплавленных солей можно разбить на три группы.

В первом случае применяется ртутный капельный электрод, как и в обычной полярографии водных растворов.

Во втором случае полярограммы снимаются с применением так называемого «макающегося» электрода.

В третьем случае применяются стационарные твердые электроды, преимущественно платиновые.

Как уже упоминалось выше, ртутный капельный электрод для полярографического исследования расплавленных солей применяли Штейнберг и Печтрайб.

Ртуть помещали в сосуд из свинцового стекла, заканчивающийся капилляром. Кончик капилляра погружен в расплавленный электролит. Под

капилляром подвешивают съемную микроворонку, собирающую ртуть, которая затем взвешивается. Потенциал капельного электрода определяется по отношению к металлической ртути, находящейся на дне сосуда. Потенциал последней, в свою очередь, определяется при помощи потенциометра в отношении ртутно-капельного электрода сравнения. Штейнберг и Нэчтрайб пересчитывали величины электродных потенциалов по отношению к этому ртутно-капельному электроду сравнения. Электролитом для капельного электрода сравнения служил тройной сплав ( $\text{LiNO}_3$  — 30 % мол.;  $\text{NaNO}_3$  — 17 %;  $\text{KNO}_3$  — 53 %), в котором растворялась каломель (18 г  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  на 35 г электролита). Все измерения производили в атмосфере сухого азота.

Кроме потенциалов выделения никеля, свинца, кадмия и цинка эти авторы определили коэффициенты диффузии соответствующих ионов. Существенным недостатком ртутного электрода является низкая температура кипения ртути. Поэтому данные, полученные Штейнбергом и Нэчтрайбом, даже при  $160^\circ$ , уже вызывают сомнения, так как ртуть образует с расплавленными солями пирозоли, искажающие результаты исследования. Не приходится говорить о том, что применение ртути выше  $300^\circ$  вообще невозможно. С нашей точки зрения, ртутный капельный электрод для полярографического исследования расплавленных солей является бесперспективным.

«Макающий» твердый электрод был применен Ляликовым и Кармазиным<sup>9</sup> для полярографии водных растворов, а позже был разработан этими авторами применительно к полярографии расплавленных солей<sup>6</sup>. «Макающий» электрод состоит из платиновой иглы, омываемой газом, проходящим по внешней трубке. Газ постепенно отжимает анализируемый раствор от платинового электрода, но в момент отрыва газового пузырька раствор снова приходит в соприкосновение с электродом. Полярограммы, полученные при помощи такого «макающего» электрода, напоминают полярограммы, полученные с обычным ртутным капельным электродом.

При медленном барботаже осцилляции получаются столь велики, что определение высоты волны становится затруднительным. Для получения удовлетворительных полярограмм в водных растворах скорость барботажа должна быть не меньше 64 пузырьков в минуту. Примерно такая же скорость барботирования рекомендуется и при полярографировании расплавленных солей. Высота полярографической волны зависит как от глубины погружения трубки, так и от скорости барботажа. При исследовании водных растворов платиновый катод омывается водородом.

Что касается расплавленных солей, то для омывания «макающего» электрода Ляликов применял воздух. При омывании платинового электрода водородом или кислородом последний становится газовым электродом. Известно, что в расплавленных солях платина легко становится кислородным электродом. При одновременном выделении на платине того или другого металла (при полярографировании) фиксация потенциала выделения этого металла становится ненадежной. Величина этого потенциала будет зависеть от многих факторов, а именно — давления газа на электроде, скорости барботажа, химического состава газа и т. д. При работе с расплавленными солями соблюдение идентичности всех этих условий весьма затруднено. Сложные гидродинамические условия работы макающего электрода пока не позволили дать теорию этого электрода. Все это вместе взятое делает применение «макающего» электрода мало перспективным для полярографии расплавленных солей. Полярограммы, полученные при помощи этого электрода в расплавленных солях, нельзя назвать хорошо воспроизводимыми..

Большинство полярографических исследований расплавленных солей было выполнено с применением стационарных твердых электродов. Скобец с сотрудниками<sup>10, 11</sup> показали, что при полярографировании на твердых электродах стойкие и воспроизводимые результаты получаются, если

фиксировать так называемые «бросковые» токи. Это дало возможность применять полярограф с автоматической записью при полярографировании расплавленных солей, что значительно повысило точность и чувствительность экспериментального метода. При работе с твердыми стационарными электродами нет необходимости принимать особые меры по обновлению поверхности электродов. Для этого достаточно передвинуть движок на потенциометрическом барабане полярографа в нулевое положение (при замкнутой цепи электролизера), чтобы незначительные количества веществ, которые выделились на электродах за время съемки одной кривой, полностью растворились к началу новой съемки. Потенциал катода определяется по отношению к платиновому аноду.

Существенным недостатком твердых стационарных электродов является отсутствие обновления приэлектродного слоя расплава. Этот недостаток может быть устранен, если применить вращающийся твердый электрод. Хотя последним пока еще не пользовались при полярографировании расплавленных солей, однако, как нам представляется, применение вращающегося твердого электрода является в полярографии расплавленных солей весьма перспективным.

### 3. АНАЛИЗ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИХ ВОЛН, ПОЛУЧЕННЫХ В РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЯХ С ПРИМЕНЕНИЕМ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

Как известно, полярографическая волна, снятая на ртутном капельном электроде, имеет вид, изображенный на рис. 1. Величина предельного тока  $i_d$  пропорциональна концентрации раствора и определяется уравнением (4).

Для случая, когда металлы, восстановленные из ионов, растворяются в ртути с образованием амальгамы на поверхности капельного электрода, полярографическая волна описывается уравнением Гейровского — Ильковича

$$E = E_{1/2} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{i}{i_d - i}, \quad (2)$$

где  $E$  — значение электродного потенциала в любой точке волны;  $i$  — значение силы (или плотности) тока в любой точке волны;  $E_{1/2}$  — так называемый «потенциал полуволны», т. е. потенциал электрода в той точке волны, в которой  $i = \frac{i_d}{2}$ ;  $i_d$  — предельный или диффузионный ток;  $\frac{RT}{nF}$  — предлогарифмический коэффициент, имеющий общепринятое в электрохимии значение.

Уравнение (2) в свое время было выведено при помощи следующих основных положений.

1. Справедливость уравнения Тюринга<sup>12</sup> для амальгамного электрода, которое, учитывая современное состояние электрохимии, имеет вид

$$E = E_a^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_a^0 \cdot f_a}{c_s^0 \cdot f_s}, \quad (3)$$

где  $E_a^0$  — нормальный потенциал амальгамы;  $c_a^0$  — концентрация амальгамы;  $c_s^0$  — концентрация ионов восстанавливающегося металла у поверхности электрода;  $f_a$  и  $f_s$  — соответствующие коэффициенты активности.

2. Скорость диффузии ионов прямо пропорциональна разности их концентраций во всем растворе и в приэлектродном слое.

3. Сила тока прямо пропорциональна диффузии восстанавливающихся ионов. Величина предельного тока пропорциональна концентрации ионов в растворе

$$i_d = k_s \cdot c_s, \quad (4)$$

где  $k_s$  — коэффициент пропорциональности.

4. Концентрация амальгамы, которая образуется в любой точке полярографической волны, пропорциональна силе тока.

Что касается твердых электродов, которые в последнее время довольно часто применяются в полярографии, то для них подобное теоретическое обоснование пока неизвестно. Объясняется это тем, что в отношении твердых электродов общепринято утверждение, в соответствии с которым диффузия к таким электродам не симметрична и не может быть точно математически интерпретирована. Тем не менее твердые электроды оказались практически пригодными как в полярографии водных растворов, так и в полярографии расплавленных солей. Учитывая практическую пригодность твердых микроэлектродов в полярографии водных растворов, Кольтгоф и Лингейн<sup>13</sup> предложили уравнение полярографической волны, снятой с применением платиновых твердых электродов. Это уравнение имеет следующий вид:

$$E = E_m^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{k_s}{f_s} + \frac{RT}{nF} \ln (i_d - i), \quad (5)$$

где  $E_m^0$  — нормальный электродный потенциал металла, ионы которого восстанавливаются;  $k_s$  и  $f_s$  имеют те же значения, что и в уравнениях (3) и (4).

Уравнение (5) выведено из предположения, что платиновый электрод мгновенно покрывается слоем восстановленного металла. Такой электрод

сразу ведет себя как металлический электрод, приготовленный из металла, ионы которого восстанавливаются. В любой точке полярографической волны величина электродного потенциала будет зависеть только от активности ионов металла в растворе.

Как указывают Кольтгоф и Лингейн, справедливость уравнения (5) была экспериментально подтверждена Лайтином на примере восстановления ионов свинца и таллия (в водных растворах).

Анализ полярографических волн, полученных нами<sup>14</sup> с применением твердых платиновых электродов для восстановления ионов  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,

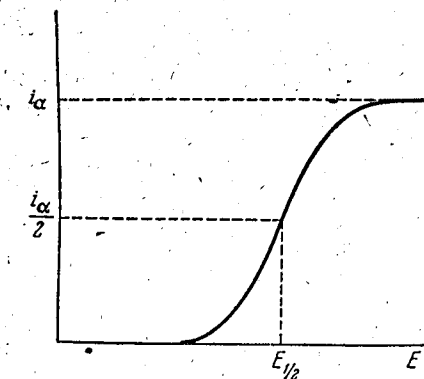


Рис. 1. Полярографическая кривая, снятая на ртутно-капельном электроде

$Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  и  $Ag^{+}$  на фоне расплавленной селитры показал полную неприменимость уравнения (5) Кольтгофа и Лингейна. Если на основе экспериментальных данных построить график в координатах  $E - \lg(i_d - i)$ , то получается не прямая, как того требует уравнение (5), а кривая параболического вида. В этом нет ничего удивительного, так как уравнение (5) основано на заведомо неверных предположениях. В самом деле, трудно допустить, что во время полярографической съемки платиновый твердый электрод мгновенно превращается в электрод из металла, ионы которого восстанавливаются. Поэтому неправильно считать, что активность металла, отложенного на твердом электроде, — постоянна, как того требует уравнение (5). Наоборот, очевидно, будет более правильным считать ее функцией силы тока. Уравнение (5) учитывает только концентрационную поляризацию, обусловленную обеднением восстанавливающимися ионами приэлектродного слоя раствора. Если бы это соответствовало действительности, то полярографическая волна имела бы вид, изображенный на рис. 2.

Опыт не подтверждает этого. Полярографические волны, полученные

на твердых электродах в расплавленных солях нами и другими авторами, имеют вид, изображенный на рис. 1, т. е. они имеют точку перегиба. Эти кривые напоминают полюрографические волны, полученные с применением ртутного капельного электрода.

Все это побудило нас отказаться от взглядов на полюрографические свойства твердых электродов, высказанных Кольтофом, Лингейном, Лайтиненом и другими авторами, и попытаться дать иную интерпретацию полюрографическим волнам, которые получаются при помощи таких электродов.

Е. Скобец<sup>10,11,15 17</sup>, выполнивший обширное исследование полюрографических свойств твердых электродов, обратил большое внимание на обновление приэлектродного слоя и на продвижение фронта диффузии в глубь раствора. Как известно<sup>18</sup>, для условий нестационарной диффузии сила диффузионного тока определяется уравнением

$$i = \frac{n \cdot F \cdot \sqrt{D}}{\sqrt{\pi \cdot t}} (c_s - c_s^0), \quad (6)$$

где  $D$  — коэффициент диффузии восстанавливающихся ионов;  $c_s$  — концентрация ионов во всем растворе;  $c_s^0$  — концентрация ионов в приэлектродном слое;  $t$  — время.

Справедливость уравнения (6) для твердых электродов в водных растворах была экспериментально проверена и подтверждена Скобец и Кавецким<sup>19</sup>, а в расплавленных солях — Марковым и Беренблом<sup>20</sup>.

Таким образом, для твердых электродов должна быть справедливой зависимость, выраженная уравнением (4).

Экспериментальные данные, полученные нами, а также другими авторами, подтвердили справедливость уравнения (4) для предельного тока, наблюдаемого при электролизе расплавленных солей с применением твердых электродов.

Что касается теоретического уравнения полюрографической волны, полученной при помощи твердых электродов при электролизе расплавленных солей, то мы считаем возможным руководствоваться следующими соображениями.

Во время полюрографической съемки платиновый твердый электрод, на котором восстанавливаются ионы металла, не сплошь покрывается слоем этого металла, а образует с ним поверхностные сплавы. Образование поверхностных сплавов способствует диффузии атомов восстанавливающихся металлов в платину. Учитывая, что полюрографирование расплавленных солей происходит при сравнительно высоких температурах, можно полагать, что скорость диффузии при этом значительно возрастает, ибо, как известно, температурная зависимость коэффициента диффузии в твердых металлах определяется уравнением

$$D = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}}. \quad (7)$$

При высоких температурах диффузия атомов металла в платину может быть сравнена с диффузией атомов металла в ртути, происходящей при обычном полюрографировании водных растворов. Благодаря образованию поверхностных сплавов активность металла, ионы которого восстанавливаются на платине, не может быть постоянной величиной и будет зависеть от силы тока. Как показал Фрумкин<sup>18</sup>, концентрация ( $c_m$ ) металла,

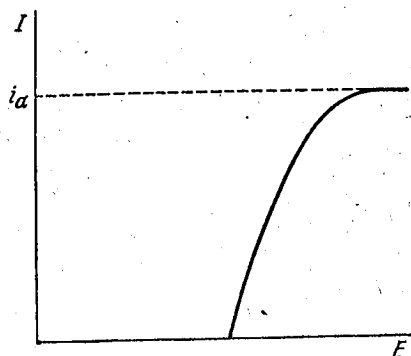


Рис. 2. Кривая, отражающая концентрационную поляризацию

выделяющегося на поверхности электрода, должна быть связана с концентрацией ионов металла в растворе  $c_n$  (в данном случае в расплавленном электролите) уравнением:

$$\frac{c_m}{c_n} = \sqrt{\frac{D_n}{D_m}}, \quad (8)$$

где  $D_n$ ,  $D_m$  — соответственно коэффициенты диффузии ионов в растворе и атомов металла в электроде (в платине).

На основании наших опытов полярографического исследования ионов на фоне расплавленной селитры для величины  $c_n$  можно принять значение  $10^{-2}$  мол. %<sup>14</sup>. По данным Штейнберга и Пэчтрайба<sup>8</sup>, коэффициенты диффузии ионов в расплавленной селитре составляют величины порядка  $10^{-6}$  см<sup>2</sup>/сек. Для исследованных нами металлов данные для коэффициентов диффузии в платине неизвестны. У Бэррера<sup>21</sup> приведены данные для коэффициентов диффузии ряда металлов (Pb, Zn, Cd и др.) в серебро и медь. Энергия активации при диффузии в серебро составляет для различных металлов величину порядка 20 000—22 000 кал/атом. Если принять при диффузии в платину ту же энергию активации, т. е. 22 000 кал/атом, и из этой величины вычислить коэффициент диффузии металлов при 613° K, то получается величина порядка  $10^{-12}$  см<sup>2</sup>/сек. Подстановка всех этих величин в уравнение (8) дает для  $c_m$  значение 10 ат. %. При более высоких температурах величина  $c_m$  будет значительно меньше.

Учитывая, что вследствие очистки электрода и электрохимических воздействий поверхность платины разрыхлена, коэффициент диффузии в поверхностном слое должен быть выше, чем  $10^{-12}$  см<sup>2</sup>/сек.

В приведенном расчете мы пользовались коэффициентами объемной диффузии. Однако в нашем случае в разрыхленном поверхностном слое платинового электрода происходит, несомненно, не объемная, а граничная и даже поверхностная диффузия. В литературе, к сожалению, нет данных о коэффициентах диффузии различных металлов в поверхностном слое платины. Однако сравнение коэффициентов объемной и граничной диффузии, полученных для других металлов, показывает, что вторые превышают первые в 100 раз. Коэффициенты поверхностной диффузии еще выше<sup>22</sup>. Если это соотношение считать справедливым и для нашего случая, то для коэффициента граничной диффузии следует принять величину порядка  $10^{-10}$  см<sup>2</sup>/сек. Тогда для  $c_m$  получается величина, равная одному атомному проценту. Таким образом, истинная концентрация металла в поверхностном слое платинового электрода будет значительно ниже вычисленной нами величины.

С другой стороны, пользуясь формулой для линейного перемещения атомов металла в платину вследствие диффузии, можно вычислить глубину проникновения атомов в поверхностном слое электрода за время одной полярографической съемки, пользуясь известным уравнением<sup>21</sup>:

$$\Delta x = 2a \sqrt{D \cdot t}, \quad (9)$$

где  $\Delta x$  — линейное смещение;  $D$  — коэффициент диффузии;  $t$  — время; коэффициент  $a$  зависит от соотношения концентраций диффундирующего вещества в двух слоях, отстоящих друг от друга на расстоянии  $\Delta x$ , т. е.

$$a = f\left(\frac{c}{c_x}\right).$$

Вычислим глубину проникновения атомов выделяющегося металла в электрод при условии, что его концентрация уменьшается в 100 раз, т. е.  $c_x = 0,01$  с. Для такого соотношения между  $c$  и  $c_x$  величина  $a$ , по данным Кавальки<sup>23</sup>, равна примерно 0,5.

В полярографических опытах (в расплавленных солях)  $t = 100$  сек.

Принимая для  $D = 10^{-12} \text{ см}^2/\text{сек}$ , получаем для  $\Delta x$  [из уравнения (9)] величину  $10^{-5} \text{ см}$ . Глубина проникновения составляет примерно 500 атомных слоев; она составит 2000 атомных слоев, если для коэффициента граничной диффузии принять величину  $10^{-10} \text{ см}^2/\text{сек}$ .

Все эти соображения делают вполне правомочной высказанную нами еще ранее<sup>24</sup> точку зрения, в соответствии с которой при полярографировании расплавленных солей на твердом платиновом катоде образуется поверхностный сплав.

На основе вышеизложенной физической картины мы попытались выяснить, каким математическим уравнением может быть описана полярографическая волна, снятая на твердых электродах в расплавленных солях.

Учитывая образование на твердом электроде поверхностного сплава, можно вычислять потенциал электрода по уравнению, аналогичному уравнению Тюринга

$$E = E_M^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_M}{c_s^0 \cdot f_s}, \quad (10)$$

где  $E_M^0$  — «нормальный» электродный потенциал сплава;  $a_M$  — активность металла, диффундирующего в электрод;  $c_s^0$  — концентрация ионов восстанавливающегося металла в приэлектродном слое;  $f_s$  — коэффициент активности для этих ионов. Учитывая уравнение (6), можно написать

$$i = k_s (c_s - c_s^0), \quad (11)$$

где  $k_s$  — константа;  $c_s$  — концентрация ионов во всем объеме раствора,  $c_s^0$  — концентрация ионов в приэлектродном слое.

Из уравнений (4) и (11) находим

$$c_s^0 = \frac{i_d - i}{k_s}. \quad (12)$$

Далее допускаем, что активность металла, выделяющегося на платиновом электроде в его поверхностном слое, зависит от силы тока, и эта зависимость определяется соотношением:

$$a_M = k_a \cdot i, \quad (13)$$

где  $k_a$  — константа.

Подставляя в уравнение (10) значения  $a_M$  и  $c_s^0$  из уравнений (12) и (13), получаем:

$$E = E_M^0 + \frac{RT}{nF} \ln f_s - \frac{RT}{nF} \ln k_a - \frac{RT}{nF} \ln k_s - \frac{RT}{nF} \ln i + \frac{RT}{nF} \ln (i_d - i). \quad (14)$$

Объединяя все постоянные величины в одну константу

$$E_M^0 + \frac{RT}{nF} \ln f_s - \frac{RT}{nF} \ln k_a - \frac{RT}{nF} \ln k_s = \text{const}, \quad (15)$$

окончательно имеем:

$$E = \text{const} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{i}{i_d - i}. \quad (16)$$

Уравнение (16) идентично уравнению Гейровского — Ильковича.

Полученные нами<sup>14</sup> полярограммы для восстановления на твердом платиновом электроде ионов  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Tl}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$  на фоне расплавленной селитры полностью описываются уравнением

(16). График, построенный в координатах  $E - \lg \frac{i}{i_d - i}$ , представляет собой прямую.

На рис. 3 представлен график для восстановления ионов серебра. Аналогичные графики были получены и для всех остальных исследованных нами ионов.

Уравнение (16) требует, чтобы предлогарифмический коэффициент  $\frac{RT}{nF}$  был равен обратной величине  $\lg \alpha$ , где  $\alpha$  — угол наклона прямой, построенной в координатах

$$E, \lg \frac{i}{i_d - i}.$$

Полученные нами экспериментальные данные<sup>14</sup> в основном подтверждают это, как видно из табл. 1, в которой приведены величины

$$\frac{\Delta E}{\Delta \lg i / i_d - i},$$

найденные из эксперимента и вычисленные теоретически, исходя из того, что

$$\frac{\Delta E}{\Delta \lg i / i_d - i} = \frac{2,3 \cdot RT}{nF}. \quad (17)$$

Данные табл. 1 относятся к температуре 340°.

Для всех ионов, кроме ионов магния, предлогарифмический коэффициент, найденный из графика, построенного на основании экспериментальных данных, удовлетворительно совпадает (учитывая специфику работы с расплавленными солями) с теоретически рассчитанным.

В отличие от полярографических волн, полученных в водных растворах на ртутном капельном электроде, волны, относящиеся к расплавленным солям, не вполне симметричны. Поэтому константа в уравнении (16) не обладает таким постоянством, какое наблюдается для потенциала полуволны при применении ртутного капельного электрода. Однако, как показывают экспериментальные данные, эта константа почти не зависит от концентрации и все же сохраняет относительное постоянство; ее условно можно назвать

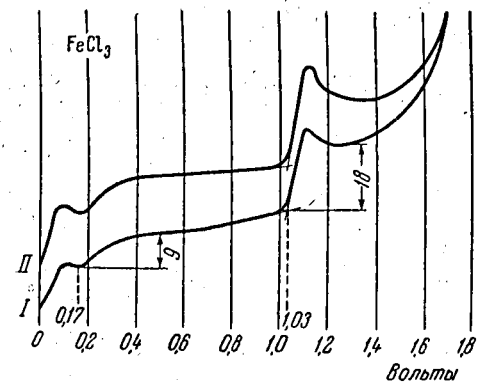


Рис. 3. Зависимость потенциала от  $\lg \frac{i}{i_d - i}$ . Раствор  $\text{AgNO}_3$  в  $\text{NaNO}_3$ , концентрация — 0,015% мол.  $\lg \alpha = 0,121$

«потенциалом полуволны». Это подтверждают экспериментальные данные, взятые из ранее опубликованной работы<sup>14</sup> и приведенные в табл. 2.

Величины, приведенные в табл. 1, найдены из графиков, построенных в координатах  $E, \lg \frac{i}{i_d - i}$ , и соответствуют значениям при

$$\lg \frac{i}{i_d - i} = 0.$$

На справедливость уравнения (16) указывает Ремпель<sup>25</sup>, который исследовал электролитическое выделение водорода из недообезвоженного расплавленного карналита. Применяя твердый молибденовый катод, Ремпель получил для водорода предельный ток и полярографическую волну, которая прекрасно описывается этим уравнением.

Экспериментальные данные, полученные Човныком<sup>26</sup>, также находятся в хорошем согласии с уравнением (16). Позже Панченко<sup>27</sup> выполнил полярографическое исследование расплавленных хлоридов (на фоне расплавленного хлористого калия), которое подтвердило как справедливость уравнения (16), так и хорошее согласие экспериментальных величин угловых коэффициентов с вычисленными.

ТАБЛИЦА 1

| Ионы             | $\frac{\Delta E}{\Delta \lg i/i_d - i}$<br>из эксперимен-<br>тальных данных | $2,3 \cdot \frac{RT}{nF}$<br>(расчетные<br>данные) | $\frac{\Delta E}{\Delta \lg i/i_d - i} -$<br>$\frac{2,3 \cdot RT}{nF}$ |
|------------------|-----------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|
| Mg <sup>2+</sup> | 0,098                                                                       | 0,060                                              | +0,038                                                                 |
| Zn <sup>2+</sup> | 0,080                                                                       | 0,060                                              | +0,020                                                                 |
| Tl <sup>+</sup>  | 0,107                                                                       | 0,120                                              | -0,013                                                                 |
| Pb <sup>2+</sup> | 0,068                                                                       | 0,060                                              | +0,008                                                                 |
| Cd <sup>2+</sup> | 0,060                                                                       | 0,060                                              | 0,000                                                                  |
| Ni <sup>2+</sup> | 0,074                                                                       | 0,060                                              | +0,014                                                                 |
| Co <sup>2+</sup> | 0,062                                                                       | 0,060                                              | +0,002                                                                 |
| Cu <sup>2+</sup> | 0,074                                                                       | 0,060                                              | +0,014                                                                 |
| Ag <sup>+</sup>  | 0,121                                                                       | 0,120                                              | +0,001                                                                 |

ТАБЛИЦА 2

| Величины const в уравнении (16) в вольтах |                  |                  |                  |                  |                 |                 |
|-------------------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|-----------------|
| Ионы<br>Концентрация<br>в мол. %          | Zn <sup>2+</sup> | Cd <sup>2+</sup> | Co <sup>2+</sup> | Ni <sup>2+</sup> | Ag <sup>+</sup> | Tl <sup>+</sup> |
| 0,030 . . . . .                           | 1,26             | 1,08             | —                | 1,02             | 0,87            | —               |
| 0,045 . . . . .                           | —                | 1,08             | 0,95             | —                | 0,90            | 1,18            |
| 0,060 . . . . .                           | 1,28             | 1,08             | 0,96             | 1,04             | 0,92            | 1,20            |
| 0,075 . . . . .                           | —                | 1,08             | 0,96             | —                | 0,90            | —               |
| 0,090 . . . . .                           | 1,30             | —                | —                | 1,04             | —               | 1,20            |
| Средние значения const .                  | 1,28             | 1,08             | 0,96             | 1,03             | 0,89            | 1,19            |

Таким образом, можно считать в значительной мере обоснованным применением уравнения (16), идентичного уравнению Гейровского—Ильковича, для полярографических волн, снятых в расплавленных электролитах с использованием твердых электродов. Высказанная точка зрения не исключает и других возможных трактовок характера полярографических волн, снятых на твердых электродах в расплавах. Дальнейшие исследования в этой области смогут решить данный вопрос.

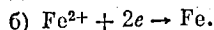
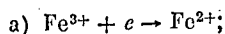
### 3. ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСПЛАВЛЕННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

В задачу полярографического исследования расплавленных солей обычно входило выяснение характера и свойств ионов, находящихся в расплавленном электролите, изучение поведения этих ионов, выяснение молекулярного состояния расплавленных солей.

Кроме наших исследований<sup>7,14,24</sup>, сюда относятся работы Ремпеля<sup>25</sup>, Човныка<sup>26,28</sup>, Панченко<sup>23</sup>. В нашей первой работе исследованы хлориды и бромиды металлов соответственно на фоне  $\text{AlCl}_3 - \text{NaCl}$  и  $\text{AlBr}_3 - \text{NaBr}$ .

При определенных концентрациях были получены полярографические волны, а также определены потенциалы выделения металлов. Зависимость характера полярограмм от концентрации ионов дает указание на комплексобразование в расплавах.

На примере полярограммы для хлорного железа (рис. 4) было показано, что восстановление ионов  $\text{Fe}^{3+}$  протекает ступенчато:



Как видно из рис. 4, высота волны для второго потенциала вдвое больше, чем для первого.

Позже нами были исследованы нитраты и хлориды металлов на фоне расплавленной селитры. Нитраты серебра, цинка, кадмия и магния растворяются в расплавленной селитре.

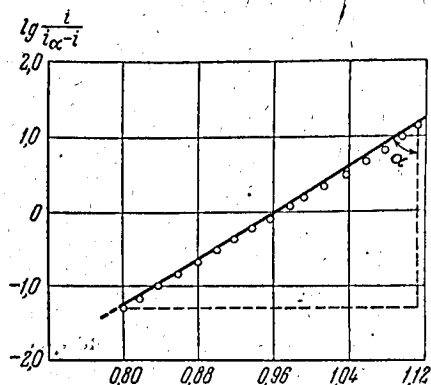


Рис. 4. Полярограмма для раствора  $\text{FeCl}_3$  в  $\text{NaCl}-\text{AlCl}_3$

Нитраты других тяжелых металлов (кобальта, никеля, меди) — термически нестойки, а потому их растворы в расплавленной селитре не могут быть получены. Однако оказалось, что многие хлориды металлов хорошо растворяются в расплавленной селитре. Это дало возможность получить азотнокислый расплавленный электролит, содержащий ионы тяжелых металлов, нитраты которых термически не стойки.

Исследование потенциалов выделения металлов показало, что для одного и того же иона получается одно и то же значение, независимо от того, был ли растворен в расплавленной селитре нитрат или хлорид этого металла.

Потенциалы выделения ионов некоторых металлов на фоне расплавленной селитры были исследованы также Ляликовым<sup>29</sup>.

В табл. 3 приведены данные, полученные различными авторами для

ТАБЛИЦА 3

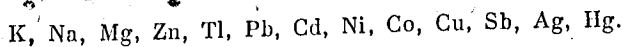
| Ионы                         | Наши данные |           | Данные Ляликова |           | Данные Штейнберга и Пэчтрайба |           |
|------------------------------|-------------|-----------|-----------------|-----------|-------------------------------|-----------|
|                              | $E_M$       | $E_{1/2}$ | $E_M$           | $E_{1/2}$ | $E_M$                         | $E_{1/2}$ |
| $\text{K}^+$                 | -2,20       | —         | —               | —         | —                             | —         |
| $\text{Na}^+$                | -2,10       | —         | —               | —         | —                             | —         |
| $\text{Mg}^{2+}$             | -1,30       | -1,38     | —               | —         | —                             | —         |
| $\text{Zn}^{2+}$             | -1,25       | -1,28     | —               | —         | -0,88                         | -0,90     |
| $\text{Pb}^{2+}$             | -1,13       | -1,18     | +0,25           | —         | -0,47                         | -0,50     |
| $\text{Cd}^{2+}$             | -1,07       | -1,08     | -0,42           | -0,87     | -0,55                         | -0,57     |
| $\text{Ni}^{2+}$             | -1,02       | -1,04     | -0,65           | —         | -0,36                         | -0,37     |
| $\text{Co}^{2+}$             | -0,95       | -0,96     | -1,00           | —         | —                             | —         |
| $\text{Cu}^{2+}$             | -0,93       | -0,94     | +0,10           | —         | —                             | —         |
| $\text{Sb}^{3+}$             | -0,92       | —         | —               | —         | —                             | —         |
| $\text{Ag}^+$                | -0,86       | -0,92     | -0,03           | —         | —                             | —         |
| $\text{Ti}^+$                | -1,15       | -1,20     | —               | —         | —                             | —         |
| $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ | —           | —         | -0,40           | —         | —                             | —         |
| $\text{Hg}^{2+}$             | —           | —         | $\pm 0,00$      | —         | —                             | —         |

Примечание.  $E_M$  — потенциал выделения;  $E_{1/2}$  — потенциал полуволны.

потенциалов полуволны и для потенциалов выделения металлов из расплавленной соли как растворителя. Эти данные взяты из опубликованных работ.

Величины Штейнберга и Нэчтрайба получены на капельном ртутном электроде и приведены в отношении каломельного электрода сравнения. Они не могут совпадать с данными Ляликова и нашими, поскольку последние измерены по отношению к платиновому аноду. Менее понятны расхождения между величинами Ляликова и нашими. Для потенциалов выделения всех металлов, кроме кобальта, наши данные весьма отличаются от соответствующих величин Ляликова.

На основании полярографических исследований оказалось возможным составить электрохимический ряд напряжений металлов в расплавленной соли. Металлы располагаются в нем в следующей последовательности:



Раньше этот ряд не был известен.

В табл. 4 приведены потенциалы выделения металлов из расплавленных хлоридов, определенные из полярограмм.

Для потенциала выделения водорода из расплавленного карналлита при 735° Ремпель<sup>25</sup> нашел величину +1,51 V в отношении магниевого электрода сравнения. Для углового коэффициента

$$\frac{\Delta E}{\Delta \lg i / i_d - i} = \frac{2,3 RT}{n \cdot F}.$$

Ремпель нашел величину 0,207 вместо 0,200, рассчитанной теоретически, принимая  $n = 1$ . На этом основании Ремпель сделал вывод о молекулярном состоянии водорода в расплавленном карналлите.

ТАБЛИЦА 4

| Ионы             | Потенциалы выделения на фоне NaCl-KCl-LiCl по данным Ю. Ляликова (в вольтах) |       | Потенциалы выделения на фоне NaCl-LiCl, по нашим данным при температуре 300° (в вольтах) | Потенциалы выделения на фоне KCl по данным И. Д. Панченко при температуре 770° |
|------------------|------------------------------------------------------------------------------|-------|------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|
|                  | $i^\circ$                                                                    | $E_M$ |                                                                                          |                                                                                |
| Al <sup>3+</sup> |                                                                              |       | -1,78                                                                                    |                                                                                |
| Mn <sup>2+</sup> |                                                                              |       | -1,63                                                                                    |                                                                                |
| Zn <sup>2+</sup> |                                                                              |       | -1,30                                                                                    |                                                                                |
| Cd <sup>2+</sup> | 700                                                                          | -0,30 | -1,15                                                                                    | -1,05                                                                          |
| Fe <sup>2+</sup> |                                                                              |       | -1,03                                                                                    |                                                                                |
| Pb <sup>2+</sup> |                                                                              |       | -1,02                                                                                    | -1,10                                                                          |
| Co <sup>2+</sup> | 450                                                                          | -0,54 | -0,86                                                                                    |                                                                                |
| Cu <sup>2+</sup> | 445                                                                          | +0,08 | -0,83                                                                                    |                                                                                |
| Ni <sup>2+</sup> | 480                                                                          | -0,50 | -0,78                                                                                    |                                                                                |
| Sb <sup>3+</sup> |                                                                              |       | -0,75                                                                                    |                                                                                |
| Ag <sup>+</sup>  |                                                                              |       | -0,72                                                                                    | -0,88                                                                          |
| Br <sup>2+</sup> | 460                                                                          | +0,55 | -0,57                                                                                    |                                                                                |

Н. Човнык<sup>26</sup>, применяя серебряный электрод сравнения и платиновый анод, исследовал анодное окисление ионов двухвалентного олова. Полученная им полярографическая волна хорошо описывается уравнением (16). Для потенциала полуволны Човнык получил величину 0,31 V в отношении серебряного электрода. Позже Човнык<sup>28</sup> опубликовал результаты полярографического исследования расплавленных систем типа цинковых каинитов, в которых установил наличие прочных комплексов.

#### 4. ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕЙ В АНАЛИТИЧЕСКИХ ЦЕЛЯХ

Полярография расплавленных солей в аналитических целях разрабатывалась главным образом Ляликовым. Уже в своей первой работе<sup>5</sup> Ляликов на примере раствора  $\text{CdCl}_2$  в  $\text{KNO}_3$  указал на прямолинейную зависимость между высотой полярографической волны и концентрацией. Таким образом, для расплавленных солей была показана справедливость соотношения

$$i_d = K \cdot c,$$

лежащего в основе полярографического анализа. Позже Ляликов<sup>30,31</sup> разработал полярографический метод количественного определения ионов  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  на фоне расплавленных нитратов, а для ионов  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  на фоне расплавленных хлоридов. Полярографический метод определения ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ag}^+$  был также разработан на фоне расплавленных силикатов<sup>29,31</sup>.

Полярографическое определение ионов на фоне расплавленных азотнокислых солей может быть затруднено малой устойчивостью соответствующих солей при температуре полярографирования.

Для количественного определения металлов, нитраты которых термически мало устойчивы, Ляликов рекомендует добавлять в расплав кислые соли, например  $\text{KHSO}_4$ . Однако иногда и таким путем невозможно получить азотнокислые расплавы, содержащие ионы некоторых металлов, например  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  и др. Это объясняется неустойчивостью не только нитратов, но и сульфатов этих металлов, которые могли бы образоваться при добавлении в расплав кислых солей ( $\text{NaHSO}_4$  или  $\text{KHSO}_4$ ). Более удобным оказалось полярографическое определение ионов на фоне расплавленных хлоридов. Правда, Ляликов считает, что для ионов с потенциалом восстановления ниже  $-1,0 \text{ V}$  полярографическое определение на фоне расплавленных солей, в том числе расплавленных хлоридов, невозможно.

Среднюю ошибку при полярографическом определении ионов на фоне расплавленных хлоридов Ляликов оценивает в 4%.

Значительно большие затруднения возникают при полярографическом определении ионов на фоне расплавленных силикатов. Высокая агрессивность расплавленных силикатов исключает возможность пользоваться керамическими и кварцевыми тиглями и трубками. «Макающийся» твердый электрод оказался здесь настолько непригодным, что от него отказался и его автор — Ляликов. Последний рекомендует в этом случае пользоваться твердым микроэлектродом.

Большая электропроводность расплавленных силикатов затрудняет подбор шунта и погашение конденсаторных токов. Полярограммы имеют «ползущий» характер с нечетко выявленными предельными токами. Определение высот полярографических волн на таких полярограммах довольно затруднительно. На основании опубликованных материалов можно судить, что Ляликову удалось получить на фоне расплавленных силикатов волны лишь двух ионов:  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ag}^+$ . Во всех случаях Ляликовым построены калибровочные прямые, позволяющие производить количественное определение ионов в расплавленных солях на основании высоты полярографической волны.

Из других работ, посвященных количественной полярографии на фоне расплавленных солей, заслуживают внимания исследования Ремпеля и Малковой. Последние разработали полярографический метод определения ионов серы  $\text{S}^{2-}$  на фоне расплавленной смеси, состоящей из хлористого натрия и хлористого калия.

Работа Ремпеля и Малковой является примером анодной полярографии в расплавленных солях. Анодом служил графитовый стержень, обтянутый тугоплавким стеклом. Анодный потенциал измерялся по отноше-

нию к свинцовому электроду сравнения, предложенному Артамоновым<sup>31</sup>. Электролит состоял из смеси солей:  $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{PbCl}_2$ .

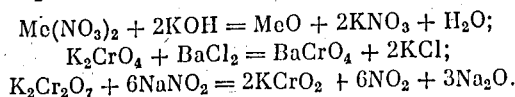
Авторы нашли, что полярографическим путем возможно определение содержания серы в расплаве в пределах от  $10^{-4}$  до  $10^{-5}$  вес. %.

Полученные Ремпелем и Малковой полярографические кривые хорошо описываются уравнением (16). Для графика, построенного в координатах

$E, \lg \frac{i}{i_d - i}$ , угловой коэффициент оказался равным 0,114 вместо величины 0,097, вычисленной теоретически.

## 6. ВОЛЬТАМПЕРНОЕ ТИТРОВАНИЕ

Первая попытка применения вольтамперного титрования при исследовании расплавленных электролитов принадлежит Ляликову<sup>23</sup>. Для этой цели Ляликов предлагает использовать либо образование осадков, не растворимых в расплавленных солях, либо реакции окисления-восстановления, например



Для титрования Ляликов рекомендует использовать метод микронавесок. При выпадении в осадок нерастворимого окисла металла высота волны катиона падает. Сравнивая полярограммы при различных микронавесках, находят эквивалентную точку.

Использование вольтамперного титрования при исследовании расплавленных электролитов нам представляется весьма интересным. Однако имеющийся в этой области экспериментальный материал настолько скуден, что не позволяет сделать более определенных выводов о перспективности данного метода.

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Избеков, *Z. anorg. Chem.*, 1929, 185, 324.
2. В. А. Избеков, Н. Г. Човнык, *Зап. Ин-та хим. АН УССР*, 1937, 4, 57.
3. Ю. К. Делимарский, В. А. Избеков, *Зап. Ин-та хим. АН УССР*, 1936, 3, 511.
4. С. В. Карначев, С. И. Ремпель, Е. Ф. Иордаи, *ЖФХ*, 1939, 13, 1087.
5. Ю. С. Ляликов, В. И. Кармазин, *Зав. лаб.*, 1948, 14, 144.
6. N. H. Nachtrieb, M. Steinberg, *J. Am. chem. Soc.*, 1948, 70, 2613.
7. Ю. К. Делимарский, Е. М. Скобец, Л. С. Беренблюм, *ЖФХ*, 1948, 22, 1108.
8. M. Steinberg, N. H. Nachtrieb, *J. Am. chem. Soc.*, 1950, 72, 3558.
9. Ю. С. Ляликов, В. И. Кармазин, *Зав. лаб.*, 1948, 14, 38.
10. Е. М. Скобец, С. А. Качерова, *Зав. лаб.*, 1947, 13, 133.
11. Е. М. Скобец, Л. С. Беренблюм, Н. И. Атаманенко, *Зав. лаб.*, 1948, 14, 131.
12. В. Тюрин, *Z. phys. Chem.*, 1890, 5, 340.
13. И. Кольтгоф, Д. Лингейн, *Полярография*, Госхимиздат, 1948, стр. 161.
14. Ю. К. Делимарский, И. Д. Панченко, *Укр. хим. ж.*, 1953, 19, 47.
15. Е. М. Скобец, П. П. Туров, В. Д. Рябоконь, *Зав. лаб.*, 1948, 14, 7, 772.
16. Е. М. Скобец, И. Д. Панченко, В. Д. Рябоконь, *Зав. лаб.*, 1948, 14, 11, 1307.
17. Е. М. Скобец, П. Туров, *Зав. лаб.*, 1949, 15, 4, 411.
18. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, *Кинетика электродных процессов*, Изд. МГУ, 1952, стр. 88, 103.
19. Е. М. Скобец, Н. Кавецкий, *ЖФХ*, 1950, 24, 1486.
20. Ю. К. Делимарский, В. Ф. Марков, Л. С. Беренблюм, *ЖФХ*, 1953, 27, 1848.
21. Р. Баррер, *Диффузия в твердых телах*, 1948.
22. Р. Ф. Мейль, *Усп. физ. наук*, 1938, 19, 492.

23. Kawalki, Wied, Ann, 1894, 52, 166, 300.
24. Ю. К. Делимарский, И. Д. Панченко, ДАН, 1953, 91, 115.
25. С. И. Ремпель, ДАН, 1950, 74 331.
26. Н. Г. Човиик, ДАН, 1952, 87, 1033.
27. И. Д. Панченко, Полирографическое исследование расплавленных солей, диссертации, 1953, Киев.
28. Н. Г. Човиик, Сборник статей по общей химии, 1953, 1, 176.
29. Ю. С. Ляликов, Ж. анал. хим., 1953, 8, 38.
30. Ю. С. Ляликов, Ж. анал. хим., 1950, 5, 323.
31. Б. П. Артамонов, Сборник по электрохимии расплавленных солей, ГИПХ, 1940, вып. 33, 39.