

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ В СЖИЖЕННЫХ
ГАЗАХ

VI. ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ В ЖИДКОМ АММИАКЕ

В. А. Плесков и А. М. Монозон

Изучение электродных потенциалов металлов в жидком аммиаке представляется нам весьма существенным. Показывая во многих отношениях большое сходство с водой, образуя с солями типичных металлов достаточно хорошо ионизированные растворы, жидкий аммиак несомненно обладает рядом специфических особенностей, делающих сравнение потенциалов в водных и аммиачных растворах весьма интересным. К числу этих особенностей прежде всего следует отнести значительно большую поляризуемость молекулы аммиака по сравнению с водой. Это обстоятельство, наряду с меньшей диэлектрической постоянной, несомненно связано с повышенной способностью аммиака к образованию различного рода комплексов и может привести к заметным отличиям электродных потенциалов, ионы которых образуют с аммиаком особенно прочные сольваты.

Таким образом изучение электродных потенциалов может привести к определенным заключениям относительно сравнительной степени сольватации различных ионов в водных и аммиачных растворах.

Определению электродных потенциалов в жидком аммиаке была посвящена работа Джонсона и Вильсмора¹. Она охватила значительный фактический материал и дала представление о характере ряда напряжений металлов в жидком аммиаке, оказавшегося, в общем, сходным с рядом напряжений в водных растворах. Следует, однако, отметить, что в ряде случаев названные авторы провели определения с растворами солей, содержащих кристаллизационную воду. В частности, это касается потенциала меди в растворе $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Между тем, согласно работе Гренинга и Кеди², следы воды в жидком аммиаке вызывают значительные изменения величины напряжений разложения и, по всей вероятности, и электродных потенциалов. Те же замечания можно сделать по поводу появившейся в последнее время работы Костеню³, которая к тому же содержит данные относительно потенциалов только свинца, серебра и кадмия. Поэтому нам представлялось необходимым провести определения электродных потенциалов с вполне безводными растворами, по возможности элиминировав источники ошибок, игравшие роль в работе Джонсона и Вильсмора и Костеню.

Экспериментальная часть

Определения электродных потенциалов были проведены в приборе, изображенном на рис. 1. Он состоял из трех сосудов *I*, *II*, и *III* объемом приблизительно по 40 см³. Сосуды *I* и *III* являлись полуэлементами цепи, э. д. с. которой подлежала измерению. Электроды были закреплены на шлифах *M* и *N*, причем в *I* находилась пара электродов из исследуемого металла, в *III* — свинцовый электрод, служивший нормальным (см. ниже). Перед началом опыта в оба полуэлемента через те же шлифы вводились навески

соответствующих солей. Посредством капиллярных трубок l и k оба полуэлемента соединялись с центральным сосудом II , в который вводилось через шлиф P значительное количество сухого азотнокислого калия.

Перед опытом из прибора тщательно вытеснялся весь воздух, для чего через шлиф R и краны T , T_2 и T_3 длительное время пропускался ток сухого электролитического водорода (следы кислорода удалялись пропусканием через накаливаемый палладированный асбест, осушка производилась твердым КОН и амидом натрия). В первоначальных опытах вместо водорода употреблялся чистый азот. Затем прибор помещался в криостат (дюаровский сосуд, емкостью около 1,5 л, наполненный ацетоном и охлаждаемый твердой углекислотой), температура понижалась до -70° и во всех трех сосудах конденсировался, через тот же шлиф R и краны T , чистый жидкий аммиак. Осушительная система описана в нашей предыдущей работе⁴.

Конденсация аммиака в полуэлементах производилась до тех пор, пока раствор не достигал меток C_1 и C_2 , в центральном же сосуде, где готовился насыщенный раствор KNO_3 , жидкость заполняла около $3/4$ его объема. К концу конденсации температура в криостате повышалась до -50° . Затем все растворы тщательно перемешивались током водорода.

Замыкание цепи перед измерением производилось путем передавливания небольшой части растворов из полуэлементов по капиллярам l и k в центральный сосуд, причем уровни растворов во всех трех сосудах устанавливались на одинаковой высоте. Замыкающей жидкостью служил, таким образом, насыщенный раствор KNO_3 . Этим способом мы старались, по возможности, уменьшить неопределенность, обязанную возникновению диффузионных потенциалов (из всех возможных солей KNO_3 представляется наиболее подходящей, ввиду того, что ионы K и NO_3 в жидком аммиаке имеют почти равные подвижности). Сравнительно длинные и узкие капилляры l и k препятствовали диффузии, тем более, что раствор KNO_3 имел значительно большую плотность. Это подтверждалось постоянством измеряемых э. д. с. в течение длительных (2—3 часа) промежутков времени.

Все измерения проведены при $-50^\circ C$, причем колебания температуры в криостате не превышали $\pm 0,2^\circ$.

Предварительные опыты показали, что свинец в растворе $Pb(NO_3)_2$ в жидком аммиаке обладает весьма устойчивым и воспроизводимым потенциалом. Нами были испробованы электроды из листового свинца (Кальбаума) со свежей поверхностью разреза, а также электроды, покрытые свинцом электролитически (из водного раствора фторбората свинца или из раствора PbJ_2 в жидком аммиаке). Все они дали значения, сходящиеся до 0,2—0,3 мВ. Поэтому свинцовый электрод (свинец Кальбаума со свежей поверхностью разреза) в 0,1 N раствора $Pb(NO_3)_2$ в жидком аммиаке был нами выбран за нормальный, употреблявшийся при измерениях потенциалов всех металлов.

Измерительная установка представляла обычную компенсационную схему. В качестве нуль-инструмента служил зеркальный гальванометр Гартмана и Брауна, чувствительностью $4 \cdot 10^{-10}$ А. Нормальный элемент был сравнен с элементом Вестона, имевшим паспорт Reichsanstalt. Точность отсчетов составляла 0,1—0,2 мВ.

Все употреблявшиеся реактивы обладали высокой степенью чистоты, при-

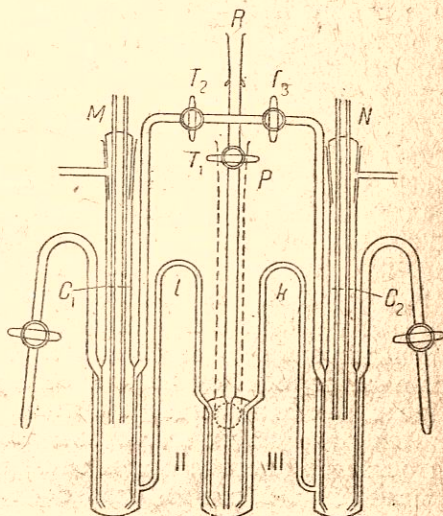


Рис. 1.

чем особое внимание было обращено на получение вполне безводных препаратов.

Водородный электрод. Как хорошо известно из классических работ Франклина и Крауса, ион аммония является в жидком NH_3 аналогом гидратированного иона водорода (H_3O^+). Ввиду того, что прочность NH_4^+ ($\text{H}^+ + \text{NH}_3$) несомненно значительно выше прочности H_3O^+ , измерение потенциала водородного электрода в аммиачных растворах представляет особый интерес. В литературе имеются указания на то, что подобное измерение связано с большими затруднениями. В частности Цинтль и Неймайер⁵ нашли, что различным образом приготовленные водородные электроды в растворах NH_4Cl в жидком аммиаке вообще не обладают сколько-нибудь воспроизводимым потенциалом. К. Фредегаген⁹ приводит результаты некоторых измерений с водородным электродом, ничего не упоминая, однако, о методике. Как отметили уже Цинтль и Неймайер, в цитированной выше работе, некоторые из результатов, полученных Фредегагеном, представляются сомнительными (в частности мало вероятно, что, как следует из этой работы, активность иона NH_4^+ в 0,1 N растворе NH_4NO_3 в 10^5 раз больше активности его в насыщенном ($\sim 0,5$ N) растворе NH_4Cl).

В противоположность Цинтлю и Неймайеру нам удалось получить вполне определенные и воспроизводимые значения потенциала водородного электрода в растворах NH_4NO_3 в жидком аммиаке. Два платиновых тщательно платинированных электрода (поверхностью около 2 см^2 каждый) помещались в полуэлемент I таким образом, что после замыкания цепи они оказывались наполовину погруженными в раствор. После конденсации NH_3 раствор насыщался водородом, ток которого непрерывно пропусклся во все время измерения. Как показали многочисленные опыты, непосредственно после погружения в раствор потенциал платиновых электродов непостоянен и сильно сдвинут в положительную сторону. По прошествии некоторого времени, которое может колебаться от нескольких минут до многих часов, наблюдается, однако, внезапное и быстро протекающее выравнивание потенциала, заканчивающееся обычно в течение 10—20 мин., после чего значение потенциала обоих платиновых электродов совпадает в пределах 0,05—0,1 mV и остается постоянным в течение многих часов. Это может быть иллюстрировано рис. 2, где по оси абсцисс отложено время, а по оси ординат — потенциалы пары водородных электродов (по отношению к нормальному свинцовому электроду). Несомненно, что именно наличием первого периода, длина которого в высшей степени зависит от предшествующей обработки электродов, объясняется неудача Цинтля и Неймайера. Причина непостоянства потенциала в первый период, по видимому, обязана пассивированию электродов кислородом. Действительно, предварительная катодная поляризация электродов в водном растворе H_2SO_4 (до выделения водорода) чрезвычайно ускоряет установление нормального потенциала. Если же подобная поляризация производится непосредственно в растворе NH_4NO_3 в жидком аммиаке, то потенциал устанавливается в течение 2—3 мин. после размыкания тока. Напротив, после анодной поляризации в водном растворе H_2SO_4 электроды пассивируются настолько, что установление потенциала затягивается до нескольких суток. По соображениям экспериментального порядка мы вели определения при помощи катодной поляризации в водном растворе. Колебания потенциала в отдельных опытах не превышали 0,5 mV. В среднем э. д. с. цепи $\text{Pt} | \text{H}_2 | 0,1 \text{ N } \text{NH}_4\text{NO}_3 | \text{насыщ. KNO}_3 | 0,1 \text{ N } \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 | \text{Pb}^+$ равна 0,351₆ V при —50,0° C, причем водородный электрод заряжен отрицательно.

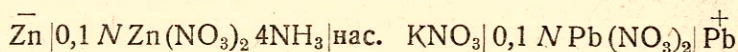
Следует отметить, что парциальное давление насыщенного водорода составляло (за вычетом упругости NH_3) 450 мм.

Ввиду большого интереса, который представляет знание активности ионов аммония (водорода) в аммиачных растворах, в настоящее время нами поставлена работа по измерению э. д. с. концентрационных цепей с рас-

творами солей аммония. Предварительные опыты показали, что потенциал водородного электрода является вполне закономерной функцией концентрации ионов NH_4^+ .

Цинк. Электроды имели форму палочек из химически чистого цинка (Кальбаум), закрепленных в плотно подогнанных стеклянных трубках (напаянных на шлиф). Свободная поверхность каждого из двух электродов была около 2 см^2 . Промежуток между стеклом и металлом заливался парафином. Непосредственно перед измерением тщательно очищенные электроды покрывались плотным слоем электролитического цинка (из раствора ZnSO_4). Ввиду трудности получения безводного $\text{ZnS}(\text{NO}_3)_2$, электролитом служил $0,1 \text{ N}$ раствор безводного аммиаката $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$. Последний был приготовлен согласно указаниям Эфраима⁷.

Потенциал цинка вполне устойчив и хорошо воспроизводится. Э. д. с. цепи



равна $0,848_5 \text{ V}$ ($-50,0^\circ$).

Кадмий. Электроды, устроенные аналогично цинковым, были сделаны из химически чистого кадмия (Кальбаума), покрывавшегося перед опытом

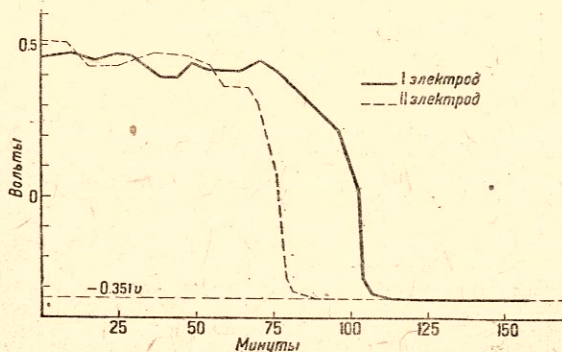


Рис. 2.

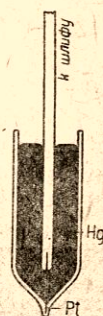
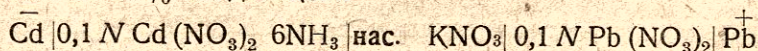


Рис. 3.

электролитически из раствора CdSO_4). Электролитом служил $0,1 \text{ N}$ раствор безводного аммиаката $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{NH}_3$. Аммиакат был приготовлен из $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ путем двукратной перекристаллизации из безводного жидкого аммиака. Следует отметить, что это соединение обладает выдающимся по величине отрицательным температурным коэффициентом растворимости в жидком аммиаке. При -70° растворимость порядка 30% , при 0° — не более $2-3\%$. Э. д. с. цепи

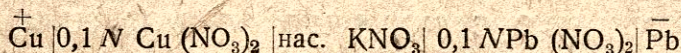


равна $0,522_0 \text{ V}$ ($-50,0^\circ$).

Воспроизводимость несколько хуже, чем у цинка, в пределах $0,5 \text{ mV}$.

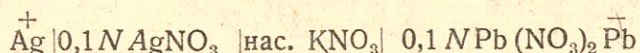
Медь. Электродами служили химически чистая медь (Кальбаум), покрытая электролитически из раствора CuSO_4 . В качестве электролита употреблялся $0,1 \text{ N}$ раствор аммиаката $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$, приготовленного согласно указаниям Хорна.

Медный электрод показывает сравнительно большие колебания потенциала — до 5 mV в отдельных случаях. В среднем из наиболее надежных опытов э. д. с. цепи



равен $0,103_9 \text{ mV}$ при $-50,0^\circ$.

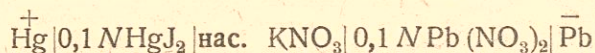
Серебро. Электроды, сделанные из химически чистого серебра (Кальбаум) имели несколько меньшую поверхность — около 1 см^2 , покрывавшуюся электролитически в растворах AgNO_3 и $\text{AgNO}_3 + \text{KCN}$. Как и у меди, наблюдались заметные колебания потенциала, что отмечалось и прежними исследователями⁹. В среднем э. д. с. цепи



равна $0,472_5 \text{ mV}$ при $-50,0^\circ$.

Ртуть. Ртутный электрод был устроен, как показано на рис. 3. Следует подчеркнуть, что при температуре опыта металл находился в твердом состоянии.

Измерения потенциала по отношению к иону Hg^+ в жидком аммиаке не представляется возможным, так как все соли закиси ртути реагируют с NH_3 . Из солей окиси $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ может быть получена в безводном состоянии лишь с большим трудом. Ввиду этого потенциал ртутного электрода был измерен в $0,1 N$ растворе HgJ_2 . Несмотря на все принятые предосторожности, в растворе последней в жидком NH_3 с течением времени появилась слабая муть, что несколько понижает точность определения э. д. с. цепи:



равна $0,414_0 \text{ mV}$ ($-50,0^\circ$) и хорошо воспроизводится.

Обсуждение результатов

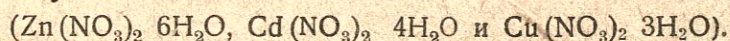
В табл. 1 сопоставлены данные Джонсона и Вильсмора с полученными нами (первая строка).

ТАБЛИЦА 1

Данные	Zn	Cd	Pb	H ₂	Cu	Ag	Hg
Наши	$-0,848_5$	$-0,510_0$	0	$-0,331_6$	$0,103_9$	$0,472_5$	$0,414_0$
Джонсон и Вильсмор	$-0,891$	$-0,601$	0	—	0,18	0,448	0,380
Костеню	—	$-0,514$	0	—	—	0,454	—

Все данные отнесены к потенциалу $\text{Pb} | 0,1 N \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, принятому за 0. Данные Джонсона и Вильсмора получены для $-33,5^\circ$; данные Костеню пересчитаны на -50°C .

Как видно из таблицы, расхождение между нашими данными и данными Джонсона и Вильсмора довольно значительно. Для цинка и кадмия оно частично объясняется тем, что названные авторы определяли потенциал в $0,01 N$ растворах. Однако даже если учесть это обстоятельство, равно как и различие в температуре, в случае кадмия (а также меди) остается заметное расхождение, обязанное, повидимому, тому, что Джонсон и Вильсмор, как сказано выше, работали с растворами солей, содержавших кристаллизационную воду



К сожалению, до настоящего времени не существует точных данных об активности ионов в растворах в жидком аммиаке. Мы были вынуждены,

поэтому, для того чтобы по возможности исключить связанную с этим неопределенность, воспользоваться при вычислении нормальных электродных потенциалов приблизительной оценкой коэффициентов активности по кондуктометрическим данным. Этот способ не может, конечно, претендовать на значительную точность, тем более, что для HgJ_2 и $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ данные по электропроводности отсутствуют, а для $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ неизвестны точные значения предельной электропроводности. Возможная ошибка при вычислении нормальных потенциалов не превышает, однако, нескольких центивольт. В табл. 2 приведены полученные нами результаты. При этом в первой строке даны приблизительные значения коэффициентов активности соответственных ионов в 0,1 N растворах (α), во второй — значения нормальных потенциалов (принимая потенциал Pb за 0) (E_0).

ТАБЛИЦА 2

	Zn	Cd	Pb	H ₂	Cu	Ag	Hg
$\alpha =$	0,14	0,14	0,12	0,39	0,25	0,38	0,05
$E_0 =$	-0,851	-0,512	0	-0,337	0,097	0,493	0,421
$E_{\text{H}_2\text{O}} =$	-0,63	-0,27	0	0,13	0,47	0,94	0,99

Примечание. Для вычисления коэффициентов активности растворов $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и NH_4NO_3 были использованы данные Франклина¹⁰. Активность $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ была принята равной таковой $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$; для AgNO_3 и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ использованы неопубликованные данные авторов. Для коэффициента активности HgJ_2 значение дано ориентировочно.

Для сравнения, в последней строке табл. 2 приведены значения нормальных потенциалов для водных растворов ($E_{\text{H}_2\text{O}}$), причем потенциал Pb также принят за 0. Выбор свинца в качестве нулевого электрода имеет условное значение и был сделан по следующим соображениям. Непосредственное сравнение потенциалов в двух растворителях связано с затруднениями, вследствие возникновения неопределенного диффузионного (фазового) потенциала на границе их соприкосновения. Подобное сравнение для аммиака и воды явится целью следующей работы авторов. С другой стороны, из всех исследованных металлов свинец обладает наименьшей способностью к образованию солятов с обоими растворителями. Косвенным доказательством этого является сравнительная нестойкость кристаллических аммиакатов свинца (известных лишь для галлоидных солей) и полное отсутствие кристаллогидратов. К тому же ион свинца обладает большим радиусом и, следовательно, относительно слабым электростатическим полем. Поэтому, потенциал свинца должен подвергаться наименьшим изменениям при переходе от воды к аммиаку.

Рассмотрение данных табл. 2 показывает, что для ряда элементов потенциалы в жидком аммиаке сильно сдвинуты, по сравнению с водными растворами, в отрицательную сторону. Особенно значительный сдвиг (около 0,5 V) налицо у водородного и серебряного электродов, причем в жидком аммиаке водород стоит в ряду напряжений до свинца. Последний не способен, следовательно, вытеснять водород из аммиачных растворов кислот. Этот результат находится в прекрасном соответствии с тем фактом, что энергия гидратации иона водорода несомненно должна быть значительно меньше энергии сольватации его в аммиаке и ион гидроксония H_3O^+ значительно менее прочен, чем его аналог — ион аммония NH_4^+ . С другой стороны, энергия сольватации иона серебра в аммиаке также должна быть значительно выше, чем в воде, что доказывается хотя бы образованием прочного комплекса $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ и существованием многочисленных кристаллических аммиакатов серебряных солей, наряду с отсутствием стабильных гидратов.

Заметно меньший по величине сдвиг мы имеем у меди, еще более незначительный — у кадмия и цинка. Как хорошо известно, последние два металла, наряду с прочными аммиакатами, характеризуются большой склонностью к образованию гидратов, что в особенности относится к цинку. Та-

ким образом налицо полный параллелизм между значениями электродных потенциалов в обоих растворителях и химическими свойствами указанных элементов. Менее понятным представляется значительный сдвиг в случае ртути. Возможность сильного комплексообразования в растворах HgJ_2 в жидком аммиаке не исключена; однако отсутствие каких-либо данных относительно активности иона ртути в аммиачных растворах не позволяет сделать определенного заключения на этот счет.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова, Москва,
лаборатория сжиженных газов.

Поступило в редакцию
11 июня 1933 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Johnson u. N. Wilsmore, *Elektroch. Zt.* **14**, 203, 223, 1908.
2. A. A. Groening a. H. P. Cady, *J. phys. Chem.* **30**, 1597, 1926.
3. G. J. Costeanu, *C. r.* **195**, 778, 1932.
4. А. Монозон и В. Плесков, *Журнал физич. химии*, **3**, 221, 1932.
5. E. Zintl u. S. Neumayr, *Ber.* **63**, 237, 1930.
6. K. Fredenhagen, *Z. phys. Chem.* **134**, 41, 1928.
7. Ephraim, *Ber.* **52**, 261, 1919.
8. D. W. Horn, *J. Am. Chem. Soc.* **39**, 216, 1908.
9. H. Cady, *J. phys. Chem.* **9**, 477, 1905.
10. E. Franklin, *Z. Phys. Chem.* **69**, 272, 1909.