ЭЛЕКТРОДНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ МАРГАНЦА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Р. И. Агладзе и А. Э. Леграи

Поверхность марганца, как поверхность сильно электроотрицательного металла, на воздухе, без сомнения, пассивна и ее электродный потенциал всегда будет выше равновесного потенциала.

Г. Б. Кларк и Г. В. Акимов [1] изучили потенциал марганца (фирмы Кальбаум) в водных растворах и нашли, что до обновления поверхности металла его потенциал значительно более положителен, чем равновесный потенциал этого металла в 0,0001—1,0 *N* растворах. Вместе с этим необходимо отметить, что потенциал марганца в растворах с течением времени становится все более положительным. Этот эффект с особой силой проявляется в растворах NaCl и NaOH.

Упомянутые авторы полагают, что в этих условиях марганец создает электрод типа пленка — пора, с преимущественным анодным контролем пор.

Вследствие того что площадь катодных участков больше площади анодных участков, при обновлении поверхности происходит сильный сдвиг потенциала в сторону более отрицательного значения.

Изменение потенциала марганцевого электрода в сторону более положительного значения в связи с продолжительностью пребывания электрода в одном растворе было отмечено также Бауэром [2].

Изменение потенциала марганца в зависимости от продолжительности его пребывания в растворе вызвано коррозионными процессами на поверхности металла. По данным Грубе и Метцгера [3], система MnO_2 — Mn в водном растворе постепенно все больше и больше покрывается слоем MnO_2. В этой гальванопаре MnO_2 выполняет роль катода, а Mn — роль анода; этот последний растворяется с образованием новых количеств MnO_2. Ясно, что в этом случае потенциал системы принимает все меньшие отрицательные значения.

Р. И. Агладзе [4] измерил потенциалы электролитического марганца в растворах марганцевых солей и термодинамически вычислил нормальный потенциал марганца ($E_0 = -1{,}147$ V).

Задача настоящего исследования состоит в изучении электродного потенциала электролитического марганца в водных растворах, и особенно в тех растворах, из которых марганец извлекается электролизом.

Потенциал марганцевого электрода измерялся обычным компенсационным методом по отношению к насыщенному каломельному электроду. Указанные в таблицах значения потенциала пересчитаны по отношению к нормальному водородному электроду.

Электролитический марганец содержал 99,9% марганца. Обновление поверхности путем обработки в кислотах не дает необходимого эффекта, как это видно из исследований Г. Б. Кларка и Г. В. Акимова [1]. Поэтому был избран механический способ обновления поверхности на быстро вращающемся карборундовом круге, непосредственно перед самыми опытами.

Для сравнения мы постоянно пользовались значениями потенциалов, измеренными через одну минуту после помещания электрода в раствор. Большей частью это был наименьший период времени, в течение которого в результате опытов, проводимых в одинаковых условиях, получались сравнительно идентичные результаты.

Растворы изготовлялись из химически чистых дважды перекристаллизованных солей. Использованная серная кислота была химически чистой; измерения производились при температуре 24—25° С.

Измерения потенциалов в 0,01, 0,1 и 1,0 *N* растворах K_2SO_4 (табл. 1) показали, что опыты, проведенные в одинаковых условиях, дают достаточно совпадающие результаты и что потенциал марганцевого электрода в пределах указанных выше концентраций практически не зависит от концентрации K_2SO_4.

Измерение потенциала (табл. 2) 0,01, 0,1 и 1,0 *N* в растворах $MnSO_4$ показало, что при разбавлении раствора потенциал становится более отрицательным.

В частности, при десятикратном разбавлении нормального раствора $MnSO_4$ потенциал становится более отрицательным на 14 mV, а при десятикратном разбавлении 0,1 N раствора — на 18 mV.

Таблица 1

Потенциал марганца в водном растворе K_2SO_4

Концентрация, N	Потенциал в вольтах
0,01	—1,218
0,01	—1,219
0,1	—1,225
0,1	—1,214
1,0	—1,226
1,0	—1,219

Таблица 2

Потенциал марганца в растворах $MnSO_4$

Концентрация, N	Потенциал в вольтах
0,01	—1,177
0,01	—1,176
0,1	—1,160
0,1	—1,156
1,0	—1,144
1,0	—1,143

Кемпбелл [2] при десятикратном разбавлении молярного раствора $MnSO_4$ получил изменение потенциала, равное 24 mV.

По исследованию Р. И. Агладзе [4], при десятикратном разбавлении раствора $MnSO_4$, который содержал 2,075 г-мол/л, потенциал становится более отрицательным на 14 mV.

Результаты измерения потенциалов в растворах H_2SO_4 с разной концентрации приведены в табл. 3.

Таблица 3

Потенциал марганца в растворах H_2SO_4 в вольтах

Продолжительность в мин.	Концентрация					
	0,01 N		0,1 N		0,5 N	
01	—1,192	—1,191	—1,155	—1,153	—1,122	—1,122
02	—1,190	—1,190	—1,153	—1,152	—1,122	—1,121
03	—1,188	—1,189	—1,152	—1,152	—1,122	—1,122
04	—1,186	—1,187	—1,152	—1,151	—1,122	—1,122
05	—1,184	—1,185	—1,151	—1,151		
06	—1,181	—	—1,150	—1,150		
07	—1,176	—1,182	—1,140	—1,150		
08	—1,177	—1,180	—1,149	—1,149		
12	—1,168	—1,177	—1,147	—1,148		
16	—1,164	—1,173	—1,145	—1,146		
20	—1,143	—1,169	—1,144	—1,146		
24	—1,093	—1,169	—	—1,145		
30	—1,068	—1,162	—1,141	—1,145		

Из табл. 3 видно, что вместе с разбавлением кислоты потенциал электрода становится более отрицательным. Например, сопоставление потенциалов, замеренных в первую минуту, показывает, что при разбавлении раствора H_2SO_4 с 0,5 до 0,1 N потенциал становится более отрицательным на 32 mV, а при дальнейшем разбавлении с 0,1 до 0,01 N еще на 38 mV.

Если принять во внимание, что для разных концентраций скорость изменения потенциала по времени различна, то для нулевого момента времени, при разбавлении раствора, изменение потенциала будет еще больше, чем это получается из наблюдений первой минуты.

Изменение потенциала в зависимости от длительности пребывания электрода в растворе может быть вызвано изменениями в составе электролита или изменениями на поверхности электрода, или обеими причинами вместе взятыми. Для выяснения этого вопроса был поставлен опыт, в котором электролитом служил раствор, уже использованный в аналогичном опыте, а поверхность электрода была обновлена на карборундовом круге (табл. 4).

Таблица 4

Потенциал марганца в водных растворах H_2SO_4 в вольтах

Время в мин.	Концентрации	
	Раствор взят после аналогичного опыта	0,01 *N*
01	—1,186	—1,192
02	—	—1,190
03	—1,175	—1,188
04	—1,179	—1,186
05	—1,178	—1,184
06	—1,170	—1,181
07	—1,165	—1,176
08	—1,159	—1,177
12	—	—1,168
16	—1,158	—1,164
20	1,097	—1,143
24	—1,075	—1,093
30	—1,062	—1,068

Из табл. 4 видно, что марганцевый электрод, на котором после 30 минут установился потенциал — 1,068 V (см. табл. 3), после обновления поверхности и помещения в тот же раствор показал такие же значения, которые он имел при опускании в свежий раствор (см. табл. 4). Следовательно, причиной падения потенциала по времени является не изменение состава раствора, а изменение поверхности электрода, о чем можно судить и по образовавшемуся на электроде слабо коричневому налету. Извлечение электрода из раствора через полчаса после окончания опыта и повторное его опускание в этот же раствор без обновления поверхности не вызывало изменения потенциала.

Этот опыт нами был поставлен с целью исключить возможность объяснения наблюдаемого после обновления поверхности электрода изменения потенциала, перемешиванием раствора, связанным с извлечением и повторным опусканием электрода.

Потенциал марганцевого электрода в концентрированной 0,5 *N* кислоте не изменяется от продолжительности пребывания электрода в растворе (табл. 3), так как процессы окисления поверхности электрода в растворах указанной концентрации не имеют места.

Для уточнения вопроса был поставлен опыт, во время которого в раствор 0,5 *N* H_2SO_4 был опущен электрод без обновления поверхности. Результаты измерения потенциалов даны в табл. 5.

При освобождении поверхности электрода от окислов потенциал постепенно становится все более и более отрицательным и, наконец, таким же, как у электрода с заранее механически обновленной поверхностью.

Этот опыт также подтверждает, что изменение потенциала электрода в связи с продолжительностью его пребывание в растворе вызвано окислением поверхности электрода. Условия для этого явления создаются в слабокислых и нейтральных растворах.

Опыты, поставленные в 0,5 *N* растворе H_2SO_4 (см. табл. 5), также показывают, что в достаточно кислых растворах потенциал марганцевого электрода практически не зависит от концентрации ионов марганца в растворе, в противном случае в течение эксперимента, при котором имеет место интенсивное растворение электрода, потенциал изменился бы.

Результаты измерения потенциалов марганца в подкисленных растворах $MnSO_4$ даны в табл. 6.

В ней приводятся средние значения потенциалов. В параллельно поставленных опытах разница показаний не превышает 3—4 mV. по-

Полученные результаты показывают, что если к 0,01 и 0,1 N растворам $MnSO_4$ добавлена H_2SO_4 в концентрации, большей 0,1N, потенциал является функцией только концентрации H_2SO_4. Для 1,0 N $MnSO_4$ указанная выше зависимость начинает выявляться с того момента, когда концентрация H_2SO_4 больше 0,5 N. Таким образом, чем более раствор концентрирован по отношению к серной кислоте, тем менее потенциал зависит от концентрации $MnSO_4$.

Таблица 5

Потенциал марганца в водных растворах H_2SO_4 в вольтах

Время в минутах \ Концентрации	0,5 N Электрод с необновл. поверхностью
01	—1,064
02	—1,085
03	—1,096
04	—1,103
05	—1,108
06	—1,110
07	—1,113
08	—1,114
12	—1,119
16	—1,120
20	—1,120

Таблица 6

Потенциал марганца в подкисленных растворах $MnSO_4$

Концентрация $MnSO_4$, N	Концентрация H_2SO_4, N	Потенциал в вольтах
0,01	—	—1,177
0,01	0,01	—1,186
0,01	0,10	—1,155
0,01	0,50	—1,128
0,1	—	—1,158
0,01	0,01	—1,157
0,01	0,10	—1,158
0,01	0,50	—1,130
1,0	—	—1,144
1,0	0,01	—1,140
1,0	0,10	—1,138
1,0	0,50	—1,133

Такая независимость потенциала марганцевого электрода в содержащих серную кислоту растворах $MnSO_4$ от концентрации ионов марганца согласуется с теми заключениями, которые даются теорией о потенциалах растворения металлов.

В упомянутых выше растворах имеет место растворение марганцевого электрода с выделением водорода, поэтому условия постоянства измеренных нами потенциалов выразятся следующим уравнением [5, 6]:

$$F_1 - F_2 = F_3 - F_4,$$

где F_1— скорость перехода ионов металла в раствор, F_2— скорость разряда ионов металла, F_3— скорость разряда водородных ионов, F_4— скорость ионизации водородных атомов.

Надо полагать, что для марганцевого электрода в достаточно подкисленных растворах $MnSO_4$ и сравнительно концентрированных растворах H_2SO_4, в связи с большой скоростью растворения металла, стационарный потенциал есть результат компенсации процессов растворения металла и разряда водородных ионов. Тогда $F_1 = F_3$, т. е. потенциал в основном будет зависеть от концентрации водородных ионов, а не от концентрации ионов металла.

В менее подкисленных растворах $MnSO_4$ и в разбавленной H_2SO_4, вероятно, будет иметь место равенство $F_1 - F_2 = F_3$, так как в этом случае можно пренебречь только F_4, и значение потенциала будет функцией как концентрации водородных ионов, так и концентрации ионов марганца. Ясно, что образование окислов на поверхности электрода еще более усложняет картину.

После того как было изучено влияние концентрации ионов Mn^{++} и H^+ на потенциал электролитического марганца, мы перешли к изучению потенциалов в растворах, содержащих $MnSO_4$ и $(NH_4)_2SO_4$.

Как известно, длительное получение металлического марганца электролизом водных растворов сульфата марганца возможно лишь при условии добавления ионов аммония. Причина положительного влияния ионов аммония кроется в том, что растворы, содержащие сульфаты марганца и аммония, обладая большой буферной способностью, противостоят изменению pH. В этом случае параллельно оказывает влияние и образование комплексного иона $[Mn(NH_3)_x]^{++}$ [7]. Следует также учесть, что в присутствии NH_4^+ гидроокислы марганца растворяются или, в крайнем случае, замедляется скорость их образования.

Существование комплексных солей в растворах, содержащих сульфаты марганца и аммония, также подтверждаются исследованиями З. А. Янкелевича [8].

З. А. Янкелевич, изучая электропроводность $MnSO_4$— $(NH_4)_2SO_4$— H_2O, пришел к заключению, что в растворе должны существовать комплексные соли типа $MnSO_4 \cdot n(NH_4)_2SO_4$.

Потенциалы электролитического марганца в растворах $(NH_4)_2SO_4$ приведены в табл. 7.

Сравнение потенциалов показывает, что вместе с разбавлением раствора $(NH_4)_2SO_4$ потенциал становится менее отрицательным, т. е. тут имеет место обратное явление в сравнении с растворами H_2SO_4 и $MnSO_4$. Такое изменение потенциала в растворах сульфата аммония может быть объяснено более интенсивным образованием комплексных катионов в концентрированных растворах $(NH_4)_2SO_4$.

Таблица 7

Потенциал марганцевого электрода в водных растворах $(NH_4)_2SO_4$

Концентрация, N	Потенциал в вольтах
0,01	—1,189
0,01	—1,183
0,1	—1,213
0,1	—1,210
1,0	—1,234
1,0	—1,236

Таблица 8

Потенциал марганцевого электрода в водном растворе, содержащем $MnSO_4 + (NH_4)_2SO_4$

Концентрация $MnSO_4$, N	Концентрация $(NH_4)_2SO_4$, N	Потенциал в вольтах
0,01	—	—1,177
0,01	0,01	—1,165
0,01	0,10	—1,212
0,01	1,00	—1,236
0,1	—	—1,158
0,1	0,01	—1,167
0,1	0,10	—1,160
0,1	1,00	—1,216
1,0	—	—1,144
1,0	0,01	—1,148
1,0	0,10	—1,146
1,0	1,00	—1,149

В табл. 8 даны результаты замеров потенциалов марганцевого электрода в растворах, содержащих $MnSO_4$ и $(NH_4)_2SO_4$ в разных соотношениях. Здесь, так же как и в табл. 6, приведены средние значения потенциалов.

Опыты, проведенные в одних и тех же условиях, совпадают с точностью в пределах 3—5 mV, при этом чем больше в растворе $(NH_4)_2SO_4$ и меньше концентрация $MnSO_4$, тем лучше совпадение результатов.

Сравнение значений потенциалов показывает, что влияние сульфата аммония на потенциал марганцевого электрода проявляется, когда

$$\frac{[MnSO_4]}{[(NH_4)_2SO_4]} < 1.$$

Причину отклонения в сторону отрицательных значений потенциалов при прибавлении $(NH_4)_2SO_4$ нельзя искать в активизации электрода, наступающей в результате уничтожения окислов на его поверхности, при увеличении кислотности раствора. Действительно, как это видно из пре-

дыдущих опытов (табл. 6), прибавление серной кислоты вызывает изменение потенциалов в сторону более положительных значений. Нельзя также объяснить изменение потенциала увеличением концентрации SO_4^{--}, так как в растворах K_2SO_4 изменение концентрации SO_4^{--} не оказало влияния на потенциал марганцевого электрода (табл. 1).

Отклонение потенциалов к более отрицательным значениям можно объяснить образованием комплексного иона $[Mn(NH_3)_x]^{++}$. Чем больше концентрация сульфата аммония, тем больше образуется комплексных ионов и сократится концентрация Mn^{++}, что вызывает сдвиг потенциала в сторону более отрицательного значения.

Выводы

1. Измерены потенциалы электролитического марганца в растворах, содержащих сульфаты марганца, аммония и калия и серную кислоту, а также смеси $MnSO_4 + H_2SO_4$ и $MnSO_4 + (NH_4)_2SO_4$.

Измерения производились в 0,01, 0,1 и 1,0 *N* растворах $MnSO_4$, K_2SO_4 и $(NH_4)_2SO_4$ и в 0,01, 0,1 и 0,5 *N* растворах серной кислоты

2. Установлено, что в пределах указанных концентраций:

а) в растворах K_2SO_4 потенциал марганцевого электрода практически не зависит от концентрации K_2SO_4;

б) в растворах $MnSO_4$ при разбавлении потенциал становится более отрицательным;

в) в растворе H_2SO_4 при разбавлении потенциал также становится более отрицательным;

г) изменения потенциала в зависимости от срока пребывания электрода в растворе вызваны образованием окислов на поверхности электрода, чему способствуют слабо подкисленные и нейтральные растворы;

д) в растворах 0,5 *N* H_2SO_4, содержащих 0,01 *N*, 0,1 *N* и 1,0 *N* $MnSO_4$ и в растворах 0,1 *N* H_2SO_4, содержащих 0,01 *N* и 0,1 *N* Mn_2SO_4, потенциал является функцией только концентрации водородных ионов. В других же случаях он зависит как от концентрации водородных ионов, так и от концентрации ионов марганца;

е) в растворах $(NH_4)_2SO_4$ при разбавлении потенциал становится менее отрицательным, тогда как в растворах $MnSO_4$ и H_2SO_4 наблюдается противоположное явление. Получение более отрицательных значений потенциала при повышении концентрации сульфата аммония может быть объяснено образованием комплексного иона $[Mn(NH_3)_x]^{++}$;

и) в растворах $MnSO_4$ прибавление $(NH_4)_2SO_4$ вызывает изменение потенциала в сторону более отрицательного значения.

Эти результаты также можно объяснить образованием комплексных ионов.

Академия Наук Груз. ССР
Институт металла и горного дела
Тбилиси

Поступила
24.X.1949

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Б. Кларк и Г. В. Акимов, Труды 2-й конференции по коррозии металлов, **2**, ДАН СССР, **30**, 798, 1941.
2. Bauer, Campbell, Mellor, Comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry, **12**, 178, 1932.
3. Grube u. Metzger, Z. Elektrochemie, **29**, 17, 1923.
4. Р. И. Агладзе, Диссертация, Московский хим.-тех. институт им. Менделеева, 1938; Труды МХТИ им. Менделеева, **7**, 112, 1940.
5. А. Н. Фрумкин, Труды 2-й Всесоюзной конференции по коррозии металлов, **5**.
6. Я. М. Колотыркин и А. Н. Фрумкин, Журн. физ. хим., **15**, 346, 1941 г.
7. Р. И. Агладзе, ЖОХ, **10**, 340, 1940.
8. З. А. Янкелевич, ЖОХ, **15**, 884, 1945.