

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ В СЖИЖЕННЫХ
ГАЗАХXVII. ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ ЛИТИЯ, РУБИДИЯ И КАЛЬЦИЯ
В ЖИДКОМ АММИАКЕ

В. А. Плесков

В предшествовавших работах нашей лаборатории¹ были исследованы потенциалы в жидком аммиаке значительного количества элементов, что позволило делать общие выводы о характере ряда напряжений в этом растворителе. В частности было показано, что электродные потенциалы натрия и калия в жидком аммиаке весьма близки к потенциалам их в водных растворах, причем, в противоположность тому, что наблюдается у всех остальных металлов, в этом случае налицо некоторый сдвиг в положительную сторону. Представлялось весьма интересным исследование поведения в жидком аммиаке и других щелочных, а также щелочноземельных металлов, поскольку оно могло дать ответ на вопрос о том, является ли эта близость потенциалов в воде и аммиаке общим свойством щелочных металлов. Как было показано Плесковым и Моносоном², совпадение потенциалов для Na и K согласуется с электростатическим расчетом энергий сольватации Na^+ и K^+ в обоих растворителях, указывая на то, что в этих случаях в жидком аммиаке проявление специфических химических сил, играющих важную роль в случае H^+ , Ag^+ и некоторых других ионов, повидимому, не сказывается заметным образом.

Настоящая работа посвящена изучению потенциалов Li, Rb и Ca. К сожалению, до настоящего времени отсутствуют мало-мальски точные данные об электродных потенциалах цезия и щелочноземельных металлов (кроме кальция) в водных растворах; это заставило отказаться пока от измерения потенциалов этих металлов и в жидком аммиаке, поскольку наибольший интерес представляет именно сравнение поведения их в обоих растворителях.

Экспериментальная часть

Как и в случае натрия и калия³, измерения были проведены при помощи амальгамных электродов, причем методика осталась, в основном, без изменения. Наиболее существенное отличие заключалось в приготовлении амальгам путем электролиза (на ртутном катоде; с Pt-анодом), а не непосредственно из металла и ртути. Электролитом служили растворы хлоридов соответствующих металлов. Ртуть очищалась обычным способом и дважды перегонялась в вакууме. Наибольшее затруднение при электролизе состояло в том, что при включении тока наблюдалось проникновение электролита между ртутью и стек-

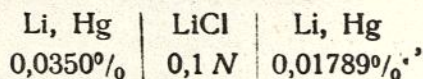
лом, что приводило к проскакиванию раствора при сливании амальгам. Ввиду этого амальгама сливалась не непосредственно в резервуар амальгамного электрода, а в промежуточный сосуд (предварительно эвакуированный) и лишь из последнего — в прибор, в котором она хранилась в атмосфере сухого электролитического водорода. Этим способом удалось полностью избежать попадания влаги и кислорода, что доказывалось тем, что во все время работы амальгамы обладали чистой, блестящей поверхностью и не загрязняли стекла. Содержание металлов в амальгамах определялось путем разложения навесок их небольшим избытком 0,1 N соляной кислотой, с последующим оттитровыванием 0,1 N NaOH; расхождение отдельных анализов не превышало 0,2%. В случае необходимости иметь амальгаму строго заданной концентрации электролиз велся с таким расчетом, чтобы получить несколько большее содержание металла, после чего оно доводилось до требуемого путем разбавления рассчитанным количеством ртути.

Аппаратура и измерительная установка, служившие для потенциометрических определений, описаны в предыдущей работе Плескова и Монозона³. Во всех случаях нормальным электродом служил свинец (Кальбаума, со свежей поверхностью разреза) в 0,1 N растворе $Pb(NO_3)_2$ в жидком аммиаке. Измерения проводились при температуре $-35,0 \pm 0,1^\circ C$, в криостате, наполненном жидким аммиаком.

Литий

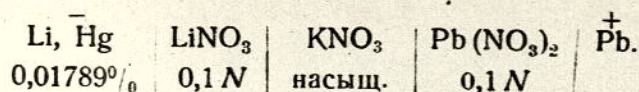
Амальгама лития была получена путем электролиза 10% водного раствора хлористого лития. Применяя препарат фирмы Де-Гаен, очищенный по методу Левейса, Балк и Фразера⁴ путем дробного осаждения раствором карбоната аммония, с последующим растворением Li_2CO_3 в чистой HCl. Электролиз велся при охлаждении льдом, так как повышение температуры сильно увеличивало выделение водорода, уменьшая выход по току Li.

Люис и Краус⁵ при определении нормального потенциала лития работали с амальгамой, содержащей 0,035 весовых процентов лития, что соответствует 1 атомному проценту. По данным Цуковского⁶, амальгама, с содержанием 0,97% Li, начинает кристаллизоваться при -30° (крайняя эвтектическая точка системы Li—Hg лежит при -42°). Ввиду этого амальгама, применявшаяся Люисом и Краусом, не пригодна для работы при -35° , и определение потенциала лития в жидком аммиаке было проведено с более разбавленной амальгамой, содержащей 0,01789% (весовых) лития. Поскольку активность литиевых амальгам не изучена, предварительно была определена электродвижущая сила концентрационной цепи



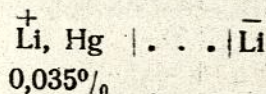
оказавшейся равной $E_1 = 0,018$ V при 25° . Определение было проведено при помощи измерения порознь потенциалов обеих амальгам в водном растворе LiCl против 0,1 N — каломельного электрода, амальгамные электроды были проточного типа, раствор хлористого лития был освобожден от следов кислорода кипячением в вакууме и насыщался водородом.

В жидком аммиаке измерялась электродвижущая сила цепи.



Измерения были проведены как с проточным, так и с покоящимися амальгамными электродами, причем в последнем случае электродвижущая сила держалась постоянной (в пределах $0,5-0,6 \text{ mV}$) в течение $10-20$ сек. после обновления поверхности амальгамы, после чего начиналось медленное падение. Азотнокислый литий был получен из хлористого лития (через карбонат) и тщательно просушен в вакууме при 150° . В среднем для электродвижущей силы указанной цепи было найдено значение $1,658 \text{ V}$ (при -35°). Температурный коэффициент [определен в пределах $(-38^\circ)-(-33^\circ)$] равен $+0,0003 \text{ V/градус}$. Экстраполяция дает (для -50°) $E_2 = 1,653 \text{ V}$.

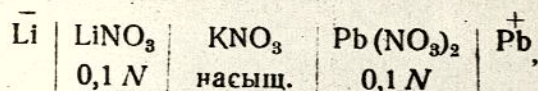
Люис и Краус для цепи



дают величину $0,9502 \text{ V}$ при 25° . Экстраполяция (с учетом температурного коэффициента, приводимого названными авторами) дает для этой цепи при -50° величину э. д. с.

$$E_3 = 0,926 \text{ V.}$$

Приняв во внимание приведенную выше разность потенциалов между $0,0350$ и $0,01789\%$ амальгамами (допуская, что отношение активностей лития в обеих амальгамах не изменяется значительно при переходе от 25 к -50°) для цепи



получим значение э. д. с.

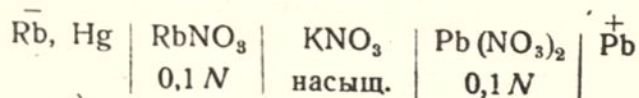
$$E_4 = E_1 + E_2 + E_3 = 2,597 \text{ V (при } -50^\circ).$$

Для вычисления нормального потенциала лития коэффициент активности $0,1 N$ раствора LiNO_3 в жидком аммиаке был принят (как и в предшествовавших работах) равным $0,2$. С учетом разности между нормальным потенциалом Pb в жидком аммиаке и потенциалом водорода в воде ($0,42 \text{ V}$ по данным Плескова и Монозона²⁾) и разности в $0,043 \text{ V}$ между потенциалом $0,1 N$ свинцового электрода и нормальным потенциалом свинца в жидком NH_3 для величины нормального электродного потенциала лития в жидком аммиаке было получено значение $E_{\text{Li}} = 2,99 \text{ V}_H^0$ (E_H в воде $= 0$).

Рубидий

Амальгама рубидия была получена путем электролиза 5% водного раствора RbCl ; путем разбавления концентрация рубидия была дове-

дена до величины $2,666 \cdot 10^{-5}$ экв Rb/z Hg, что практически совпадает с концентрацией, применявшейся Люисом и Арго⁷, определившими нормальный потенциал рубидия в воде. С указанной амальгамой были проведены измерения э. д. с. цепи



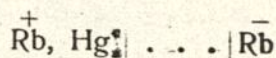
в жидком аммиаке. В среднем было получено

$$E = 1,230 \text{ V (при } -35^\circ).$$

Температурный коэффициент $+0,0012$ V/градус. Экстраполяция дает для -50° $E_1 = 1,212 \text{ V}$.

Следует отметить чрезвычайное постоянство потенциала рубидиевого амальгамного электрода в жидком аммиаке: потенциал покоящейся амальгамы оставался неизменным (в пределах $0,2 \text{ mV}$) в течение 1—2 мин. и практически совпадал с потенциалом проточного электрода. Нитрат рубидия был получен из хлорида путем выпаривания с концентрированной азотной кислотой, с последующим осторожным сплавлением в платиновом тигле. Исходный RbCl являлся химически чистым препаратом Феррейна.

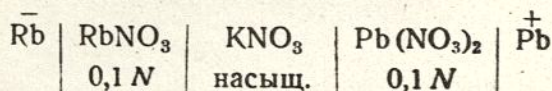
Люис и Арго для цепи



(с концентрацией Rb в амальгаме $2,666 \cdot 10^{-5}$ экв Rb/z Hg) дают величину э. д. с.

$$E_2 = 1,074 \text{ V (при } 25^\circ).$$

К сожалению, Люис и Арго не исследовали температурный коэффициент этой цепи, в силу чего нам пришлось принять величину E_2 не меняющейся при переходе к -50° ; сшибка, связанная с этим допущением, едва ли может достигать значительной величины (судя по температурным коэффициентам цепей с амальгамами других щелочных металлов). Таким образом для цепи



получается значение э. д. с.

$$E_3 = E_1 + E_2 = 2,286 \text{ V (при } -50^\circ).$$

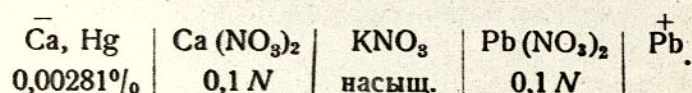
Отсюда для нормального потенциала рубидия в жидком аммиаке, приняв коэффициент активности $0,1 \text{ N}$ раствора RbNO_3 в жидком NH_3 , равны $0,2$, получается величина

$$E_{\text{Rb}} = 2,68 \text{ V}$$

(E_{H} , в воде = 0).

Кальций

Нормальный потенциал кальция в воде был исследован Друкером и Луфтом⁸, работавшими с амальгамой, содержащей 0,0253 весовых процента Са. Амальгама, применявшаяся нами, содержала лишь 0,00281% Са, во избежание опасности кристаллизации при -35° . Она была получена путем разбавления значительно более концентрированной (0,05%) амальгамы, приготовленной путем электролиза 10% водного раствора CaCl_2 (препарат Кальбаума). Потенциал амальгамы в жидком аммиаке [в растворе $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$] оказался довольно неустойчивым; наилучшие результаты (воспроизводимые в пределах 1—2 mV) получаются при применении амальгамы непрерывно вытекающей струей из тонкого капилляра. Следует отметить, что неустойчивость потенциала Са-амальгам в воде отмечена рядом исследователей. В среднем для цепи



было найдено:

$$E = 1,108 \text{ V (при } -35^{\circ}\text{)}.$$

Температурный коэффициент $+0,0002 \text{ V/градус}$. Экстраполяция для -50° дает $E_1 = 1,105 \text{ V}$.

Для аналогичной цепи с вдвое более концентрированной амальгамой (0,00560% Са) была найдена э. д. с. 1,115 V (при -35°). Разность потенциалов обеих амальгам равна 0,007 V; отсюда следует, что в указанных пределах концентраций коэффициент активности кальция в амальгаме близок к единице, и потенциал амальгамы меняется с концентрацией по уравнению

$$\Delta E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{C_2}{C_1}.$$

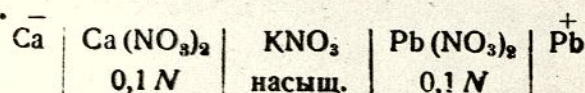
Для более высоких концентраций Са это же было показано и Друкером и Луфтом. Таким образом без большой ошибки можно принять, что разность потенциалов 0,00281 и 0,0253% амальгам (последняя исследована Друкером и Луфтом) равна

$$E_2 = \frac{RT}{2F} \ln \frac{0,0253}{0,00281} = 0,020 \text{ V (при } -50^{\circ}\text{)}.$$

Для разности потенциалов между амальгамой и чистым кальцием Друкер и Луфт дают значение

$$E_3 = 0,843 \text{ V (при } 17^{\circ}\text{)},$$

не приводя никаких данных о температурном коэффициенте. Приняв (как и в случае Rb), что эта величина не меняется при переходе к -50° , для цепи



мы получаем

$$E_4 = E_1 + E_2 + E_3 = 1,968 \text{ V (при } -50^\circ).$$

Активность растворов $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ в жидком аммиаке не исследована; однако, по данным Гурьяновой и Плескова² об электропроводности, можно заключить, что она во всяком случае значительно ниже активности растворов солей щелочных металлов. Приняв условно коэффициенты активности 0,1 N раствора $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ равным 0,1, мы получаем следующее значение нормального потенциала кальция в жидком аммиаке (вычисление проведено аналогично вычислению потенциалов Li и Rb).

$$E_{\text{Ca}} = 2,39 \text{ V}$$

(E_{H_2} в воде = 0).

В табл. 1 сопоставлены все исследованные нами нормальные потенциалы щелочных металлов в жидком аммиаке с их потенциалами в водных растворах.

ТАБЛИЦА 1

	М е т а л л				
	Li	Na	K	Rb	Ca
$E_{\text{NH}_3} \dots \dots \dots$	-2,99	-2,59	-2,73	-2,68	-2,39
$E_{\text{H}_2\text{O}} \dots \dots \dots$	-3,02	-2,71	-2,92	-2,93	-2,77
$E_{\text{NH}_3} - E_{\text{H}_2\text{O}} \dots$	0,03	0,12	0,19	0,25	0,38

Данные таблицы показывают, что 1) потенциалы в аммиаке и воде во всех случаях сравнительно близки друг к другу; 2) разность потенциалов в обоих растворителях в ряду щелочных металлов систематически растет от Li к Rb. В случае кальция налицо несколько больший положительный сдвиг; впрочем, данные для Ca менее надежны вследствие отмеченной выше неопределенности температурного коэффициента. Заслуживает быть отмеченным, что в случае всех исследованных нами щелочных и щелочноземельных металлов потенциалы в жидком аммиаке более положительны (по сравнению с водой), в то время как для остальных металлов имеет место обратное соотношение.

Резюме

Измерены потенциалы амальгам Li, Rb и Ca в жидком аммиаке и вычислены нормальные потенциалы лития, рубидия и кальция в аммиачных растворах.

Москва.
Физико-химический
институт им. Карпова.
Лаборатория сжиженных газов.

Поступило в редакцию
10/X 1936 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. В. Плесков и А. Моносзон, Журнал физич. химии, 4, 696, 1933; 6, 1286, 1935; В. Плесков, Журнал физич. химии, 6, 1299, 1936.
 2. В. Плесков и А. Моносзон, Журнал физич. химии, 6, 1290, 1935.
 3. В. Плесков и А. Моносзон, Журнал физич. химии, 6, 1286, 1935.
 4. Sovelace, Bahlke a. Frazer, J. Am. Chem. Soc., 45, 2930, 1923.
 5. G. Lewis, a. C. Kraus, J. Am. Chem. Soc., 32, 1459, 1910.
 6. G. Zukowsky, Z. anorg. Chem., 71, 403, 1911.
 7. G. Lewis a. W. Argo, J. Am. Chem. Soc., 37, 1983, 1915.
 8. C. Drucker u. F. Luft, Z. physik. Chem., 121, 307, 1926.
 9. Е. Н. Гурьянова и В. А. Плесков, Журнал физич. химии, 8, 345, 1936.
-