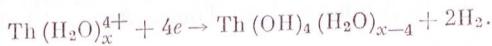


ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

К ВОПРОСУ О РАЗРЯДЕ ИОНОВ ЛАНТАНА НА РТУТНОМ КАТОДЕ

Лю Шоу-жун, Г. М. Будов и С. Н. Жданов

Амальгамы лантана и ряда других редкоземельных элементов обычно получают электролизом спиртовых растворов безводных хлоридов на ртутном катоде [4]. Имеется указание [2] на образование амальгамы лантана при электролизе водных растворов, но с очень малым выходом по току. Вместе с тем высказывалось мнение [3], что трех- и четырехвалентные металлы при электролизе водных растворов их солей амальгам вообще не образуют. Машеком [4] были развиты представления, согласно которым, полярографические волны, наблюдающиеся в водных растворах ряда высоковалентных металлов (Th, Zr, Al, Be), ранее приписывавшиеся разряду ионов с образованием амальгам, в действительности соответствуют выделению водорода из молекул воды гидратной оболочки, например по реакции:



Эту точку зрения разделяют также Я. П. Страдинь и Л. К. Лепинь [5].

Полярографическая литература содержит крайне противоречивые сведения о механизме разряда ионов высоковалентных, и в том числе редкоземельных, элементов. Так, в работе [6] содержится вывод, что ионы Zr^{4+} из водных растворов разряжаются на ртутном катоде до металла, причем авторы утверждают, что они наблюдают образование осадка металлического циркония. По мнению Поддака и Брукля [7], ионы редкоземельных элементов из водных растворов разряжаются на капельном ртутном катоде с образованием амальгам. Хамагуни, Хашимото и Нарусава [8] считают, что волна лантана на фоне KCl или $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ соответствует разряду до металла, а волна иттрия — выделению водорода. Основанием для такого заключения послужил тот факт, что в растворах YCl_3 выделяются пузырьки газа, а в растворах LaCl_3 — нет. Трейнл [9] отрицает возможность восстановления лантанидов на ртутном катоде из водных растворов до металлического состояния. Продуктами электролиза он считает соединения типа LaHX_2 , LaH_2X и LaH_3 , где X — галоген.

В последнее время было опубликовано несколько работ [10], в которых изучалось образование амальгам при электролизе водных растворов солей редкоземельных элементов, содержащих сильные комплексообразователи, и было показано, что из этих растворов амальгамы могут быть получены с высокими выходами по веществу.

Таким образом, литературные данные свидетельствуют по крайней мере о трудности образования амальгам при электролизе водных растворов простых солей редкоземельных элементов. Очевидно, это объясняется главным образом высокой активностью амальгам редкоземельных элементов, которые легко выделяют водород из воды, причем в результате наступает гидролиз с выделением основных солей. Возможно, что комплексообразование предотвращает гидролиз и благоприятствует образованию амальгам тем, что металл остается в растворенном состоянии.

При исследовании механизма разряда ионов многовалентных металлов решающее значение должен иметь анализ ртутной фазы в процессе электролиза. Нами была предпринята попытка применить метод меченых атомов для обнаружения лантана в ртутной фазе при электролизе водных растворов его соли с ртутным катодом.

Для получения амальгамы и определения ее концентрации нами использована методика, разработанная для измерения токов обмена на амальгамах [11]. Электролиз с ртутным катодом водных растворов хлористого лантана различных концентраций, с меченым изотопом La^{140} , проводился в верхней ячейке. Раствор и ртуть в процессе электролиза перемешивались струей очищенного азота. Потенциал катода поддерживался равным — 2,1 В (н. к. э.). Электролиз при более отрицательных потенциалах не проводился из-за обильного выпадения основных солей лантана. Для поддержания постоянства кислотности раствора в ячейку периодически добавлялась дважды перегонная соляная кислота. После пропускания примерно трехкратного количества электричества, необходимого для полного осаждения лантана, часть ртути сливалась

в нижнюю ячейку без прекращения электролиза. Трубка, по которой переливалась ртуть, на 6 мм поднималась над дном верхней ячейки, этим предотвращалось попадание активного раствора в нижнюю ячейку. Затем ртуть обрабатывалась 0,1 *N* раствором соляной кислоты, который предварительно насыщался азотом. Ртуть и раствор перемешивались магнитной мешалкой. Периодически в цилиндрическую стеклянную кюветку с двойными стенками, надетую на цилиндрический стеклянный γ -счетчик Гейгера—Мюллера, передавалась проба раствора, которая после измерения радиоактивности возвращалась в раствор.

При низкой кислотности раствора (0,01 *M*) потенциал — 2,1 В достигался при столь малой плотности тока, что даже 10—11-часовой электролиз не дал амальгамы соевым электролизом 0,1 *M* хлористого лантана были получены 10^{-4} — 10^{-2} *M* амальгамы лантана. В более кислых растворах плотность тока настолько высока, что раствор нагревается до кипения.

Отсутствие образования заметных количеств амальгамы лантана в слабокислых растворах, по всей вероятности, следует объяснить интенсивным выпадением основных солей в этих условиях.

Так как электричество в основном расходуется на выделение водорода, то выход по току не высок (менее 0,4%). Таким образом, эти опыты показывают, что разряд ионов лантана с образованием амальгамы при электролизе водных растворов хлористого лантана с ртутным катодом хотя и имеет место, но с очень небольшим выходом по току.

Академия наук СССР
Институт электрохимии

Поступила
5.IV.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. «Неорганические синтезы», Сборник 1, ИИЛ, М., 1951, стр. 19.
2. B. S. Hopkins, L. F. Audrieth, Trans. Amer. Electrochem. Soc., 66, 135, 1934.
3. W. Kettembeil, Z. anorgan. Chem., 38, 213, 1904.
4. J. Mašek, Coll. Czech. Chem. Comm., 24, 159, 1959.
5. Я. П. Страдинь, Л. К. Ленинь, Изв. АН Латв ССР, № 9, 97, 1958.
6. A. W. Laubengayer, R. B. Eaton, J. Amer. Chem. Soc., 62, 2704, 1940.
7. W. Noddack, A. Bruckl, Angew. Chem., 50, 362, 1937.
8. H. Hamagushi, J. Hashimoto, Y. Narusawa, J. Chem. Soc. Japan, 80, 43, 1959.
9. L. Treindl, Coll. Czech. Chem. Comm., 24, 3389, 1959.
10. Д. И. Рябчиков, Ю. С. Скляренок, Н. С. Строганова, Ж. неорган. химии, 1, 1954, 1956; 4, 1985, 2682, 1959; В. П. Шведов, Фу И-бей, Радиохимия, 2, 57, 1960.
11. В. В. Лосев, Докл. АН СССР, 100, 111, 1955; Г. М. Будов, В. В. Лосев, Докл. АН СССР, 122, 90, 1958.