

- АН СССР, 1952, 85, № 2, с. 373—376.
2. *Дамаскин Б. Б., Тетрий О. П., Батраков В. В.* Адсорбция органических соединений на электродах.— М.: Наука, 1968.—333 с.
 3. *Лошкарев М. А., Лошкарев Ю. М., Кудина И. П.* О некоторых закономерностях влияния поверхностно-активных веществ на электродные процессы.— *Электрохимия*, 1977, 13, вып. 5, с. 715—720.
 4. А. с. 478888 (СССР). Блескообразующая добавка / Я. Х. Бакалюк, В. А. Попович.— Оpubл. в Б. И., 1975, № 28.
 5. *Рысакова Л. В., Ефремова М. Г., Кагдина Л. И.* Влияние некоторых азотсодержащих гетероциклических соединений на катодное выделение металлов.— *Вопр. химии и хим. технологии*, 1980, вып. 59, с. 38—41.
 6. *Фрумкин А. Н., Феоктистов Л. Г.* Электросинтез и механизм органических реакций.— М.: Наука, 1973.—290 с.
 7. *Майрановский С. Г., Страдынь Я. П., Безуглый В. Д.* Полярография в органической химии.— Л.: Химия, 1975.—351 с.
 8. *Томилов А. П., Фиошин М. Я., Смирнов В. А.* Электрохимический синтез органических соединений.— Л.: Химия, 1976.—424 с.
 9. *Лошкарев М. А., Чайка Л. В., Кудина И. П.* Особенности ингибиторного действия алифатических альдегидов.— *Вопр. химии и хим. технологии*, 1979, вып. 55, с. 15—17.
 10. *Кудина И. П., Чайка Л. В.* Изучение ингибиторных свойств алифатических альдегидов в зависимости от pH.— Там же, 1978, вып. 50, с. 133—135.
 11. *Хомяков В. Г., Томилов А. П., Солдатов Б. Г.* Электровосстановление алифатических альдегидов.— *Электрохимия*, 1969, 5, вып. 7, с. 850—856.
 12. *Электровосстановление алифатических альдегидов* / В. Г. Хомяков, А. П. Томилов, Б. Г. Солдатов, И. П. Ткачева.— Там же, 1970, 6, вып. 8, с. 1094—1098.

Днепропетровский химико-технологический институт
Макевский инженерно-строительный институт

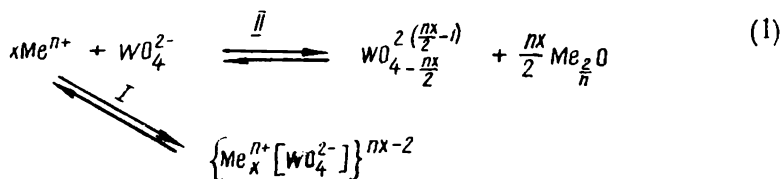
Поступила 19.04.83

УДК 541.135.3

ВЛИЯНИЕ Al^{3+} НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ WO_4^{2-} В ЭКВИМОЛЯРНОМ РАСПЛАВЕ $KCl-NaCl$

В. И. Шаповал, Х. Б. Кушхов

Влияние катионов K^+ , Na^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} на процесс электровосстановления вольфрамат-иона в хлоридных расплавах исследовано в работах [1—4]. Был предложен общий механизм образования электрохимически активных частиц при электровосстановлении вольфрамат-иона при изменении кислотно-основных свойств расплава



В присутствии приведенных катионов равновесие (1) смещается по I механизму. Электрохимически активными являются катионизированные частицы типа $\{Me_x^{n+} [WO_4^{2-}]\}^{nx-2}$.

Состав электрохимически активной частицы зависит от концентрации и кислотной силы катиона. В работе [4] отмечено, что при значительном избытке Mg^{2+} возможна реализация II механизма схемы (1).

Добавление в вольфраматсодержащий расплав мощных акцепторов кислородных ионов, как Al^{3+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} , у которых константа устойчивости соответствующих оксидов намного больше, чем константа устойчивости WO_4^{2-} , должно привести к смещению равновесия по механизму II. Поэтому для экспериментального подтверждения возможности реализации предложенного ранее механизма II нами был изучен процесс электровосстановления WO_4^{2-} в присутствии $AlCl_3$ при стационарных условиях поляризации.

Эксперименты проводили в эквимольном расплаве $KCl-NaCl$ в атмосфере сухого аргона при 700° . В работе использовали соли KCl , $NaCl$, Na_2WO_4 марки «ос. ч.». Примененный хлорид алюминия представлял собой безводный, особо чистый реактив (ГОСТ ТУ-БУ-Х-120-71). Расфасовку и все операции по взвешиванию хлорида алюминия проводили в сухой камере. Хлорид алюминия вводили в расплав при помощи специальных ампул, которые в глубине расплава разбивались.

Вольт-амперные кривые снимали при помощи потенциостата П-5848. В трехэлектродной ячейке катодом служил стеклоуглеродный стержень, анодом и контейнером для расплава — стеклоуглеродный тигель. Электрод сравнения — свинцовый (2,5 мол. % $PbCl_2$) [5].

С введением хлорида алюминия в расплав, содержащий вольфрамат-ион, на стационарных вольт-амперных кривых при потенциалах $-0,1 \div +0,35$ В наблюдалась волна (рис. 1). Минимальная концентрация хлорида алюминия, при которой обнаруживался про-

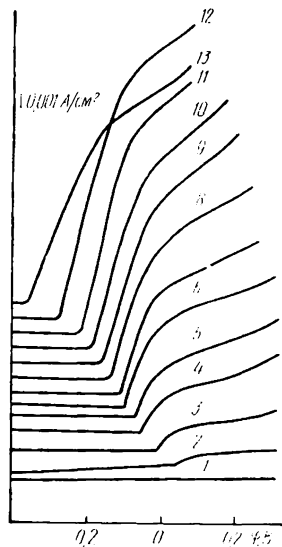


Рис. 1. Полярограммы расплава $KCl-NaCl$ (1:1) при 700° , содержащего $5 \cdot 10^{-5}$ моль/см³ Na_2WO_4 , при последовательном добавлении $AlCl_3 \cdot 10^5$ моль/см³ (1 — фон $KCl-NaCl$ (1:1): 2—0,1; 3—0,3; 4—0,56; 5—0,68; 6—0,94; 7—1,2; 8—1,5; 9—1,7; 10—2,2; 11—2,5; 12—2,9; 13—4,1. Скорость поляризации 2 мВ/с. Катод — стеклоуглерод.

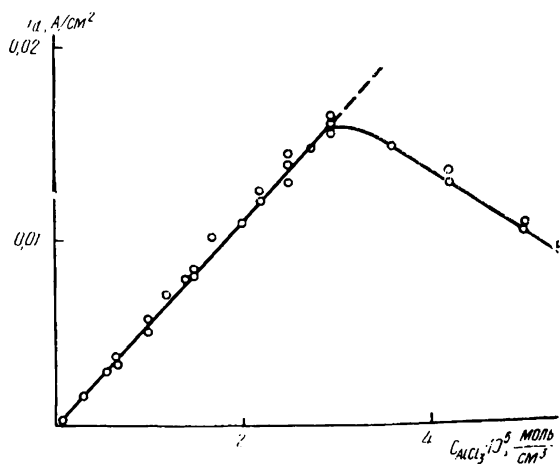
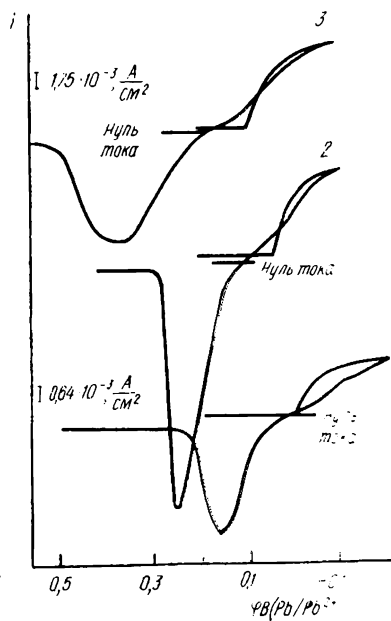


Рис. 2. Зависимость предельного тока волны электровосстановления WO_4^{2-} от концентрации $AlCl_3$. Концентрация Na_2WO_4 $5,0 \cdot 10^{-5}$ моль/см³; фон $KCl-NaCl$ (1:1). $t=700^\circ$.

Рис. 3. Циклические полярограммы расплава $KCl-NaCl$ (1:1) при 700° , содержащего $5,0 \cdot 10^{-5}$ моль/см³ Na_2WO_4 и $AlCl_3$, моль/см³: 1— $3,0 \cdot 10^{-6}$; 2— $5,6 \cdot 10^{-6}$; 3— $1,2 \cdot 10^{-5}$. Скорость поляризации 2 мВ/с. Катод — стеклоуглерод.



цесс электровосстановления аниона WO_4^{2-} , была на порядок меньше концентрации аниона WO_4^{2-} . При $[AlCl_3] < 0,1 [WO_4^{2-}]$ волны были растянутыми и S-образными. Увеличение концентрации $AlCl_3$ приводило к возрастанию предельного тока, к смещению потенциала полуволны в положительную область потенциалов, а также к трансформации волны

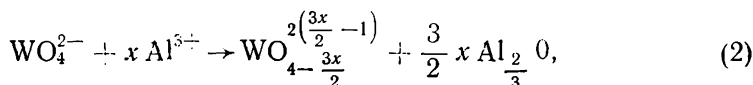
вольт-амперных зависимостей происходили противоположные изменения, вплоть до исчезновения волны при малых концентрациях $AlCl_3$ ($[AlCl_3] < 0,1 [WO_4^{2-}]$). В случае $[AlCl_3] > 0,5 [WO_4^{2-}]$ происходило сильное газовыделение (хлор, оксихлориды) из расплава, уменьшение величины предельного тока (рис. 1). На стенках ячейки и электродов сублимировался продукт реакции желтого цвета, который на воздухе быстро обесцвечивался вследствие гидролиза.

Из всех известных соединений вольфрама желтый цвет характерен для WO_3 , H_2WO_4 , WO_2Cl_2 . Цвет первых двух веществ не зависит от присутствия влаги, а соединение WO_2Cl_2 очень гигроскопично. Исходя из этого, можно предположить, что продуктом реакции является WO_2Cl_2 . Продукт электролиза в режимах заданных потенциалов представляет собой чистый металлический вольфрам. При плотности тока $0,05-0,2$ А/см² на стеклоуглероде получается светло-серое вольфрамовое сплошное покрытие.

Для выяснения особенностей кинетики электровосстановления вольфрамат-иона в присутствии $AlCl_3$ нами был проведен анализ зависимости предельного тока от концентрации хлорида алюминия (рис. 2). Прямая пропорциональная зависимость между предельным током и концентрацией $AlCl_3$ сохраняется до $[AlCl_3] = 0,5 [WO_4^{2-}]$. Соотношение $\frac{i_n}{nFC} = 1 \cdot 10^{-3}$ соизмеримо с диффузионной константой (таблица). Эти данные свидетельствуют о квазидиффузионной природе стационарных волн электровосстановления WO_4^{2-} в присутствии $AlCl_3$.

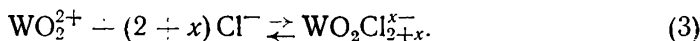
Процесс электровосстановления аниона WO_4^{2-} при добавлении $AlCl_3$ происходит в области значительно более положительных потенциалов, чем в присутствии Li^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , то есть реакция переноса заряда энергетически облегчается. Это может служить основанием для предположения о том, что электрохимически активная частица представляет не частицы $W(IV)$, прочно координированные кислородными ионами, или катионизированные частицы типа $\{Me_x^{n+} [WO_4^{2-}]\}^{nx-2}$, а оксихлоридные комплексы, которые, намного более оксикислотны и электронофильны, чем частицы типа WO_4^{2-} , $\{Me_x^{n+} [WO_4^{2-}]\}^{nx-2}$.

Взаимодействие катиона Al^{3+} с WO_4^{2-} и образование электрохимически активных частиц можно показать схемой

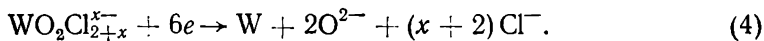


где $x \leq 4/3$.

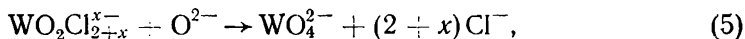
При $x = 4/3$ образуется частица WO_2^{2+} , которая в расплаве сольватруется хлорид-ионами



Электродный процесс можно представить выражением



Кислородные ионы, образующиеся в результате электродного процесса (4) по реакции



которая является последующей по отношению к стадии переноса заряда, ингибируют процесс электровосстановления. Это подтверждается тем, что высота волны уменьшается при повторных многократных съемках кривых, а при малых концентрациях $AlCl_3$ исчезает. В пользу того, что электрохимически активными частицами являются оксихлоридные комплексы вольфрама, косвенно свидетельствуют относительно

положительный потенциал процесса (4) и потенциал растворения катодного продукта (рис. 3).

Для выяснения характера стадии переноса заряда и определения $\alpha n_{\alpha}(n)$ проанализировали стационарные вольт-амперные зависимости в полулогарифмической системе координат [6]. При малых концентрациях AlCl_3 ($[\text{AlCl}_3] < 0,1 [\text{WO}_4^{2-}]$) анализ полярограмм проводили по уравнению

$$\varphi = \varphi_x - \frac{RT}{\alpha n_{\alpha} F} \ln \frac{i^{3/2}}{i_n^{3/2} - i^{3/2}}, \quad (6)$$

где φ_x — характеристический потенциал.

$C_{\text{AlCl}_3} \cdot 10^3$, моль/см ³	$i_n \cdot 10^3$, А/см ²	$\frac{i_n}{nFC} \cdot 10^3$, см/с	$\frac{\Delta\varphi}{\Delta \lg \frac{i^{3/2}}{i_n^{3/2} - i^{3/2}}}$	αn_{α}	$\frac{\Delta\varphi}{\Delta \lg \frac{i^2}{i_n - i}}$	n
0,10	0,5	0,86	0,056	3,45	0,042	4,6
0,30	1,6	0,94	0,051	3,70	0,038	5,0
0,56	2,9	0,91	0,040	4,80	0,033	5,8
0,63	3,7	0,94	0,040	4,80	0,031	6,2
0,94	5,5	1,01	0,040	4,80	0,032	6,1
1,20	7,0	1,00	0,040	4,80	0,032	6,1
1,50	8,3	0,96	0,047	4,10	0,032	6,1
1,70	9,5	0,96	0,044	4,32	0,032	6,1

Полученные значения αn_{α} и данные анализа продукта электролиза указывают на необратимый характер стадии переноса заряда при указанных условиях.

При условии $[\text{AlCl}_3] > 0,1 [\text{WO}_4^{2-}]$ S-образная волна электровосстановления WO_4^{2-} трансформируется в Г-образную. Это свидетельствует о том, что имеет место переход к обратимой реакции переноса заряда. Анализ Г-образных полярограмм проводили с помощью уравнения [7]

$$\varphi = \varphi_x - \frac{RT}{nF} \ln \frac{i^2}{i_n - i}. \quad (7)$$

Зависимость $\varphi - \lg i^2/i_n - 1$ дает значения n , равные 5,8—6,2 (см. таблицу), что указывает на суммарный шестиэлектронный обратимый переход при стационарных условиях поляризации.

Таким образом, введение более мощного акцептора кислородных ионов в вольфраматсодержащий расплав приводит к разрушению аниона и изменению характера стадии переноса заряда.

1. Шаповал В. И., Делимарский Ю. К., Кушов Х. Б. Исследование предельных кинетических токов электровосстановления WO_4^{2-} в расплаве $\text{KCl} - \text{NaCl}$.— *Электрохимия*, 1978, 14, вып. 8, с. 1141—1145.
2. Шаповал В. И., Кушов Х. Б. Механизм образования электрохимически активных частиц при электровосстановлении WO_4^{2-} в расплаве $\text{KCl} - \text{NaCl}$.— В кн.: *Электрохимические процессы и методы их изучения*. Киев: Наук. думка, 1978, с. 165—169.
3. Шаповал В. И., Кушов Х. Б. Влияние катиона Li^+ на кинетику электровосстановления WO_4^{2-} в эквимольном расплаве $\text{KCl} - \text{NaCl}$.— *Укр. хим. журн.*, 1979, 45, № 8, с. 698—701.
4. Шаповал В. И., Кушов Х. Б., Василенко В. А. Влияние кислотного катиона Mg^{2+} на кинетику электровосстановления WO_4^{2-} в эквимольном расплаве $\text{KCl} - \text{NaCl}$.— Там же, 1979, 45, № 6, с. 509—515.
5. Смирнов М. В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах.— М.: Наука, 1973.—247 с.
6. Шаповал В. И., Делимарский Ю. К. Полярографические закономерности кинетических волн с учетом кислотно-основных свойств расплавленных электролитов.— *Теорет. и эксперим. химия*, 1973, 9, № 6, с. 748—754.

УДК 641.13.133/135.546.57

ИЗМЕНЕНИЕ ПРИРОДЫ ПРОВОДИМОСТИ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ В РАСПЛАВАХ СИСТЕМЫ СУЛЬФИД — ХЛОРИД СЕРЕБРА

В. И. Лысин, В. Ф. Зинченко, |А. А. Великанов, | А. С. Максимчук

Халькогениды тяжелых металлов в жидком состоянии являются полифункциональными проводниками (ПФП), соотношение между вкладами в проводимость которых изменяется в зависимости от температуры и состава. Так, под действием гетерополярных добавок (ГД) удастся преобразовать проводимость ПФП таким образом, что он становится пригодным для осуществления электролиза. Ранее [1—4] было количественно изучено преобразование природы проводимости сульфида и селенида таллия, обладающих преимущественно полупроводниковой проводимостью, под действием его галогенидов (хлорида и иодида), а также изменение характера катодной поляризации в указанных системах по мере усиления гетерополярности среды. Представляло интерес изучить характер преобразования электрохимических свойств при катионной замене таллия на серебро с учетом металлоподобного характера проводимости расплавленного сульфида серебра [5]. В настоящей работе исследовано изменение соотношения ионного и электронного вкладов в проводимость и характера поляризации в расплавах системы $Ag_2S—AgCl$.

Ионную долю проводимости ν_i определяли по методу остаточного потенциала [6] в интервале температур 100—250° над кривой ликвидус. Электропроводность κ измеряли в зависимости от состава либо на постоянном, либо на переменном токе в U-образной капиллярной ячейке.

Как показано ранее [7], ионная доля проводимости расплава Ag_2S увеличивается с повышением температуры, что обусловлено заметным уменьшением электронного вклада в проводимость при возрастании ионного.

При введении $AgCl$ в расплав Ag_2S происходит заметное уменьшение электропроводности — от сотен до единиц $Om^{-1}\cdot cm^{-1}$ (рис. 1), что является отражением подавления электронной проводимости. При этом также изменяется и характер температурной зависимости электропроводности. С введением ГД постепенно возрастает температурный коэффициент электропроводности, и при 50 мол. % происходит инверсия его знака с отрицательного на положительный, и начиная с состава 60 мол. % $AgCl$ температурная зависимость электропроводности приобретает экспоненциальный вид. При значительном содержании ГД электропроводность как по величине, так и по температурной зависимости становится типичной для ионных расплавов.

Ионная доля проводимости изменяется антибатно по отношению к общей электропроводности. Так, величина ν_i возрастает от единиц до десятков процентов, и при 60 мол. % $AgCl$ и более ионный вклад становится преобладающим. При 50 мол. % $AgCl$ происходит инверсия знака температурного коэффициента ионной доли с положительного на отрицательный, что целиком коррелирует с электропроводностью. При переходе к составам с большим содержанием ГД (60 мол. % $AgCl$), в проводимости которых соразмерно выражены полупроводниковый и