

УДК 541.135

ЭЛЕКТРОХИМИЯ ГИДРОКСИДНЫХ РАСПЛАВОВ

О. Г. Зарубицкий

Приведен анализ результатов исследования электродных потенциалов и процессов в расплавленных щелочах. Показано влияние кислотно-основного равновесия на механизм и кинетику реакций, которые протекают на индифферентных электродах в гидроксидных расплавах при 200—500° С. Рассмотрены данные по изучению напряжения разложения, а также электрохимических превращений на катоде и аноде при пропускании постоянного тока через указанные электролиты.

Библиография — 85 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

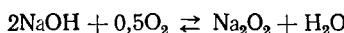
I. Введение	1014
II. Равновесия в гидроксидных расплавах	1014
III. Электродные потенциалы в расплавах щелочей	1018
IV. Электродные процессы	1022

I. ВВЕДЕНИЕ

Гидроксидные расплавы характеризуются специфическими физико-химическими свойствами, выделяющими эти среды в особый класс высокотемпературных электролитов. Электролиз расплавленных щелочей отличается рядом особенностей. При изучении электролиза именно гидроксидных расплавов было впервые открыто явление переноса металла с катода на анод¹. Однако в обзорных статьях и в широко известных монографиях²⁻⁴, посвященных ионным расплавам, практически не содержится сведений о химии и электрохимии расплавленных гидроокисей щелочных металлов. Изучение электрохимии щелочных расплавов проводится особенно интенсивно в последние 10—15 лет в связи с перспективами их применения в различных областях новой техники. Настоящая статья посвящена главным образом анализу и обобщению работ последних лет, причем рассматриваются электрохимические свойства «чистых» щелочей.

II. РАВНОВЕСИЯ В ГИДРОКСИДНЫХ РАСПЛАВАХ

В расплавленном состоянии щелочи диссоциированы⁵ на катионы Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ и гидроксильные ионы OH^- . В результате работ, выполненных в последнее время⁵⁻¹⁶, установлено, что в расплавах щелочей существует ряд кислородсодержащих ионов (O^{2-} , O_2^{2-} , O_2^-) и молекул (O_2 , H_2O). Растворимость молекулярного кислорода незначительна⁷. Вместе с тем он взаимодействует с расплавом по реакции



Рамелю и Крюгеру¹⁷ гравиметрическим методом удалось определить «растворимость» кислорода в NaOH . При давлении кислорода 1 атм равновесное содержание O_2 в расплаве возрастает с температурой, при 350 и 500° С оно составляет 0,8 и 4,2 cm^3 на 1 cm^3 NaOH . Этими же

авторами¹⁷ экспериментально получены изотермы изменения содержания воды в расплаве едкого натра при различных давлениях H_2O в атмосфере над электролитом. Имеется линейная зависимость между увеличением давления водяного пара над расплавом и возрастанием массы расплава Δm , т. е. соблюдается закон Генгри:

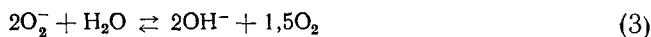
$$\Delta m = kp_{H_2O}.$$

Константа k изменяется с температурой в соответствии с уравнением Вант-Гоффа:

$$\lg(k/k_0) = A/T,$$

где k_0 и A — постоянные, равные соответственно $2,88 \cdot 10^{-7}$ мг/г·мм рт. ст. и $3,21 \cdot 10^{-3}$ град. Это равновесие достигается через 2—3 часа.

Основные химические реакции, протекающие с участием кислородсодержащих частиц, описываются⁶ следующими уравнениями:



Из трех простых анионов кислорода (O^{2-} , O_2^{2-} , O_2^-) ион O^{2-} является наиболее восстановленной частицей⁷. Он не может существовать с водой. Ион перекиси O_2^{2-} представляет собой амфолит, он восстанавливается до O^{2-} или окисляется до O_2 . Ион надперекиси O_2^- также обладает амфотерными свойствами: окислитель по отношению к O_2^{2-} , восстановитель по отношению к O_2 . Окись и перекись натрия, а также газообразный кислород относительно плохо растворимы в эвтектике $NaOH$ — KOH при 227° ⁷. Однако, согласно данным Люкса¹⁸, при действии сухого кислорода (1 атм, 410° С) в течение 5—16 час (до полного установления равновесия) в расплаве образуется 3 масс.% Na_2O_2 в $NaOH$, 54 масс.% K_2O_2 (или 22 масс.% KO_2) в KOH , 137 масс.% Rb_2O_2 (или 57 масс.% RbO_2) в $RbOH$, 165 масс.% Cs_2O_2 (или 64 масс.% CsO_2) в $CsOH$. В $LiOH$ не обнаружено образования Li_2O_2 и LiO_2 . Как следует из равновесных реакций образования перекисей и надперекисей, например реакций (2), (3), концентрации O_2^{2-} и O_2^- должны определенным образом зависеть от парциального давления кислорода и водяного пара над расплавом. Это было экспериментально подтверждено Люксом¹⁸ и показано, что в $NaOH$ в растворенном виде содержится перекись Na_2O_2 , а в KOH , $RbOH$, $CsOH$ преобладают надперекиси KO_2 , RbO_2 , CsO_2 .

Соответствующими опытами установлено¹⁸, что в расплаве $NaOH$ взаимодействие с кислородом протекает по уравнению (2), так как соблюдаются следующие из него зависимости:

$$c_{O_2^{2-}} = k' p_{O_2}^{\frac{1}{2}} \text{ при } p_{H_2O}/c_{OH^-}^2 = \text{const}$$

$$c_{O_2^-} = k'' c_{OH^-}^2 / p_{H_2O} \text{ при } p_{O_2} = \text{const.}$$

Кислород с KOH, RbOH, CsOH реагирует по уравнению (3), о чем свидетельствует соблюдение соотношений:

$$c_{O_2^-} = k_1 p_{O_2}^{3/4} \text{ при } p_{H_2O}/c_{OH^-}^2 = \text{const}$$

и

$$c_{O_2^-} = k c_{OH^-}/p_{H_2O}^{1/2} \text{ при } p_{O_2} = \text{const.}$$

С повышением температуры содержание высших кислородных соединений щелочных металлов возрастает¹⁸ ($p_{O_2} = 0,94$ атм, $p_{H_2O} = 0$ мм рт. ст., $\tau = 4-5$ час):

	$t, ^\circ\text{C}$	360	410	460	510
Концентрация Na_2O_2 в NaOH, mass.%		1,70	2,19	2,60	3,65
Концентрация KO_2 в KOH, mass.%		—	21,97	26,49	31,88

Эффективность образования перекисей и надперекисей при взаимодействии гидроокисей с атомарным кислородом, генерируемым в тлеющем разряде:

Щелочь	Концентрация, mass.%		
	перекись	надперекись	гидроокись
NaOH	31,4	11,4	57,2
KOH	нет	80,5	19,2

значительно превышает таковую в системе O_2 — расплав NaOH или KOH.

Химические свойства расплавленных щелочей, используемых в качестве растворителя, связаны главным образом со свойствами ионов OH^- , которые диссоциируют по следующему уравнению⁵⁻⁹:



Константа этого равновесия равна произведению активностей H_2O и O^{2-} и соответствует произведению концентраций компонентов в данном разбавленном растворе:

$$K_i = [\text{H}_2\text{O}][\text{O}^{2-}] \quad (7)$$

При этом концентрация ионов OH^- считается постоянной, так как степень диссоциации по уравнению (6) мала. Ионное произведение (7) характеризуется определенной величиной для данной смеси щелочей и температуры. Для эвтектики NaOH—KOH при 227°C оно составляет⁷ $\text{p}K_i = -\lg K_i = 11,5 \pm 0,7$.

Пользуясь уравнением (7), можно определить⁵ кислотно-основные свойства расплавленных щелочей. Подобно тому, как в водном растворе ион H_3O^+ является комплексным протоном, сольватированным молекулой растворителя H_2O , в расплавленных гидроокисях возможно рассматривать H_2O тоже как комплекс, т. е. соединение протона H^+ с ионами растворителя OH^- . Таким образом, в гидроксидных расплавах H_2O — самая «кислая» частица, а O^{2-} — самая «основная».

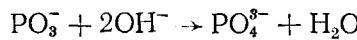
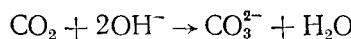
По аналогии со шкалой pH в воде можно⁵ ввести для расплавленных щелочей аналогичную шкалу, которую Горэ назвал шкалой pH_2O ($\text{pH}_2\text{O} = -\lg [\text{H}_2\text{O}]$). Величина ионного произведения $\text{p}K_i = -\lg K_i$ определяет диапазон значений pH_2O , который может быть достигнут в данной среде. Если $[\text{H}_2\text{O}] = 1$, то $\text{pH}_2\text{O} = 0$, и концентрация ионов O^{2-} очень мала, поскольку

$$\text{pH}_2\text{O} = \text{p}K_i + \lg [\text{O}^{2-}],$$

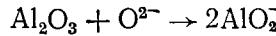
$$\text{pO}^{2-} = 11,5 - \text{pH}_2\text{O}.$$

Нейтральность среды соответствует чистой безводной эвтектической смеси KOH—NaOH при 227°С; при этом $pH_2O = pO^{2-} = 1/2 pK_i = 5,75$. Расплавленные щелочи, богатые водой, соответствуют «кислым» средам, а богатые ионами O^{2-} — «основным» средам. Изменять кислотность среды можно внесением необезвоженных щелочей, окисей щелочных металлов (Na_2O , K_2O и др.). При рассмотрении кислотно-основных равновесий в гидроксидных расплавах принимается⁵, что в этих средах будут вести себя как «кислоты» все соединения (ионы), которые способствуют появлению воды. В этой связи особый интерес представляет рассмотрение поведения катионов металлов. Для них в зависимости от величины pH_2O можно наблюдать следующие явления.

1) В очень кислой среде (богатой водой) сильные акцепторы ионов O^{2-} образуют комплексные окислы, например катионы Ni^{2+} , Pt^{2+} , Al^{3+} дают малорастворимые окислы NiO , PtO , Al_2O_3 . Такие кислородсодержащие частицы, как CO_2 и PO_3^{3-} , ведут себя как кислоты и образуют ионы CO_3^{2-} , PO_4^{3-} :



При переходе к более основным средам (при удалении воды) могут образовываться высшие комплексные соединения. Поэтому глинозем более растворим в дегидратированной среде и переходит в расплав в присутствии иона O^{2-} благодаря реакции



Кроме равновесий (1) — (5) в расплавах щелочей наблюдается диссоциация по уравнению^{14, 19, 20}



В связи с тем, что M_2O является сильным донором ионов O^{2-} , реакция (8) и (6) сдвинута влево.

Применяя закон действующих масс к равновесиям типа (8), можно получить различные значения констант диссоциации в зависимости от способа выражения активности компонентов¹⁴. Если за стандартное состояние MOH , M_2O и H_2O взять соответственно жидкий гидроксид, чистый твердый окисел и воду, растворенную при давлении пара 1 atm, то имеем

$$a_{M_2O} p_{H_2O} / a_{MOH}^2 = K^*.$$

Если $a_{MOH} = 1$, то получаем

$$p a_{M_2O} - \lg p_{H_2O} = -\lg K^* = p K^*.$$

Значения $p K^*$ для различных щелочей рассчитаны¹⁴ из термохимических данных по уравнению

$$2,3RT p K^* = \mu_{M_2O}^* + \mu_{H_2O}^* - 2\mu_{MOH}^*$$

и сведены в табл. 1.

Степень диссоциации щелочей при определенной температуре увеличивается с уменьшением радиуса катиона: $LiOH$ диссоциирует при расплавлении щелочи; KOH , $RbOH$, $CsOH$ диссоциируют меньше; $NaOH$ занимает промежуточное значение.

ТАБЛИЦА 1

Рассчитанные значения констант диссоциации K^* расплавленных щелочей при различных температурах¹⁴ (в скобках приведены гипотетические значения, соответствующие температурам ниже температуры затвердевания)

$t, ^\circ\text{C}$	LiOH	NaOH	KOH	RbOH	CsOH
227	(7,0)	(13,1)	(17,7)	(18,6)	(18,9)
350	(4,3)	9,7	13,1	13,7	14
400	(3,5)	8,5	11,8	12,3	12,5
477	2,5	7,4	10,3	10,5	10,8
577	1,8	6,2	8,8	8,7	9,0
723	1,1	5,0	7,1	6,8	7,0

Для аналитических расчетов предпочтительным является определение константы pK

$$pK = pO^{2-} + pH_2O,$$

когда за стандартное состояние принят раствор с концентрациями O^{2-} и H_2O , равными единице. Однако экспериментальное определение pK вызывает большие затруднения. Это значение определено лишь для эвтектической смеси KOH—NaOH⁷. Величины pK для NaOH при различных температурах вычислены в¹⁴ с использованием опубликованных в литературе^{17, 21–23} данных по равновесию в системах NaOH—Na₂O и NaOH—H₂O:

$t, ^\circ\text{C}$	360	420	500	600	700
pK	8,75	7,50	6,25	5,00	4,0

Эти расчетные данные подтверждены¹⁵ потенциометрическими измерениями.

III. ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ В РАСПЛАВАХ ЩЕЛОЧЕЙ

Как описано выше, в гидроксидных расплавах при содержании в атмосфере над ними O_2 и H_2O могут присутствовать различные кислородсодержащие ионы. Эти ионы участвуют в электродных равновесиях, которые характеризуются определенным потенциалом и влияют на показатели технического электролиза или работу гальванического элемента.

Антропов и Ткаленко^{24, 25} составили девять уравнений (табл. 2), отвечающих возможным окислительно-восстановительным системам с участием кислородсодержащих анионов. Используя термохимические данные, они вычислили стандартные потенциалы представленных в табл. 2 реакций в расплавах NaOH, KOH и LiOH относительно электрода сравнения M/M^+ , где M — соответствующий щелочной металл. На основании этих расчетов были построены диаграммы потенциал — кислотность среды, в результате анализа которых установлено, что в данных гидроксидных расплавах ($c_{H_2O} > 0,01\%$) потенциалопределяющей является система 1 (табл. 2). В частности, в расплаве NaOH при значениях $pH_2O < 4,75$ потенциал кислородного электрода определяет система 1, при значениях $pH_2O > 4,75$ — система 5; в расплаве KOH при значениях $pH_2O < 2,2$ потенциалопределяющей является система 1, при величинах $pH_2O > 2,2$ — система 4. На диаграмме E — pH_2O для LiOH отсутствуют области преимущественного образования пероксида или надперекиси. Рассчитанные величины²⁵ концентраций активного кислорода, моль/л в

ТАБЛИЦА 2
Стандартные потенциалы окислительно-восстановительных систем

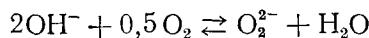
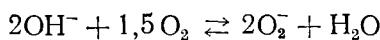
Номер	Система	$\Delta G, \text{ ккал./моль}$	$E^\circ, \text{ В}$	$\Delta G, \text{ ккал./моль}$	$E^\circ, \text{ В}$	$\Delta G, \text{ ккал./моль}$	$E^\circ, \text{ В}$
1	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$	KOH, 700 K 187	2,03	NaOH, 700 K 202	2,2	LiOH, 750 K 262	2,85
2	$\text{O}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$	144	2,09	164	2,37	225	3,26
3	$\text{O}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$	104,5	2,27	116	2,52	160	3,47
4	$\text{O}_2 + e \rightleftharpoons \text{O}_2^-$	42,7	1,85	39	1,69	36,8	1,60
5	$\text{O}_2 + 2e \rightleftharpoons \text{O}_2^{2-}$	82,5	1,79	85,9	1,86	102,5	2,23
6	$\text{O}_2 + 4e \rightleftharpoons 2\text{O}^{2-}$	122,8	1,33	152,2	1,65	218	2,37
7	$\text{O}_2^- + e \rightleftharpoons \text{O}_2^{2-}$	—	1,73	—	2,03	65,8	2,86
8	$\text{O}_2^- + 3e \rightleftharpoons 2\text{O}^{2-}$	—	1,16	—	1,63	183	2,63
9	$\text{O}_2^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2\text{O}^{2-}$	—	0,87	—	1,44	115,5	2,51

расплавах NaOH и KOH при $p_{\text{H}_2\text{O}}=1$, $p_{\text{O}_2}=0,2$ и $T=700$ К приведены ниже:

Расплав	Пероксид	Надперекись
NaOH	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$7,6 \cdot 10^{-2}$
KOH	$1,78 \cdot 10^{-6}$	$4,52 \cdot 10^{-4}$

При парциальном давлении кислорода ~ 1 атм и $\text{pH}_2\text{O}=2$ в расплаве LiOH при 750 К устанавливаются концентрации пероксида и надперекиси, равные соответственно $6,3 \cdot 10^{-7}$ и $2,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Следовательно, при одинаковых условиях концентрация активного кислорода выше в 160 раз в расплаве KOH, чем NaOH. В контакте расплава LiOH с кислородом ионы O_2^{2-} и O_2^- могут присутствовать и в этой среде, однако в весьма незначительных количествах. Эти данные подтверждают результаты непосредственных измерений концентрации пероксида и надперекиси в гидроксидных расплавах^{18, 26}.

Используя электрохимические данные Огрызко-Жуковская²⁷ представила реакции образования высших кислородных соединений в расплавленных щелочах уравнениями:



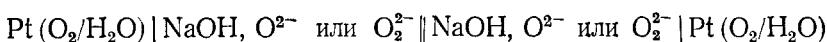
Константы равновесия для этих уравнений

$$K_1 = [\text{O}_2^-]^2 [\text{H}_2\text{O}] / [p_{\text{O}_2}]^{3/2},$$

$$K_2 = [\text{O}_2^{2-}] [\text{H}_2\text{O}] / [p_{\text{O}_2}]^{1/2}$$

в KOH при 200°C равны $6 \cdot 10^{-4}$ и $2,5 \cdot 10^{-6}$ соответственно. В этом расплаве при $c_{\text{H}_2\text{O}}=10\%$, $p_{\text{O}_2}=1$ атм, $t=200^\circ\text{C}$ концентрация O_2^- равна $7,75 \cdot 10^{-3}$, а $\text{O}_2^{2-} = 2,5 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Содержание KO_2 , определенное экспериментально, для таких условий составляет $7,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л²⁷.

Опубликован ряд работ по потенциометрическому исследованию в гидроксидных расплавах окислительно-восстановительных систем с участием кислородсодержащих ионов. Так, в результате изучения электрода Pt(O₂) путем измерения э. д. с. концентрационной цепи при 500° и при 350—600° С¹⁵

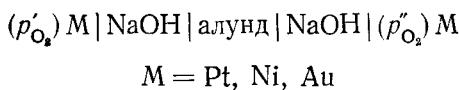


показано, что его потенциал описывается в зависимости от парциального давления кислорода и водяного пара следующим уравнением:

$$E = E^* + \frac{RT}{4F} \ln p_{\text{O}_2} + \frac{RT}{2F} \ln p_{\text{H}_2\text{O}}. \quad (9)$$

Концентрации участников реакций (1) — (5) взаимосвязаны, и поэтому потенциал E в уравнении (9) представляет собой функцию четырех различных комбинаций переменных ($a_{\text{O}_2^{2-}}$, p_{O_2}); ($a_{\text{O}_2^{2-}}$, p_{O_2}); ($a_{\text{O}_2^{2-}}$, $p_{\text{H}_2\text{O}}$); ($a_{\text{O}_2^{2-}}$, $a_{\text{O}_2^-}$). При пользовании уравнением (9) авторы⁶ взяли в качестве опорного потенциала, устанавливающийся на платине в NaOH при $p_{\text{O}_2} = 0,98 \text{ atm}$ и $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,02 \text{ atm}$. Из результатов измерений следует, что значения предлогарифмических коэффициентов $\Delta E / \Delta \lg p_{\text{O}_2} = 38,3 \text{ mV}$, $\Delta E / \Delta \lg p_{\text{H}_2\text{O}} = 76,5 \text{ mV}$ соответствуют теоретическим величинам, т. е. $2,3RT/4F$ и $2,3RT/2F$ соответственно.

Впервые Афанасьев и Гамазов^{28, 29} измерили эдс концентрационных газовых цепей вида



и пришли к заключению, что платина, никель и золото ведут себя как обратимые кислородные электроды, и $\Delta E = 0,0383 \cdot \lg (p'_{\text{O}_2}/p''_{\text{O}_2})$ при 500° С.

Используя зависимость потенциала платинокислородного электрода от концентрации ионов кислорода в расплаве едкого натра, авторы работы⁶ установили, что добавка Na₂O в NaOH практически не приводит к изменению величины эдс цепи. Отсюда сделан вывод, что реакция



не является потенциалопределяющей. Кроме того, вопреки распространенному мнению, в⁶ сделан вывод, что электродная реакция, которая соответствует уравнению (9) и в результате комбинации уравнений (6) и (10) дает соотношение



также не может быть потенциалопределяющей. При этом принимается, что реакция (6) протекает достаточно быстро, а Na₂O диссоциирован на ионы Na⁺ и O²⁻.

Вместе с тем установлено^{6, 28}, что зависимость потенциала платинового электрода от концентрации перекиси натрия в NaOH описывается уравнением

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln c,$$

где c — концентрация ионов O₂²⁻. Из этих данных следует, что электродная реакция



т. е. восстановление кислорода до перекисного иона, протекает быстро и является потенциалопределяющей. При этом соответствующее уравнение Нернста

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{O_2^{2-}}}{p_{O_2}}$$

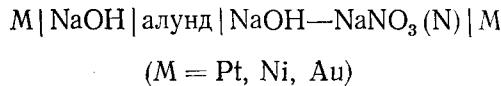
находится в хорошем согласии с экспериментальными данными.

С другой стороны, согласно данным работы⁶, электродная реакция



не может быть потенциалопределяющей. Из приведенных в работе⁶ экспериментальных данных следует, что потенциал индифферентного (платинового) электрода в основном зависит от образования пероксида и разложения его по уравнению (2). Это заключение находится в согласии с выводом авторов работы¹⁸, что во влажной атмосфере установление равновесий (2), (3) происходит быстрее, чем в атмосфере сухого кислорода. В атмосфере O₂ отвод возникающей воды является определяющим. Следовательно, с увеличением скорости потока кислорода возрастает интенсивность образования пероксида, что подтверждается⁶ экспериментальными данными.

Из уравнений (2), (3) и (11) следует, что на окислительно-восстановительный потенциал соответствующих систем оказывает влияние концентрация ионов OH⁻ в гидроксидном расплаве. Экспериментально это показано в работах^{19, 28-30}. Исследование сводилось к измерению эдс концентрационных цепей вида



при 500^{28, 29} и 340° С³⁰. Разность потенциалов между электродами является линейной функцией логарифма мольной доли едкого натра в расплаве. Угловой коэффициент прямых, построенных в координатах $E - \lg [OH^-]$ ^{28, 29}, практически одинаков (0,156—0,160), что при числе электронов n , равном 4, соответствует теоретическому в уравнении

$$E = -\frac{2,3RT}{nF} \lg [OH^-]^4,$$

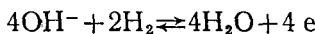
описывающем изменение потенциала электродного процесса (11). При изменении концентрации LiOH от 2 до 18 мол. % в эвтектическом расплаве карбонатов лития, натрия и калия при 600° С потенциал золотого электрода также описывается полуэмпирическим уравнением¹⁹

$$E = a - b \lg [OH^-].$$

В этом соотношении величина предлогарифмического коэффициента $b = 2,3 RT/F = 0,194$. Следовательно, описанные выше экспериментальные данные свидетельствуют о том, что при 350—600° С платиновый, никелевый, золотой электроды, подобно железному и серебряному^{31, 32}, ведут себя как обратимые кислородные.

Гидроксидный анион OH⁻ может участвовать в электродном процессе не только по уравнениям (2), (3), (11). Например, авторы работы¹⁵, создавая атмосферу из H₂ и H₂O над NaOH и используя Pt- и Ni-электроды при 350—600° С, экспериментально показали (рис. 1), что

имеющая место электродная реакция



описывается уравнением

$$E_{\text{H}_2} = E_{\text{H}_2}^* + \frac{2,3RT}{F} \lg p_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{2,3RT}{2F} \lg p_{\text{H}_2}.$$

Вычисленные величины $E_{\text{H}_2}^*$, а также $E_{\text{O}_2}^*$, находятся в хорошем соответствии с полученными экстраполяцией прямых (рис. 1) при $p_{\text{H}_2} =$

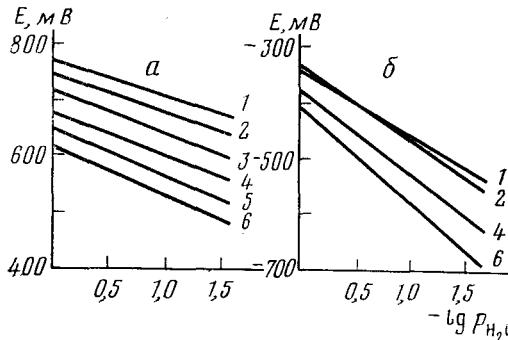
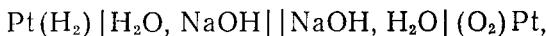


Рис. 1. Изотермы потенциалов кислородного (а) и водородного (б) электродов в NaOH в зависимости от кислотности электролита: 1 — 350, 2 — 400, 3 — 450, 4 — 500, 5 — 550, 6 — 600° С

$= 1$ атм и $p_{\text{O}_2} = 1$ атм. Разность стандартных потенциалов $E_{\text{O}_2}^* - E_{\text{H}_2}^*$ отвечает эдс ячейки вида



в которой протекает реакция:



Результаты расчетов этой разности по величинам свободной энергии Гиббса и экспериментальные данные хорошо согласуются¹⁵.

IV. ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ

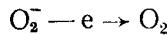
В последние годы предприняты оригинальные исследования электродных процессов, протекающих на индифферентных электродах в расплавах щелочей с участием ионов щелочных металлов, воды и анионов OH^- , O^{2-} , O_2^- . Изменения концентрации этих ионов и воды можно достичь за счет создания различной атмосферы над расплавом ($p_{\text{H}_2\text{O}}$, p_{O_2}) и путем внесения в электролит окислов H_2O , Na_2O , Na_2O_2 . При этом продуктами, выделяющимися на электродах, могут быть: на катоде — щелочной металл, водород, гидрид; на аноде — вода, кислород, перекись, надперекись.

Обстоятельные исследования поведения кислородсодержащих ионов в расплавах $\text{KOH}-\text{NaOH}$ и NaOH выполнены в работах^{5, 7, 15}. Прежде всего было изучено поведение ионов O_2^{2-} и O_2^- на платиновом и никелевом электродах в эвтектическом расплаве гидроокисей натрия и калия при 220—227° С и в едком натре при 350° С. В частности, электродная реакция (12) исследовалась на вращающемся платиновом и окисно-никелевом электродах. В расплав вносились навески окиси натрия и осуществлялась потенциодинамическая съемка поляризационных кривых. Как видно из рис. 2, имеются две последовательные волны, причем высота первой из них в два раза больше, чем второй. Ион O^{2-}

можно окислить в пероксид и затем в надперекись по реакциям



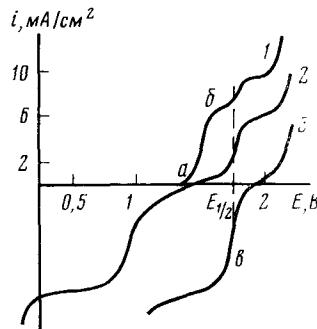
Ион O_2^{2-} устойчив только в основной среде; он проявляет амфотерные свойства и может быть восстановлен в оксид-ион O_2^{2-} или окислен в гипероксид O_2^- . Окисления по уравнению



не наблюдается, так как ионы гидроксила OH^- растворителя окисляются раньше: $E^0_{\text{O}_2^-/\text{O}_2} = 2,33 \text{ В}^{10}$.

Потенциал полуволны первой волны не постоянен, он изменяется в зависимости от концентрации Na_2O , а потенциал $E_{1/2}$ второй волны (рис. 2) остается неизменным. Величина предельного тока первой вол-

Рис. 2. Поляризационные кривые, характеризующие электрохимическую реакцию $\text{O}_2^{2-} = 2\text{O}_2^{2-} - 2e$; 1—концентрация Na_2O в расплаве равна $10^{-2} M$, 2—при барботаже кислородом, 3—то же после длительного промежутка времени; $2\text{O}_2^{2-} - 2e \rightarrow \text{O}_2^{2-}$ (a), $\text{O}_2^{2-} - e \rightarrow \text{O}_2^-$ (b), $\text{O}_2^- \leftarrow e + \text{O}_2^-$ (в)



ны пропорциональна содержанию в расплаве Na_2O ¹⁵. Согласно потенциодинамическим исследованиям¹⁵, растворимость окиси натрия в NaOH при 350°C равна 2,3 моль/кг, что близко к величине (2,4 моль/кг), измеренной авторами работы²¹ другим методом.

Существование промежуточных степеней окисления между O_2^{2-} и O_2^- подтверждается исчезновением волны окисления O_2^{2-} при барботировании через расплав сухого кислорода. В продолжение его пропускания через разбавленный раствор окиси натрия в расплаве $\text{NaOH}-\text{KOH}$ вначале наблюдается (рис. 2) уменьшение высоты первой и увеличение высоты второй волны до появления кривой 2. При продолжительном барботировании исчезает и вторая волна⁷ окисления (кривая 3, рис. 2). На кривой 3 фиксируется только волна восстановления ионов O_2^- .

В условиях такого эксперимента оксид-ион O_2^{2-} окисляется кислородом сначала в пероксид по реакции (1). Кривая 2 (рис. 2) отвечает случаю, когда все ионы O_2^{2-} в растворе превращены в анионы $\text{O}_2^{\bullet-}$. Эта кривая характеризуется волной окисления (16) и волной восстановления (13), причем высота последней в два раза больше, чем первой. Предельная плотность тока катодного восстановления Na_2O_2 в NaOH при 500°C также пропорциональна содержанию пероксида в расплаве⁶. Затем ионы пероксида с помощью кислорода окисляются согласно уравнению (4).

Кривая 3 (рис. 2) отражает тот случай, когда в растворе имеются ионы O_2^- , а ионы O_2^{2-} отсутствуют, так как они окислились кислородом в надперекись. В известной мере эти реакции «в растворе» анало-

гичны воздействию кислорода на твердый K_2O , который образует K_2O_2 и затем KO_2 .

Результаты опытов свидетельствуют, что электродная реакция (16) быстрая, и ее кинетика определяется стационарной диффузией⁷

$$E = E_{O_2^-/O_2^{2-}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[O_2^-]}{[O_2^{2-}]},$$

$$E = E_{\eta} + \frac{RT}{F} \ln \frac{i - i_1}{i_2 - i},$$

где i_1 и i_2 — соответственно предельные токи восстановления и окисления. Они пропорциональны концентрациям O_2^- и O_2^{2-} в растворе:

$$i_1 = -k_1 [O_2^-],$$

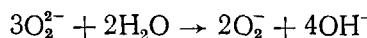
$$i_2 = k_2 [O_2^{2-}].$$

При этом $E_{\eta} = 1,75 V$ по отношению к натриевому электроду сравнения.

Следует отметить, что на платиновом электроде волна окисления (15) фиксируется, начиная с $E > 1,4 V$, а волна восстановления (13) появляется только ниже $0,95 V$ ($\Delta E_{\eta} \approx 0,55 V$). Данная редокс-система медленная (подобно системе H_2O_2/OH^- в водном растворе). Эти различия в кинетике двух рассматриваемых систем (15), (16) можно объяснить⁷, исходя из структуры участвующих в реакциях частиц. Между пероксидом и надперекисью происходит только простой обмен электронами между двумя двухатомными частицами, тогда как между пероксидом и оксидом обмен электронов сопровождается разрывом или образованием ковалентной связи (оксид одноатомный, пероксид двухатомный). Авторы работы⁷ отмечают, что кинетика в системе надперекись/кислород, если бы ее можно было наблюдать, была бы также быстрая, так как она характеризуется участием двух двухатомных частиц.

С этих позиций можно объяснить тот экспериментальный факт⁶, что при $500^\circ C$ в расплаве $NaOH$ реакция (12) является быстрой, а электродная реакция (10) — медленной.

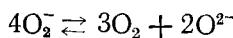
Характерно⁷, что электрохимическая реакция (15) ($E^0 = 1,4 \pm 0,05 V$) протекает быстро и обратимо на окисно-никелевом электроде, который катализирует систему O_2^-/O_2^{2-} . Это явление не ново: в водной среде разложение H_2O_2 катализируется окисью никеля или кобальта. В⁷ также установлено, что при постепенном добавлении воды к безводному разбавленному раствору ионов O_2^{2-} наблюдается понижение высоты волны окисления этих ионов до ее полного исчезновения. При этом появляются ионы O_2^- , восстановление которых отражается на поляризационных кривых. Данное явление объясняется⁷ протеканием в расплаве реакции



которая соответствует равновесию дисмутации:



Как и пероксид, надперекись может дисмутировать следующим образом:



Эта реакция в отсутствие воды (сильного акцептора O^{2-}), так же как и реакция (17), идет справа налево. В присутствии H_2O можно до-

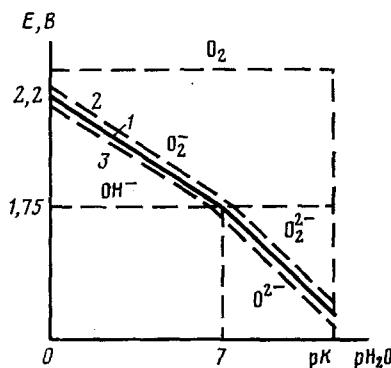
пустить протекание реакции (3) вправо, однако исчезновения иона надперекиси при этом практически трудно достичь. Длительное барботирование азота вызывает постепенное исчезновение надперекиси (а также пероксида) вследствие дисмутации, обусловленной выводом из системы газообразного кислорода. Рассматривая реакции окисления анионов в расплаве щелочей, авторы работы⁷ пришли к заключению, что электрохимическое окисление ионов OH^- , вероятно, сопровождается образованием надперекиси O_2^- по реакции:



Однако при достижении большой плотности тока очень значительная концентрация ионов O_2^- и воды может вызывать частичную дисмутацию надперекиси на электроде по реакции (3), что обуславливает хорошо известное явление выделения кислорода при электролизе расплавленного NaOH . С другой стороны, вода не реагирует с надперекисью, но облегчает ее восстановление.

Изложенные выше особенности протекания реакций с участием кислородсодержащих частиц и области их существования можно графически представить в виде диаграммы $E-\text{pH}_2\text{O}$ (рис. 3), метод построения

Рис. 3. Диаграмма $E-\text{pH}_2\text{O}$ окислительно-восстановительных систем кислорода при 227°C ; концентрации ионов O_2^{2-} и O_2^- равна: 10^{-2} M (1), 10^{-1} M (2) и 10^{-3} M (3)



которой подробно описан в работе⁷. Эта диаграмма подобна таковой для водных растворов в координатах $E-\text{pH}$, которая характеризует известное окислительно-восстановительное равновесие воды. Окислительно-восстановительные системы кислорода различаются (рис. 3) в зависимости от наличия или отсутствия воды, т. е. области их существования являются функцией pH_2O .

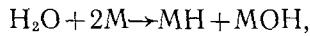
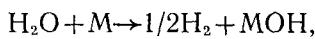
Выше главным образом были рассмотрены процессы окисления на аноде. Для получения полной картины электрохимического поведения расплавленных щелочей необходимо иметь информацию о реакциях катодного восстановления. Как уже отмечалось, катодными продуктами могут быть водород, натрий, гидрид натрия. Прежде всего представляют интерес величины стандартных потенциалов этих электродных процессов. Принимая, как это обычно делается, за стандартное такое состояние электрохимической системы, когда все составные части ее находятся в состоянии чистых веществ, авторы работы¹⁵ из термохимических данных вычислили E^* соответствующих электродных реакций. Эти результаты, полученные при условии $E_{\text{m/m}^+}^*=0$, сведены в табл. 3.

ТАБЛИЦА 3

Стандартные потенциалы E^* , В электрохимических системах расплавленных гидроокисей щелочных металлов

$t, ^\circ\text{C}$	LiOH	NaOH	KOH	RbOH	CsOH
$\underline{\text{H}_2}$					
350	—	1,227	—	0,952	0,877
400	—	1,175	1,077	0,897	0,820
477	1,702	1,112	1,014	0,816	0,737
577	1,625	1,035	0,937	0,713	0,632
723	1,518	0,940	0,830	0,566	0,482
$\underline{\text{MH}}$					
350	—	0,655	—	—	—
400	—	0,612	0,545	—	—
477	1,031	0,547	0,478	—	—
577	0,952	0,465	0,394	—	—
723	0,837	0,218	0,272	—	—
$\underline{\text{O}_2}$					
350	—	2,330	—	2,055	1,979
400	—	2,264	2,166	1,987	1,910
477	2,771	2,181	2,083	1,885	1,806
577	2,667	2,077	1,979	1,755	1,674
723	2,517	1,940	1,829	1,566	1,482
$\underline{\text{MO}_2}$					
350	—	2,506	—	2,176	1,795
400	—	2,442	2,258	2,117	1,721
477	—	2,367	2,176	2,028	1,605
577	—	2,271	2,073	1,925	1,470
723	—	2,141	1,924	1,771	1,263
$\underline{\text{M}_2\text{O}_2}$					
350	—	2,701	—	2,710	2,601
400	—	2,628	2,566	2,639	2,499
477	3,033	2,552	2,457	2,528	2,369
577	2,934	2,461	2,386	2,405	2,221
723	2,799	2,364	2,234	2,170	1,995

Вычисления производились в предположении, что в ячейке протекают реакции



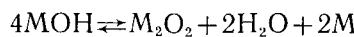
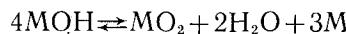
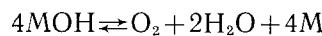
стандартные эдс которых равны:

$$E_{\text{H}_2}^* = \frac{\Delta G^*}{F} = \frac{1}{F} \left(\mu_{\text{H}_2\text{O}}^* - \frac{1}{2} \mu_{\text{H}_2}^* - \mu_{\text{MOH}}^* + \mu_{\text{M}}^* \right),$$

$$E_{\text{MH}}^* = \frac{\Delta G^*}{2F} = \frac{1}{2F} (\mu_{\text{H}_2\text{O}}^* - \mu_{\text{MH}}^* - \mu_{\text{MOH}}^* + 2\mu_{\text{M}}^*).$$

Аналогичным образом вычислены стандартные потенциалы реакций окисления, сопровождающихся образованием кислорода, перекиси и

надперекиси:



Полученные данные приведены в табл. 3.

Можно видеть, что электродные потенциалы реакций (по отношению к электроду сравнения M/M^+) зависят от кислотности расплава следующим образом:

$$E_{\text{H}_2} = E_{\text{H}_2}^* + \frac{2,3RT}{F} \lg p_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{2,3RT}{2F} \lg p_{\text{H}_2},$$

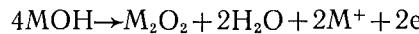
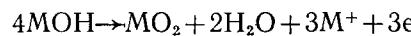
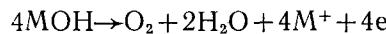
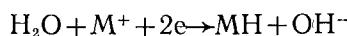
$$E_{\text{MH}} = E_{\text{MH}}^* + \frac{2,3RT}{2F} \lg p_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{2,3RT}{2F} a_{\text{MH}},$$

$$E_{\text{O}_2} = E_{\text{O}_2}^* + \frac{2,3RT}{4F} \lg p_{\text{O}_2} + \frac{2,3RT}{2F} \lg p_{\text{H}_2\text{O}},$$

$$E_{\text{MO}_2} = E_{\text{MO}_2}^* + \frac{2,3RT}{3F} \lg a_{\text{MO}_2} + \frac{2 \cdot 2,3RT}{3F} \lg p_{\text{H}_2\text{O}},$$

$$E_{\text{M}_2\text{O}_2} = E_{\text{M}_2\text{O}_2}^* + \frac{2,3RT}{2F} \lg a_{\text{M}_2\text{O}_2} + \frac{2,3RT}{F} \lg p_{\text{H}_2\text{O}}.$$

Сами электродные реакции описываются уравнениями:



Потенциалы катодных процессов позволяют охарактеризовать условия, например кислотность среды, при которых образуются H_2 , MH , M . Обычно имеется равновесие между этими продуктами и МОН , но какой-либо из них преобладает. В кислой среде восстановление приводит к образованию H_2 , в нейтральной — MH и в основной — M . При этом в зависимости от природы щелочей различают три случая¹⁵. В LiOH кислотно-основная диссоциация, характеризуемая величиной pK^* , слабо выражена, поэтому продуктом восстановления является водород независимо от кислотности. Ко второму случаю относятся гидроокиси с большим значением pK^* (KOH , RbOH , CsOH). В связи с отсутствием данных для гидридов Rb и Cs удалось осуществить расчеты только для KOH . При этом наблюдается выделение водорода в кислой среде и калия в основной. Область кислотности, где может существовать твердый гидрид, практически отсутствует. Третий случай — NaOH : вблизи температуры плавления NaOH восстанавливается до водорода в кислой среде и до гидрида в основной среде, при более высокой температуре поведение NaOH тождественно наблюдаемому в случае KOH в точке плавления. Полученные выводы находятся в согласии с экспериментальными данными о взаимодействии в системе $\text{M}-\text{МОН}$ ³³⁻⁴³.

Те или иные реакции окисления, так же как и восстановления, реализуются при создании определенной величины кислотности среды, при этом коэффициенты при $\lg p_{\text{H}_2\text{O}}$ также различны. В очень кислых средах

происходит окисление до кислорода, в наиболее основных — до пероксида, в промежуточной области кислотности гидроокись окисляется до надперекиси. Что касается природы самих гидроокисей, то при рассмотрении реакций окисления различают три случая. Первая категория малодиссоциированных гидроокисей (большое значение pK^*) — KOH, RbOH, CsOH. В нейтральной среде происходит образование надперекиси в области кислотности, протяженность которой увеличивается с размером катиона растворителя ($Cs > Rb > K$). При этом CsOH представляет собой исключительный случай, так как окисляется до CsO_2 во

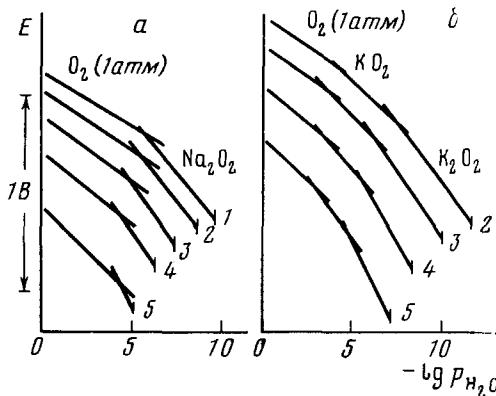


Рис. 4. Изотермы потенциалов равновесия в расплавах NaOH (а) и KOH (б) в зависимости от кислотности среды в присутствии сильного окислителя при одинаковой его активности; 1 — 350, 2 — 400, 3 — 477, 4 — 577, 5 — 727°С

всей области кислотности при 350°C , а KOH и RbOH окисляются до O_2 в очень кислой среде и до пероксида — в очень основной среде; LiOH окисляется независимо от кислотности только до кислорода. Как и прежде, NaOH представляет собой промежуточный случай: не существует области кислотности, в которой окисление проходило бы до надперекиси, в кислой среде окисление приводит к выделению кислорода, в основной — к образованию пероксида. Таким образом, кислород действует на все расплавленные гидроокиси в основной среде, за исключением LiOH.

На рис. 4 показано влияние кислотности среды на изменение потенциала электрода при различных температурах и одинаковой (равной единице) активности окислителя. Из приведенных результатов для расплавленных NaOH и KOH видна термическая неустойчивость пероксидов и надперекисей, область образования которых уменьшается с ростом температуры. Эти данные находятся в хорошем согласии с результатами термохимических расчетов²⁴ для реакций окисления NaOH и KOH при 350°C .

В известной мере изложенные выше закономерности могут быть отображены в виде диаграммы потенциал — кислотность среды, представленной на рис. 5. Разность потенциалов между верхними и нижними линиями представляет собой «область электроактивности», под которой понимается область потенциалов, заключенная между восстановлением и окислением среды. В данном случае при активностях окислителя и восстановителя, равных единице, протяженность и форма «области электроактивности» (рис. 5) зависит от температуры и в большей степени от природы катиона. Эти области определены теоретически и обоснованы экспериментально¹⁵. Вместе с тем следует отметить, что разность потенциалов $E_{O_2}^* - E_{H_2}^*$ не зависит от катиона растворителя, она равна эдс ячейки $\text{Pt}(H_2) | H_2O \parallel H_2O | (O_2) \text{Pt}$. Токообразующим процессом в последней является реакция (14), которая не зависит существенно от природы гидроокиси. Потенциалы катода и анода при этом выражаются

следующими уравнениями:

$$E_{H_2} = E_{H_2}^* - \frac{2,3RT}{2F} \lg p_{H_2} + \frac{2,3RT}{F} \lg p_{H_2O} - \frac{2,3RT}{F} \lg a_{NaOH},$$

$$E_{O_2} = E_{O_2}^* + \frac{2,3RT}{4F} \lg p_{H_2O} - \frac{2,3RT}{F} \lg a_{NaOH}.$$

Здесь $E_{H_2}^*$ и $E_{O_2}^*$ рассчитываются из данных гипотетической цепи, когда активности (парциальные давления) O_2 , H_2 , H_2O , $NaOH$ равны единице.

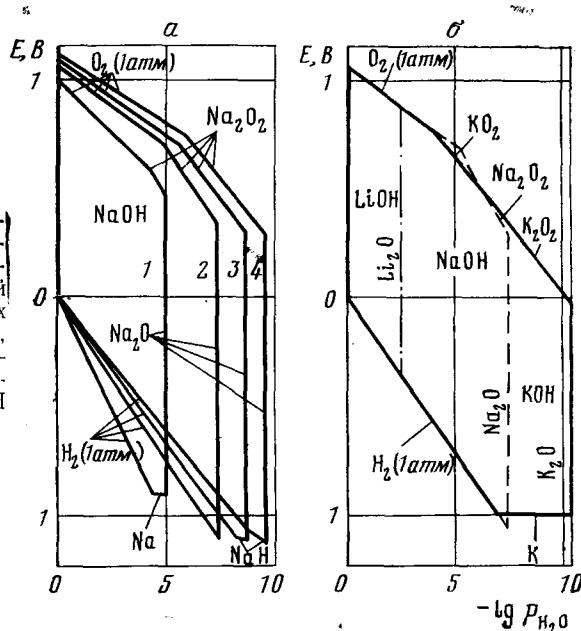


Рис. 5. Области электроактивности в зависимости от кислотности среды; *а* — расплавленный $NaOH$ при различных температурах: 1 — 723, 2 — 477, 3 — 400, 4 — 350°С; *б* — расплавленные $LiOH$, $NaOH$, KOH при 477°С

Что касается устойчивости продуктов анодного окисления, то можно отметить следующую закономерность¹⁵. Как известно, в твердом состоянии устойчивость пероксидов возрастает по мере уменьшения радиуса иона щелочного металла в ряду $Cs_2O_2 < Rb_2O_2 < K_2O_2 < Na_2O_2 < Li_2O_2$, а стабильность надперекисей изменяется в обратном порядке. В расплавленной щелочи большой радиус катиона способствует образованию надперекиси и не располагает к образованию пероксида.

Экспериментальное исследование электрохимического поведения ионов O_2^{2-} и O_2^- в расплаве щелочей описано выше. Не меньший интерес представляет рассмотрение закономерностей выделения и потребления «видимых» продуктов электродных реакций, например газообразных водорода и кислорода, щелочных металлов. Кроме того, такая информация важна для технического электролиза расплавленных гидроксидов.

Хорошо известно, какую роль играет изучение процесса электровосстановления ионов водорода из водных растворов. Данному вопросу посвящено большое количество исследований. Эта проблема представляется интерес и для электрохимии ионных расплавов, так как, согласно экспериментальным результатам, ионы водорода могут присутствовать в солевых смесях и расплавленных шлаках при высоких температурах. Вода содержится и в расплавах щелочей, в таких электролитах она является продуктом анодной реакции⁴⁴⁻⁵¹. Более того, как отмечалось выше, растворение H_2O в $NaOH$ подчиняется закону Генри. В связи с этим рассмотрим в первую очередь процессы разряда и ионизации водорода в расплавленных щелочах.

В эвтектическом расплаве $\text{NaOH}-\text{KOH}$ при 220°C исследовал катодное восстановление ионов водорода Горэ⁵. На платиновом электроде при использовании потенциостатического метода область электроактивности (напряжение разложения) H_2O составляет $1,45\text{ V}$. На катоде протекает реакция (18).

В расплаве $\text{NaOH}-\text{KOH}$, не подвергавшемуся дегидратации и содержащем высокую концентрацию H_2O , не наблюдается (рис. 6) предельного тока восстановления водорода. После обезвоживания (450°C , в токе сухого азота) на $I-V$ -кривой фиксируется предельный ток. Высота соответствующей волны (рис. 6) пропорциональна содержанию воды в расплаве. В безводной среде эта волна отсутствует (рис. 6, кривая 3).

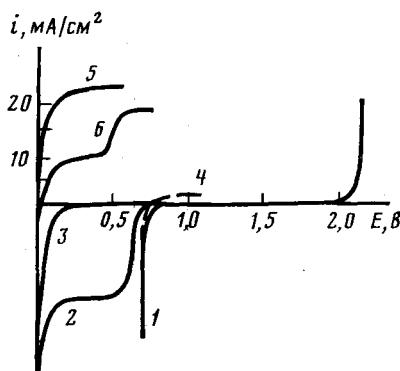


Рис. 6. Поляризационные кривые, полученные на полированном платиновом электроде в расплаве $\text{NaOH}-\text{KOH}$ при 200°C : 1 и 2 — восстановление H_2O из концентрированного и разбавленного растворов соответственно; 3 — разложение безводного расплава $\text{NaOH}-\text{KOH}$; 4 — окисление водорода, атмосфера H_2O ; 5 — окисление натрия, растворенного в безводном расплаве; 6 — окисление натрия, растворенного в кислой среде

Исследована также реакция окисления водорода в расплавах $\text{NaOH}-\text{KOH}$ ^{5, 52} и KOH (70—90 mass.%) — H_2O (10—30 mass.%)⁵². При этом использовался⁵ гидратированный расплав и создавалась атмосфера водорода ($p_{\text{H}_2}=1\text{ atm}$). В связи с тем, что растворимость водорода незначительна, волна окисления (рис. 6, кривая 4) имеет небольшой предельный ток. Величина его увеличивается, если применяется платинированный платиновый электрод⁵.

В работе⁵² использовался палладиевый анод мембранныго типа. С ростом температуры и давления водорода (от 0,2 до 1,5 atm) активность процесса ионизации H_2 резко возрастает уже в начальной области поляризации и достигает 160 mA/cm^2 при $E=0,3\text{ V}$ и $p_{\text{H}_2}=1,5\text{ atm}$. В гидратированном расплаве KOH этот процесс протекает эффективнее по мере увеличения содержания H_2O от 70 до 90%. При этом ток обмена возрастает от $1 \cdot 10^{-4}$ до $5 \cdot 10^{-4}\text{ A/cm}^2$. По мнению авторов⁵², рассматриваемая анодная реакция интенсивнее происходит только лишь через образование и последующий распад хемосорбированного гидратного комплекса, выполняющего функцию промежуточного соединения. По данным⁵², анодный ток окисления водорода контролируется его диффузией в металлическом палладии. Энергия активации последнего процесса равна $3,5\text{ ккал/моль}$.

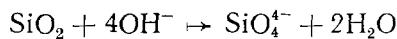
Согласно результатам Горэ⁵, реакция (18) является быстрой и обратимой. Волна восстановления водорода описывается уравнением

$$E = \text{const} + 0,050 \lg [(i - i_a)^2 / i],$$

где i_a — предельный ток восстановления H_2O . При этом вычисленный из экспериментальных данных предлогарифмический коэффициент близок к величине 0,047.

В работах^{53, 54} также показано, что процесс (18) на Pd-⁵³ и Au-⁵⁴ катодах в расплаве NaOH—KOH является быстрой электродной реакцией при 200—400° С и описывается уравнением диффузионной кинетики. Высота предельного тока волны пропорциональна содержанию H₂O, которое падает со временем.

Поскольку концентрация воды в расплаве пропорциональна парциальному давлению ее пара в атмосфере, то следует ожидать, что повышение p_{H_2O} будет обусловливать возрастание i_{d, H_2O} . Это экспериментально было подтверждено⁶ потенциокинетическим методом на платиновом катоде при 500° С с использованием в качестве фона NaOH. Образующиеся максимумы, вернее, падение тока после них, объясняются⁶ обеднением католита водой. Возрастание тока начинается при потенциале $1,3 \pm 0,1$ В и, по мнению авторов, обусловлено протеканием реакции (18). Последняя исследована⁵⁵ хронопотенциометрическим методом в эквимольной смеси KOH—NaOH при 460—530 К. Интересно отметить, что содержание H₂O в расплаве⁵⁵ изменяли путем введения в ячейку SiO₂. Двуокись кремния взаимодействовала количественно по реакции^{56, 57}:



Хронопотенциограммы восстановления водородных ионов описываются уравнением

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln [H_2O] \left(\frac{D_{H_2}}{D_{H_2O}} \right)^{\frac{1}{2}} + \frac{RT}{2F} \ln \left\{ 2 \left[1 - \left(\frac{t}{\tau} \right)^{\frac{1}{2}} \right]^2 / \left(\frac{t}{\tau} \right)^{\frac{1}{2}} \right\}.$$

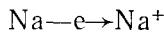
Здесь D_{H_2} , D_{H_2O} — коэффициенты диффузии водорода и воды, t — текущее время, τ — переходное время; остальные обозначения общепринятые в электрохимии.

Согласно экспериментальным данным⁵⁵, температурная зависимость коэффициента диффузии воды в гидроксидном расплаве аппроксимируется соотношением:

$$\lg D_{H_2O} = (1,143 \pm 0,18) - (2717 \pm 8,8) / T.$$

Энергия активации этого процесса составляет $12,4 \pm 0,4$ ккал/моль. Как отмечалось выше, полярография (вольтамперометрия) может быть использована для определения содержания воды в гидроксидном расплаве. Авторы работы⁵⁵ отмечают, что для данной цели успешно можно применять и хронопотенциометрию, когда в электролите концентрация H₂O изменяется от 1 до 30 ммол/кг.

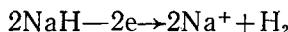
Большинство исследователей считает^{3, 45, 58–60}, что последующее возрастание катодного тока после достижения i_{d, H_2O} обусловлено реакцией выделения щелочного металла. Этот процесс, а также обратный ему, т. е. ионизация Na, исследованы в работах^{5, 6}. При 220° С в расплаве NaOH—KOH ион Na⁺ восстанавливается при потенциале, на 0,65 В более отрицательном, чем в случае H₂O⁵. Растворяя металлический натрий в безводной эвтектике NaOH—KOH, удалось⁵ осуществить реакцию:



При этом получена поляризационная кривая 5 (рис. 6) и показано, что данная реакция, как и обратная ей, быстрая. Полученный результат позволяет рекомендовать электрод Na/Na⁺ в качестве электрода сравнения в гидроксидных расплавах. В связи с этим несколько необычными представляются данные работы⁶¹, в которой потенциокинетическим методом (скорость развертки 10 мВ/мин) изучена ионизация натрия в

расплаве $\text{NaOH}-\text{KOH}$ в области $215-315^\circ\text{C}$ и показано, что коэффициент переноса $\beta=0,35\pm 0,05$, а энергия активации этого процесса составляет $6,8\pm 0,4 \text{ ккал/моль}$; перенапряжение достигает 300 мВ при плотности тока $\sim 1 \text{ A/cm}^2$.

Если к раствору натрия в безводной эвтектике $\text{NaOH}-\text{KOH}$ добавить H_2O , то высота волны окисления щелочного металла уменьшается (кривая 6, рис. 6). При этом фиксируется вторая волна окисления, расположенная на $0,5 \text{ В}$ электроположительнее волны окисления натрия. Поскольку такая волна наблюдалась и при добавлении натрия к безводному расплаву в атмосфере водорода, то Горэ⁵ предположительно объяснил ее электродной реакцией окисления гидрида:



Эта реакция должна быть медленной, поскольку соответствующих волн восстановления H_2O и H_2 до H^- не наблюдается.

Наконец, рассмотрим имеющиеся в литературе сведения о характеристиках анодной реакции вида:



Еще в начале XX века Леблан⁶², Захер⁶³ и другие исследователи, изучая эту реакцию методом поляризационных $I-V$ -кривых, указали, что выделение кислорода протекает необратимо. Впервые количественную информацию о процессе разряда ионов OH^- получили авторы работы⁶⁴, которые исследовали анодную поляризацию платинового и никелевого электродов в NaOH при $318-340^\circ\text{C}$ методом автоматической съемки поляризационных кривых от очень малых плотностей тока до 1 A/cm^2 . При этом было установлено, что реакция (19) протекает с перенапряжением, которое достигало при максимальной используемой плотности тока $0,2 \text{ В}$. Экспериментальные данные, за исключением полученных при низких плотностях тока, описываются уравнением

$$\eta = b \lg(I/A),$$

где $A=4-9 \text{ mA/cm}^2$, $b=0,121 \text{ В}$.

При выделении кислорода в атмосферу из хлоридно-щелочных расплавов на циркониевом аноде⁶⁵ при $850-900^\circ\text{C}$ также наблюдается полулогарифмическая зависимость

$$\Delta E = a + b \lg i, \quad (20)$$

коэффициенты которой приведены ниже:

Расплав		$t, ^\circ\text{C}$	a	b
$\text{NaCl} - \text{LiOH}$	(10 мол. %)	850	1,348	0,785
$\text{NaCl} - \text{NaOH}$	(10 мол. %)	850	1,117	0,655
$\text{NaCl} - \text{NaOH}$	(10 мол. %)	900	0,925	0,310
$\text{KCl} - \text{KOH}$	(10 мол. %)	850	1,456	0,560

Зависимость (20) свидетельствует о необратимости электрохимического процесса. Приведенные данные получены на «тренированном» (окисленном, запассивированном) аноде. В начале опыта $I-V$ -кривая была неустойчива и стабилизировалась через несколько часов⁶⁶. При использовании «свежих» электродов на анодной поляризационной кривой наблюдаются^{5, 6, 50, 66} предельные токи, обусловленные окислением металлов ($\text{Ni}, \text{Pt}, \text{Au}$) и образованием на их поверхности малорастворимых окислов. Вначале образуются низшие оксиды, а затем высшие. Они электропроводны, что и обуславливает последующее увеличение тока при росте потенциала. В этом случае выделяется свободный кислород. По дан-

ным⁵, способность к анодному окислению, сопровождающемуся растворением металла в электролите, падает в ряду $\text{Ag} > \text{Ni} > \text{Pt} > \text{Au}$.

Большой интерес представляет не только реакция окисления кислородных ионов, но и обратный процесс, т. е. электровосстановление O_2 в расплавах щелочей. Ниже приведены плотности предельного тока восстановления кислорода, $\text{mA}/\text{см}^2$, на гладком никелевом электроде в расплавах щелочей при 427°C ⁶⁷:

Расплав	NaOH	KOH — NaOH (эвтектика)	KOH	5N р-р KOH (25.°C)
$p_{\text{O}_2} = 0,2 \text{ атм}$	0,66	13,3	69	—
$p_{\text{O}_2} = 1 \text{ атм}$	1,08	18,6	110	0,02

Из представленных данных видно, что предельные токи восстановления кислорода в расплавах щелочей⁶⁷ значительно превышают таковые в водных растворах. При этом i_d в KOH на два порядка выше, чем в NaOH, а в расплавленных смесях KOH—NaOH предельный ток возрастает по мере увеличения концентрации KOH в электролите²². С ростом концентрации воды и температуры величина i_d увеличивается, причем для расплава состава (78,6 мол. % KOH — 21,4 мол. % NaOH) экспериментальные данные описываются зависимостью

$$i_d = A \exp(-U/RT),$$

где U — энергия активации процесса восстановления, равная 4,8 ккал/мол. Эта величина близка к энергии активации вязкого течения расплава.

Авторы⁶⁸ на основании этих данных приходят к заключению, что скорость восстановления кислорода в гидроксидных расплавах определяется главным образом скоростью диффузии реагентов, а измеряемый предельный ток имеет диффузионную природу.

Такие закономерности объясняются^{67, 69} образованием в электролите высших кислородных соединений (Na_2O_2 , KO_2), которые выполняют роль переносчика кислорода от границы раздела кислород — расплав к поверхности электрода. Общие уравнения катодных процессов, связанных с электровосстановлением кислорода, можно записать^{67, 70} следующим образом:



Предельный ток катодного восстановления определяется в основном скоростью диффузии ионов O_2^{2-} и O_2^- . Дополнительным доказательством этого может служить найденная в^{27, 67} линейная связь между плотностью предельного тока восстановления кислорода и концентрацией высших кислородных соединений в гидроксидном расплаве. Из поляризационных кривых, снятых при 200°C на платиновом дисковом электроде в расплаве KOH— H_2O (10%) с деполяризатором KO_2 , вычислена валентность процесса (22), которая оказалась равной 3 и $D_{\text{KO}_2} = 8,25 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$ ²⁴.

Из уравнений (21), (22) следует, что для интенсивного протекания процесса восстановления кислорода необходимо обеспечить высокую скорость доставки H_2O к поверхности электрода. Экспериментально установлено, что для каждого конкретных условий существует некоторая минимальная концентрация воды, ниже которой скорость суммарного

процесса лимитируется ее диффузией. Соответствующим концентрациям отвечают максимумы на кривых $i_d = f(c_{H_2O})$. Максимумы делят область значений на две части: в одной из них скорость восстановления кислорода лимитируется диффузией пероксидов и надперекисей, во второй — диффузией воды.

В заключение рассмотрим результаты измерения напряжения разложения расплавленных щелочей. Прежде всего следует отметить, что понятие «напряжение разложения» не имеет строгого научного определения; по этой причине, очевидно, оно не встречается в руководствах и монографиях по теоретической электрохимии^{71–73}. В книгах по электрохимии расплавленных солей^{2, 3, 74} напряжение разложения прямо или косвенно отождествляется с эдс обратимой химической цепи, величина которой может быть вычислена из термодинамических данных (последнее отвергается Левиным⁷⁵). В определении понятия «напряжение разложения» употребляются такие нечеткие выражения, как «появляются видимые продукты», «эдс достигает некоторой определенной величины»⁷⁶, «минимальное напряжение», «чтобы происходил длительный электролиз»³.

Напряжение разложения E_p определяется обычно из графика (рис. 7), построенного в координатах ток — напряжение, как точка пересечения прямой CD с осью абсцисс. Следует отметить, что встречается⁷⁷ понятие анодного напряжения разложения, а Леблан⁶² не предусматривал возможности фиксации остаточного тока на поляризационной кривой. Кстати, совершенно различные величины E_p для NaOH получаются^{62, 78} в тех случаях, когда используется микрокатод или микроанод. Не вдаваясь здесь в подробный анализ этого сложного вопроса, вероятно, наиболее правильным будет обратиться к первоисточнику, т. е. к определению напряжения разложения Лебланом, который ввел данное понятие.

Прежде всего следует учесть, что в соответствии с теорией Леблана до тех пор, пока приложенное напряжение не станет равным или не превысит величину E_p , никакие электродные процессы невозможны, и ток через ячейку не должен проходить². Очевидно, что такая величина E_p , как правило, не может быть вычислена из термодинамических данных; она зависит от природы и концентрации электролита, материалов электрода, деполяризационных и поляризационных эффектов, температуры. Экспериментально найденное значение E_p характеризует данный конкретный электролит при фиксированных условиях электролиза. В этой связи участок остаточного тока А (рис. 7) искажает определение напряжения разложения, и, по-видимому, его лучше находить как точку К пересечения касательных AB и CD к участкам кривых остаточного тока и тока разложения электролита.

Общепринято^{3, 45, 78, 85}, что при наложении напряжения (2,1—2,3 В) постоянного тока на индифферентные электроды, погруженные в гидроксидный расплав, на катоде протекает процесс выделения щелочного металла ($M^+ + e \rightarrow M$), а на аноде — кислорода и воды. Из гидратированного электролита при напряжении 1,1—1,3 В выделяется на катоде водород. Результаты экспериментальных работ по измерению напряже-

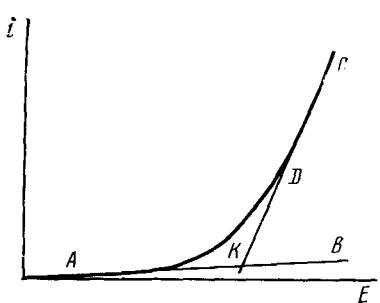


Рис. 7. Определение напряжения разложения электролита

ления; по этой причине, очевидно, оно не встречается в руководствах и монографиях по теоретической электрохимии^{71–73}. В книгах по электрохимии расплавленных солей^{2, 3, 74} напряжение разложения прямо или косвенно отождествляется с эдс обратимой химической цепи, величина которой может быть вычислена из термодинамических данных (последнее отвергается Левиным⁷⁵). В определении понятия «напряжение разложения» употребляются такие нечеткие выражения, как «появляются видимые продукты», «эдс достигает некоторой определенной величины»⁷⁶, «минимальное напряжение», «чтобы происходил длительный электролиз»³.

ТАБЛИЦА 4
Результаты измерений напряжения разложения гидроокиси натрия

Метод	Катод	Анод	<i>t</i> , °C	<i>E_p</i> , В		Ссылки
				I	II	
По Леблану	Ni	Ni	350	1,3	2,2	62
По Леблану	Fe	Fe	390	1,16	2,2	63
Э. д. с. химической цепи	Fe	Ag	370	1,17	2,28	31
По Леблану	Ag	Ag	393	—	2,32	80
По Леблану	—	—	350	1,3	2,05	84
По Леблану	Ni	Ni	450	1,28	1,96	58
По Леблану	Fe	Fe	460	1,2	2,08	77
Потенциодинамический (расплав KOH — NaOH)	Pt	Pt	200	1,45	2,10	5
Обратная э. д. с. на электролизере	Cu	Ni	325	1,35	2,25	45
Обратная э. д. с. на электролизере	Cu	Ni	300	—	2,3	45
По Леблану	Ni	Ni	340	—	2,2	79
Поляризационные кривые	—	—	450	—	2,1	85

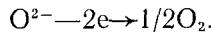
ния разложения NaOH сведены в табл. 4. Напряжение разложения расплавленного едкого кали при 390° С, по данным работы⁶⁹, равно 2,1 В, а, согласно результатам исследования⁷⁹, 2,15 В. Авторами⁷⁹ сделана попытка определения напряжения разложения расплавленного LiOH. При 460° С ими была получена величина 1,3 В, которая является явно заниженной. При этом выделения металла на катоде не наблюдалось.

Температурный коэффициент напряжения разложения NaOH по данным⁷⁹, равен $2,95 \cdot 10^{-3}$ В/град; согласно³¹, эта величина составляет $1,3 \cdot 10^{-3}$ В/град. Температурный коэффициент напряжения разложения KOH равен $2,15 \cdot 10^{-3}$ В/град⁷⁹.

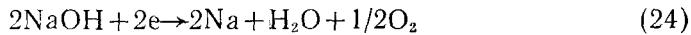
Вместе с тем опубликован ряд работ, в которых утверждается, что на катоде и на аноде имеют место и другие электродные процессы. Так, авторы работы⁸⁰ зафиксировали перегиб на *I*—*V*-кривой при 1,87—2,00 В и объяснили появление его восстановлением окислов Na_2O и Na_2O_2 . Указанные окислы, по их мнению, образуются в хорошо обезвоженном NaOH. Леблан⁶² еще в 1902 г. отметил наличие дополнительного перегиба на поляризационной кривой обезвоженного едкого натра. В работе⁸¹ также наблюдались два перегиба на *I*—*V*-кривой NaOH при 1,73—2,04 В и 2,12—2,2 В в интервале 460—338° С, однако первый перегиб авторы⁸¹ объясняют образованием на катоде гидрида натрия:



и на аноде — реакцией:



Второй перегиб они объясняют суммарной реакцией:



В⁸¹ экспериментально показано, что при плотностях тока ниже тех, при которых происходит выделение натрия, но обеспечивающих протекание первой реакции, получается NaN с выходом по току до 91%. Подтверждением точки зрения авторов⁸¹ может быть тот экспериментальный факт, что при 515° С исчезает на *I*—*V*-кривой первый перегиб, так как NaN при таких условиях не существует. Авторы работы⁸⁰ при 543° С также не зафиксировали первого перегиба на поляризационной кривой, что, по мнению авторов⁸¹, объясняется этой же причиной.

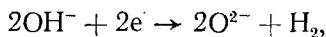
ТАБЛИЦА 5

Сопоставление экспериментальных значений напряжения разложения и рассчитанных по реакциям (23) и (24) при различных температурах и плотность тока (i_K), при которой начинается выделение натрия для этих температур

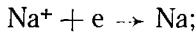
$t, ^\circ\text{C}$	$E_1, \text{В}$ (первый перегиб)		$E_2, \text{В}$ (второй перегиб)		$i_K, \text{A}/\text{см}^2$
	опыт	расчет	опыт	расчет	
338	2,04	1,68	2,28	2,34	0,11
368	1,93	1,66	2,35	2,28	0,40
401	1,86	1,64	2,21	2,24	0,51
440	1,78	1,62	2,15	2,18	0,60
460	1,73	1,61	2,12	2,14	0,65
515	—	—	2,04	2,06	0,04

Экспериментальные величины E образования NaN (табл. 5) несколько выше значений, перечисленных этими же авторами⁸¹ по термохимическим данным, что объясняется низкой активностью NaN в расплаве при проведении эксперимента. Заниженные значения E_p для NaOH обусловлены деполяризационными явлениями вследствие отсутствия разделения электродных пространств и протекания двух параллельных катодных процессов при близких потенциалах.

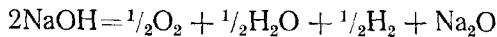
Еще более необычный вывод получил Крюгер⁶, в соответствии с результатами опытов которого в чистом NaOH при 500°C следует ожидать протекания на катоде реакции



а не процесса



т. е. в качестве катодных продуктов будут получаться окись натрия и водород, а не натрий. Согласно расчетам автора⁶, напряжение разложения NaOH в этом случае при 500°C по реакции



будет составлять 2,1 В, что приблизительно и наблюдается на опыте. В работе⁶ не найдено доказательства анодного образования пероксида.

Вместе с тем еще в прошлом веке Янечек⁸² сделал предположение, в соответствии с которым разряд анионов OH^- протекает с образованием перекиси, а выделение кислорода обязано вторичной реакции, обусловленной разложением H_2O_2 . Такого мнения придерживался также Карриер⁸³. Значительно позже Тремийон и соавт.^{7, 10} пришли к заключению, что ион OH^- окисляется до гипероксида O_2^- . При достижении заметных концентраций этого аниона, чему способствуют большие плотности тока, протекает процесс дисмутации (3), сопровождающийся выделением кислорода в атмосферу (что обычно и бывает при электролизе).

Из изложенного следует, что несмотря на относительно большое количество работ по исследованию напряжения разложения расплавленных щелочей, этот вопрос требует дальнейшего тщательного изучения. Необходимо получить надежные экспериментальные доказательства того, что выделение кислорода является вторичной реакцией, которой предшествует электрохимическое получение пероксида или гипероксида. Следует получить однозначные выводы о дополнительных переги-

бах на катодных поляризационных кривых и надежные экспериментальные данные о напряжении разложения чистых расплавленных гидроокисей калия и лития.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. К. Делимарский, О. Г. Зарубицкий, В. Г. Будник, Диплом на Открытие СССР № 155; Бюлл. изобр., 1975, № 24, 3.
2. Ю. К. Делимарский, Б. Ф. Марков, Электрохимия расплавленных солей, Металлургиздат, М., 1960.
3. Ю. В. Баймаков, М. М. Ветюков, Электролиз расплавленных солей, «Металлургия», М., 1966.
4. Строение расплавленных солей, сб. статей, ред. Е. А. Укше, «Мир», М., 1966.
5. J. Goret, Bull. soc. chim. France, 1964, 1074.
6. H.-J. Krüger, A. Rahmel, W. Schwenk, Electrochim. Acta, 68, 625 (1968).
7. J. Goret, B. Tremillon, Bull. soc. chim. France, 1966, 67.
8. J. Goret, B. Tremillon, Там же, 1966, 2872.
9. J. Goret, B. Tremillon, Electrochim. Acta, 12, 1065 (1967).
10. A. Eluard, B. Tremillon, J. Electroanalyst. Chern., 18, 277 (1968).
11. A. Eluard, B. Tremillon, Anal. Letters, 2, 221 (1968).
12. A. Eluard, B. Tremillon, J. Electroanalyst. Chern., 26, 259 (1970).
13. A. Eluard, B. Tremillon, Там же, 27, 117 (1970).
14. B. Tremillon, R. G. Doisneau, J. chim. phys., 71, 1379 (1974).
15. R. G. Doisneau, B. Tremillon, Там же, 71, 1445 (1974).
16. A. Eluard, B. Tremillon, J. Electroanalyst. Chern., 30, 323 (1971).
17. A. Rahmel, H.-J. Krüger, Z. phys. Chem., 55, 25 (1967).
18. H. Lux, R. Kuhn, T. Niedermaier, Z. anorg. allgem. Chem., 298, 285 (1959).
19. А. Б. Вандышев, Г. К. Степанов, Г. Г. Архипов, Труды ин-та электрохимии УНЦ АН СССР, 1975, № 22, 93.
20. Л. С. Иткина, Гидроксиды лития, рубидия, цезия, «Наука», М., 1973.
21. R. Bouaziz, G. Papin, A. P. Rollet, Compt. rend., 262, 1051 (1966).
22. E. B. Hout, J. Chem. Eng. Data, 12, 461 (1967).
23. И. С. Галинкер, В. И. Коробкова, ДАН СССР, 81, 407 (1951).
24. Л. И. Антропов, Д. А. Ткаленко, Электрохимия, 6, 1557 (1970).
25. Л. И. Антропов, Д. А. Ткаленко, С. А. Кудра, Укр. хим. ж., 40, 426 (1974).
26. И. И. Вольнов, Ж. неорг. химии, 12, 2253 (1967).
27. С. Г. Огрызко-Жуковская, В. П. Белокопытов, Н. А. Федотов, Электрохимия, 8, 1602 (1972).
28. А. С. Афанасьев, В. П. Гамазов, Ж. физ. химии, 38, 2823 (1964).
29. В. П. Гамазов, Электрохимия, 4, 1353, 1355 (1968).
30. Ю. К. Делимарский, О. Г. Зарубицкий, В. Г. Будник, О. А. Салабай, Ж. прикл. химии, 41, 741 (1968).
31. E. Baug, Z. Electrochem., 27, 194 (1921).
32. B. A. Rose, G. J. Davis, H. J. T. Ellingham, Disc. Faraday Soc., 4, 154 (1948).
33. И. Е. Живолуп, Б. А. Шихов, Ж. неорг. химии, 23, 1640 (1978).
34. Б. А. Шихов, В. Г. Карпенко, Г. Д. Чуб, Н. М. Таран, Ж. прикл. химии, 46, 2331 (1973).
35. А. Г. Морачевский, А. И. Демидов, в кн. Итоги науки и техники. Растворы. Расплавы, т. 2, Изд. ВИНИТИ, М., 1975, стр. 242.
36. Н. И. Бердычевский, А. Г. Морачевский, Ж. прикл. химии, 41, 1021 (1968).
37. S. Yoshizawa, N. Watanabe, Techn. Rep. Eng. Res. Inst. Kyoto, Univ., 10, 201 (1960).
38. В. И. Михеева, М. М. Шкрабкина, ДАН СССР, 143, 1362 (1962).
39. Э. М. Миткевич, Б. А. Шихов, Ж. неорг. химии, 11, 633 (1966).
40. Б. А. Шихов, Там же, 12, 1035 (1967).
41. Э. М. Миткевич, Л. С. Грот, Там же, 11, 902 (1966).
42. P. Tonzaïn, Compt. rend., C276, 1583 (1973); C279, 41 (1974).
43. Э. М. Миткевич, Б. А. Шихов, Ж. неорг. химии, 12, 1041 (1967).
44. Ю. К. Делимарский, О. Г. Зарубицкий, Электролитическое рафинирование тяжелых металлов в ионных расплавах, «Металлургия», М., 1975.
45. А. Ф. Алабышев, К. Я. Грачев, С. А. Зарецкий, М. Ф. Лантратов, Натрий и калий, Химиздат, Л., 1959.
46. О. Г. Зарубицкий, Н. Ф. Захарченко, Укр. хим. ж., 42, 1126 (1976).
47. О. Г. Зарубицкий, В. Г. Будник, Н. Ф. Захарченко, Хим. технология, 1975, № 6, 61.
48. Ю. К. Делимарский, А. В. Городынский, О. Г. Зарубицкий, В. И. Шаповал, Э. В. Панков, Электродные процессы в ионных расплавах, «Наукова думка», Киев, 1975.
49. Ю. К. Делимарский, О. Г. Зарубицкий, В. Г. Будник, Укр. хим. ж., 42, 675 (1976).
50. Ю. К. Делимарский, О. Г. Зарубицкий, И. Г. Павленко, Там же, 31, 573 (1965).
51. Ю. К. Делимарский, И. Г. Павленко, О. Г. Зарубицкий, В. А. Олейник, Ж. прикл. химии, 38, 816 (1965).

52. Н. П. Василевов, Г. С. Тюриков, Ю. П. Шамагин, А. В. Силаков, в сб. Физическая химия и электрохимия расплавленных солей и шлаков, «Наукова думка», Киев, 1969, ч. 2, стр. 278.
53. G. Kern, P. Decobert, O. Bloch, Compt. rend., 256, 1500 (1963).
54. G. Kern, O. Bloch, Там же, 258, 5431 (1964).
55. S. Zecchin, G. Schiavon, G. G. Bombi, J. Electroanalyt. Chem., 50, 261 (1974).
56. О. Г. Зарубицкий, Ю. К. Делимарский, Б. Ф. Дмитрук, И. Р. Фишман, Хим. технология, 1973, № 5, 30.
57. Ю. К. Делимарский, Б. Ф. Дмитрук, О. Г. Зарубицкий, в сб. Ионные расплавы, № 4, «Наукова думка», Киев, 1976, стр. 56.
58. Ю. К. Делимарский, П. П. Туров, Е. Б. Гитман, Ж. прикл. химии, 28, 1170 (1955).
59. G. Eger, Handbuch der technischen Elektrochemie, Akademische Verlagsgesellschaft, Bd. 3, Leipzig, 1955.
60. Ю. К. Делимарский, О. Г. Зарубицкий, В. Г. Будник, Электрохимия, 6, 1635 (1970).
61. M. Bonnetay, L. Lacourcelle, J. Royon, Compt. rend., C271, 246 (1970).
62. M. Le-Blanc, J. Brode, Z. Electrochem., 8, 697, 717 (1902).
63. F. Sacher, Z. anorg. Chem., 28, 385 (1901).
64. J. N. Agar, F. P. Bowden, Proc. Roy. Soc., A169, 206 (1938).
65. И. Н. Озеряная, И. В. Заузолков, Труды ин-та электрохимии УНЦ АН ССР, 1975, № 22, 80.
66. Ю. К. Делимарский, О. Г. Зарубицкий, ДАН УССР, 1965, № 5, 619.
67. Л. И. Антропов, Д. А. Ткаленко, Электрохимия, 6, 595 (1970).
68. Д. А. Ткаленко, С. А. Кудря, Л. И. Антропов, Укр. хим. ж., 38, 435 (1972).
69. Л. И. Антропов, Д. А. Ткаленко, В. Е. Шеремет, в сб. Физическая химия и электрохимия расплавленных солей и шлаков, т. 2, «Наукова думка», Киев, 1969, стр. 268.
70. С. Г. Огрызько-Жуковская, Н. А. Федотов, В. П. Белокопытов, Электрохимия, 7, 1541 (1971).
71. Л. И. Антропов, Теоретическая электрохимия, «Высшая школа», М., 1969.
72. Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий, Введение в электрохимию, «Высшая школа», М., 1975.
73. К. Феттер, Электрохимическая кинетика, «Химия», М., 1967.
74. А. И. Беляев, Е. А. Жемчужина, Л. А. Фирсанова, Физическая химия расплавленных солей, Металлургиздат, М., 1957.
75. Л. И. Левин, Теоретические основы электрохимии, «Металлургия», М., 1972; стр. 254.
76. В. В. Скорчелетти, Теоретическая электрохимия, ГХИ, Л., 1959.
77. L. Rolla, R. Salani, Gazz. chim. ital., 52, 286 (1922).
78. C. Liebenow, D. Strasser, Z. Electrochem., 3, 16 (1896/1897).
79. B. Neumann, E. Bergwe, Там же, 21, 143 (1915).
80. И. П. Твердовский, В. С. Молчанов, Ж. физ. химии, 9, 239 (1937).
81. Г. А. Воробьев, В. Л. Кубасов, Электрохимия, 17, 1048 (1975).
82. G. Janeschek, Ber., 8, 1018 (1895).
83. C. F. Carrier, Trans. Amer. Electrochem. Soc., 9, 363 (1906).
84. Д. П. Зосимович, В. А. Циммерман, Укр. хим. ж., 15, 351 (1949).
85. В. П. Кочергин, Уч. записки Уральского гос. ун-та, 1969, № 92, вып. 2, 62.

Институт общей и неорганической химии АН УССР, Киев