

В интервале рН 7 — 10 потенциал железного полужелеза не зависит от рН, значит, в этих условиях коррозии железа с водородной деполаризацией не происходит, но потенциалопределяющей здесь является реакция (5).

Таким образом, механизм действия гальванопары железо—кокс в аэрированных растворах представляет собой коррозию железа с преимущественно кислородной деполаризацией (из-за пренебрежимо малой площади катодных участков поверхности железа, на которых может происходить восстановление водорода по реакции (4) по сравнению с площадью активной поверхности кокса). Причем, по указанной причине катодную и анодную реакции можно считать пространственно разделенными — на поверхности кокса протекает катодная реакция восстановления кислорода с подщелачиванием раствора (реакции (1) и (2)), а на поверхности железа — анодная реакция окисления железа (5).

Из рисунка видно, что наличие в растворе ионов  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  не влияет на механизм действия гальванопары железо—кокс. Следовательно, роль гальванопары железо—кокс при очистке растворов с рН 2—6, содержащих  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ , сводится к генерации ионов  $\text{Fe}^{2+}$  по реакции (5) с одновременным подщелачиванием раствора (реакции (1) и (2)), что ведет к совместному гидратообразованию Fe, Cr, Zn с последующей ферритизацией.

Институт биокolloидной химии им. Ф. Д. Овчаренко  
НАН Украины, Киев

К увеличению скорости процесса гальванокоагуляции, учитывая особенности протекания катодной реакции, должны повести интенсификации аэрации очищаемого раствора и увеличение удельной поверхности применяемого катодного материала (в данном опыте кокса).

**РЕЗЮМЕ.** Вивчено механізм дії гальванопари залізо—кокс у процесі гальванокоагуляції. Показано, що присутність у розчині іонів  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$  не впливає на механізм. Вказано на фактори інтенсифікації процесу гальванокоагуляції.

**SUMMARY.** The mechanism of galvanic pair ferrum—coke action in the galvanocoagulation process has been investigated. It is shown, that the presence of  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$  does not affect the mechanism. The factors for the galvanocoagulation process intensification have been pointed out.

1. Феофанов В. А., Жданович Л. П., Луханин Б. С., Милахина М. А. // Разработка и внедрение бессточных систем водопользования и эксплуатация хвостохранилищ. -1984. -№ 27. -С. 44—48.
2. Смирнов Д. Н., Генкин В. Е. Очистка сточных вод в процессах обработки металлов. -М.: Металлургия, 1980.
3. Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия. -Киев: Высш. школа, 1984.
4. Береза С. В., Федорова Т. М., Камулбаева М. С. // Очистка сточных вод предприятий цветной металлургии, эксплуатация хвостохранилищ в условиях водооборота. -1982. -№2 5. -С. 87—95.
5. Колотыркин Я. М. // Химическая промышленность. -1963. -№ 9. -С. 678.

Поступила 09.03.98

УДК 541.135.4

Х. Б. Кушхов, А. С. Узденова, М. К. Виндижева, А. В. Зимин

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ИОНОВ ГАДОЛИНИЯ И САМАРИЯ В ГАЛОГЕНИДНЫХ РАСПЛАВАХ

Методом линейной и циклической вольтамперометрии исследовано электровосстановление хлоридных и хлоридно-фторидных комплексов гадолиния и самария на серебряном, платиновом и вольфрамовом электродах в расплаве  $\text{KCl—NaCl}$  (1:1) —  $\text{NaF}$  (до 10 % (мас.)). Рассчитаны кинетические параметры. Установлено, что в отличие от процессов на серебряном электроде процесс осаждения гадолиния на платиновом электроде предшествует сплавообразование с материалом катода. Показано, что процесс электровосстановления на платиновом электроде хлоридных и хлоридно-фторидных комплексов гадолиния носит необратимый характер. Найдено, что при электровосстановлении самария лимитирующей является стадия переноса заряда, к тому же процесс сопряжен с химической реакцией.

Электрохимический метод получения редкоземельных металлов весьма перспективен. В настоящее время не раскрыты до конца как химическая, так и электрохимическая сторона вопроса о поведении гадолиния и самария в ионных

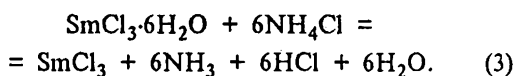
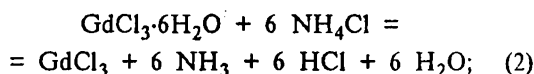
расплавах. Не установлен механизм и характер электродных процессов [1—8]. Поэтому цель нашей работы — выяснение механизма процесса электровосстановления ионов гадолиния и самария.

© Х. Б. Кушхов, А. С. Узденова, М. К. Виндижева, А. В. Зимин, 2000

рия на фоне хлоридных и хлоридно-фторидных расплавов на различных твердых материалах.

Для решения поставленных задач использована линейная вольтамперометрия при стационарных и нестационарных условиях поляризации. Вольтамперные исследования проводили с помощью потенциостата "ПИ-50-1" в интервале скоростей от 0.02 до 0.5 В/с при 973 К в сконструированной высокотемпературной герметичной кварцевой ячейке со специальным грузозачным устройством, позволяющим вводить добавки исследуемой соли без разгерметизации системы. В качестве индикаторного электрода применяли полупогруженные игольчатые платиновые, серебряные и вольфрамовые электроды. Анодом и одновременно контейнером для расплава служил стеклоуглеродный тигель. В качестве электрода сравнения использовали платиновый электрод, исследованный рядом авторов [18—20]. Фоновым электролитом служила эквимольная смесь хлоридов натрия и калия, приготовленная из предварительно перекристаллизованных и высушенных под вакуумом при 423 — 472 К хлоридов с последующим плавлением в атмосфере аргона.

Ионы гадолиния и самария вводили в расплав в виде безводных трихлоридов, полученных по известной методике из кристаллогидрата гадолиния и оксида самария [9].



Все операции с солью проводили в сухом боксе.

Электровосстановление ионов гадолиния на платиновом электроде. На рис. 1 представлены

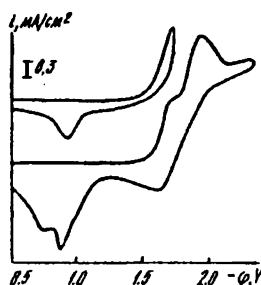


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы расплава NaCl—KCl—GdCl<sub>3</sub> на платиновом электроде при различных потенциалах возврата: 1 — (-1.6 В); 2 — (-2.2 В).  $V = 0.2$  В/с,  $[\text{GdCl}_3] = 1.83 \cdot 10^{-4}$  моль/см<sup>3</sup>, здесь и на рис. 2—4  $T = 973$  К.

Т а б л и ц а 1

Электрохимические параметры электровосстановления GdCl<sub>3</sub> в расплаве NaCl—KCl (1:1) на платиновом электроде ( $T = 973$  К)

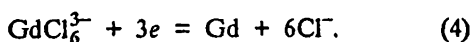
$(\text{GdCl}_3) \cdot 10^{-4}$ , моль/см <sup>3</sup>	$V$ , В/с	$i_p$ , мА/см <sup>2</sup> , первая волна	$i_p/V^{1/2}$	$\phi_p^k$	$\phi_p^k/2$	$\Delta\phi^k$	$\alpha n_\alpha$
				В			
1.05	0.5	49.6	69.83	11.60	1.490	0.110	1.675
	0.2	29.6	66.17	1.58	1.490	0.090	2.048
	0.1	20.0	63.25	1.55	1.470	0.080	2.304
	0.05	15.4	68.94	1.53	1.465	0.065	2.840
1.83	0.5	52.5	77.39	1.59	1.48	0.110	1.676
	0.2	37.6	84.17	1.57	1.48	0.090	2.048
	0.1	23.3	73.80	1.58	1.46	0.120	1.536
2.85	0.5	91.7	129.10	1.60	1.475	0.125	1.480
	0.2	61.7	137.90	1.57	1.475	0.095	1.940
	0.1	53.3	168.77	1.54	1.475	0.065	2.840

циклические вольтамперограммы расплава NaCl—KCl(1:1)—GdCl<sub>3</sub>. При низких концентрациях GdCl<sub>3</sub> на волнах нет яркого диффузионного пика. Необходимо отметить значительную разницу в потенциалах катодного и анодного процессов (0.65—0.95 В), что может свидетельствовать о необратимости электродной реакции.

Был проведен расчет плотности тока, потенциалов пика и полуширины пика при различных концентрациях GdCl<sub>3</sub> и скорости поляризации, по диагностическим критериям рассчитано число электронов, переносимых в электродном процессе (табл. 1). Наблюдается прямо пропорциональная зависимость плотности тока от концентрации GdCl<sub>3</sub>, что свидетельствует о диффузионном контроле процесса электровосстановления. Об этом также свидетельствует значение соотношения  $i_p/nFC = (1.2—1.5) \cdot 10^{-3}$  см/с. Диффузионный контроль электродного процесса подтверждается также и зависимостью  $i_p/V^{1/2}$  от  $V^{1/2}$ . В широком интервале скоростей поляризации наблюдается постоянство отношения  $i_p/V^{1/2}$  (табл. 1).

Анализ полуширин пиков и рассчитанные значения  $\alpha n_\alpha$  свидетельствуют о необратимом характере стадии переноса заряда [10]. Таким образом, электродный процесс восстановления хлоридных комплексов гадолиния в хлоридных расплавах лимитируется стадией диффузионной доставки и скоростью переноса заряда. Используя данные о строении хлоридных комплексов РЗМ, в частности гадолиния, на основании которых гадолиний существует в чисто хлоридных распла-

вах в виде комплекса  $GdCl_6^{3-}$ , процесс электро-восстановления можно представить следующей реакцией:



Наличие двух волн на катодной и анодной ветвях связано, по нашему мнению, с процессом сплавообразования платины и гадолиния. Первая волна — это выделение гадолиния на чистой поверхности платины с образованием сплава, а вторая волна — выделение гадолиния на поверхности сплава. Такая картина оказывается специфичной для платинового электрода.

Электровосстановление ионов гадолиния и самария на серебряном электроде. На рис. 2 представлены циклические вольтамперограммы, снятые в расплаве  $NaCl-KCl-GdCl_3/SmCl_3$ . Разница между потенциалами катодного и анодного пиков основной волны при малых скоростях поляризации соответствует значению  $2.3RT/nF$  для трехэлектронной реакции и свидетельствует об обратимом характере восстановления ионов гадолиния (рис. 3). При малых скоростях поляризации на вольтамперограммах отсутствует характерный диффузионный пик. Увеличение скорости поляризации приводит к появлению пика и смещению потенциала пика и полупика в область более отрицательных значений.

Добавление  $SmCl_3$  в количестве порядка  $10^{-4}$  моль/см<sup>3</sup> приводит к появлению двух волн восста-

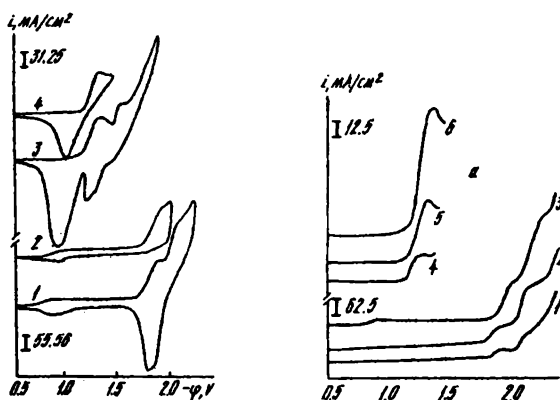


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы расплавов  $NaCl-KCl-SmCl_3/GdCl_3$  на серебряном электроде.  $[SmCl_3] = 1.743 \cdot 10^{-4}$  моль/см<sup>3</sup>;  $V = 0.5$  В/с; -φ, В: 1 — 2.4; 2 — 2.15;  $[GdCl_3] = 2.6 \cdot 10^{-4}$  моль/см<sup>3</sup>;  $V = 0.1$  В/с; -φ, В: 3 — -2.0; 4 — -1.45.

Рис. 3. Вольтамперограммы расплавов  $NaCl-KCl-SmCl_3/GdCl_3$ .  $[SmCl_3] = 2.12 \cdot 10^{-4}$  моль/см<sup>3</sup>;  $V$ , В/с: 1 — 0.02; 2 — 0.1; 3 — 0.5;  $[GdCl_3] = 2.6 \cdot 10^{-4}$  моль/см<sup>3</sup>;  $V$ , В/с: 4 — 0.002; 5 — 0.02; 6 — 0.1.

Т а б л и ц а 2

Электрохимические параметры электровосстановления  $GdCl_3$  в расплаве  $NaCl-KCl$  (1:1) на серебряном электроде ( $T = 973$  К)

$(GdCl_3)_3$ , моль/см <sup>3</sup>	$V$ , В/с	$i_p$ , мА/см <sup>2</sup> , первая волна	$\Phi_p^k$	$\Phi_{p/2}^k$	$\Delta\Phi^k$	n
			В			
6.60 · 10 <sup>-5</sup>	0.5	57.6	1.295	1.230	0.065	2.84
	0.05	20.0	1.298	1.230	0.068	2.73
1.32 · 10 <sup>-4</sup>	0.5	100.0	1.330	1.245	0.085	2.16
	0.2	76.9	1.310	1.240	0.070	2.62
	0.1	60.0	1.290	1.235	0.055	3.34
	0.05	46.1	1.280	1.230	0.050	3.68
	0.02	35.4	1.275	1.225	0.050	3.68
2.15 · 10 <sup>-4</sup>	0.5	161.5	1.380	1.270	0.110	1.675
	0.2	119.2	1.340	1.250	0.090	2.048
	0.1	93.8	1.320	1.250	0.070	2.620
	0.05	66.1	1.315	1.200	0.120	1.536
	0.02	52.3	1.300	1.240	0.060	3.066
	0.01	33.8	1.325	1.230	0.095	1.940
	0.005	27.7	1.310	1.250	0.060	3.066
	0.002	18.5	1.310	1.250	0.060	3.066

новления: при потенциалах  $-(1.7-1.9)$  и  $-(2.0-2.1)$  В. С увеличением концентрации  $SmCl_3$  высота обеих волн растет, причем вторая волна растет более интенсивно. При малых скоростях поляризации первая волна восстановления становится достаточно воспроизводимой лишь при  $V > 0.05$  В/с. С увеличением скорости поляризации высота волны растет и наблюдается ее сдвиг в отрицательную область относительно потенциала выделения щелочного металла. Вторая волна устойчиво воспроизводится во всем интервале скоростей поляризации и растет с увеличением скорости поляризации, также наблюдается ее смещение в область более отрицательных потенциалов. При потенциалах возврата отрицательнее  $-(2.2-2.3)$  В, отвечающих восстановлению щелочного металла, в анодной части кривых наблюдаются две волны растворения: первая — при потенциалах  $-(2.1-2.2)$  В; вторая — при  $-(1.8-1.9)$  В. Первая волна отвечает растворению щелочного металла, вторая — металлического самария. С увеличением концентрации  $SmCl_3$  в расплаве и скорости поляризации высота волны анодного растворения самария растет. Потенциал пика анодного растворения зависит от скорости поляризации и от потенциала возврата. При потенциалах срыва, отвечающих первой волне катодного восстановления самария, волна анодного растворения отсутствует и появляется лишь

при потенциалах возврата, отвечающих второй волне катодного восстановления.

Наблюдается (табл. 2) прямо пропорциональная зависимость тока электровосстановления от концентрации  $GdCl_3$  в расплаве при различных скоростях поляризации, что свидетельствует о диффузионном характере контроля электродного процесса восстановления. Также прямо пропорциональна и зависимость  $I_p$  от скорости поляризации  $V$ . Эта закономерность с увеличением  $V$  нарушается, что может служить подтверждением перехода электродного процесса из режима обратимого к квазиобратимому, когда скорость электродного процесса лимитируется и скоростью доставки реагирующих частиц, и скоростью переноса электрона.

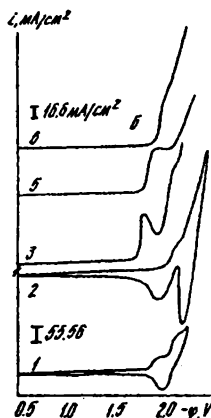
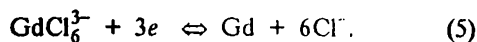


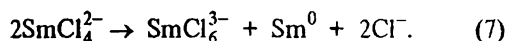
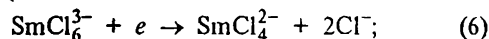
Рис. 4. Циклические вольтамперограммы расплавов  $NaCl-KCl-SmCl_3/GdCl_3$  на серебряном электроде при последовательном добавлении  $NaF$ ;  $[SmCl_3] = 1.743 \cdot 10^{-4}$  (1);  $[NaF] = 1.74 \cdot 10^{-4}$  (2);  $[GdCl_3] = 1.712 \cdot 10^{-4}$  моль/см<sup>3</sup> (3);  $[NaF] \cdot 10^{-4}$ , моль/см<sup>3</sup>: 4 — 1.712; 5 — 8.824.  $V = 0.1$  В/с.

Добавление фторид-иона (рис. 4) приводит к исчезновению первой волны восстановления самария и смещению потенциала второй волны в более отрицательную область. Что касается волны анодного растворения самария, то практически не наблюдается ее смещение по оси потенциала.

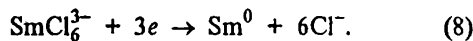
Анализируя полуширины пиков для гадолиния по диагностическим критериям Мацуды Аябы и Делаея [10], получаем число электронов  $n = 3$  при скоростях поляризации 0.05—0.1 В/с. Анализ стационарных вольтамперных кривых по уравнению Гейровского-Ильковича также дает число электронов, равное 3. Таким образом, процесс электровосстановления гадолиния в хлоридных расплавах можно представить следующей реакцией:



По общеизвестным диагностическим критериям [10] проанализированы вольтамперограммы процесса электровосстановления ионов самария. Отсутствие явного диффузионного пика на вольтамперных зависимостях на серебряном электроде может свидетельствовать о замедленности стадии переноса заряда и наличии сопряженной химической реакции. Этот вывод подтверждается характером зависимости  $i_p/V^{1/2} - V^{1/2}$ . Анализ стационарных кривых по уравнению Гейровского-Ильковича дает число электронов для процесса, соответствующего первой волне, равное 1. Отсутствие анодной волны при потенциалах срыва, отвечающих первой волне катодного восстановления, свидетельствует о том, что скорость последующей химической реакции значительно больше скорости развертки потенциала. С учетом сказанного можно записать уравнения электродных процессов, протекающих на первой волне катодного восстановления:



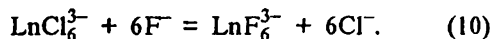
На второй волне катодного восстановления происходит восстановление иона  $SmCl_6^{3-}$  до металлического самария, что подтверждается появлением анодного пика при потенциалах возврата, отвечающих второй волне катодного восстановления:



Разность потенциалов катодной и анодной волн значительно превышает величину  $2.3RT/nF$ , что указывает на необратимость процесса. Анализ вольтамперных зависимостей хлоридно-фторидных расплавов позволяет сделать вывод об образовании хлоридно-фторидных и фторидных комплексов и стабилизации высшей степени окисления самария (+3):

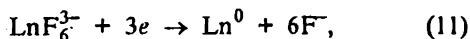


где  $x = 0 - 6$ , при  $x = 6$



На это указывает исчезновение первой волны катодного восстановления на серебряном электроде при увеличении концентрации фторид-иона в расплаве, то есть имеет место трехэлектронный

процесс, описываемый уравнением:



где Ln — Gd, Sm.

Электровосстановление на вольфрамовом электроде. Анализ вольтамперных зависимостей процесса электровосстановления гадолиния в хлоридном расплаве на вольфрамовом электроде и сравнение с таковыми, полученными на платиновом и серебряном электродах, показывают, что потенциал восстановления хлоридных комплексов гадолиния находится в более отрицательной области, то есть ближе к потенциалам разряда щелочных металлов. Волны восстановления на вольфрамовом электроде более растянуты по оси потенциалов. Даже при высоких скоростях поляризации на них отсутствует диффузионный пик. Все это затрудняет обработку вольтамперных зависимостей.

Сравнение циклических процессов, протекающих на вольфрамовом электроде, с процессами на платиновом и на серебряном электродах показывает, что вольфрам более индифферентен к гадолинию — как на катодных, так и на анодных ветвях циклических вольтамперограмм наблюдается только одна волна, соответствующая разряду ионов  $\text{Gd}^{3+}$  и окислению металлического гадолиния. Прямо пропорциональная зависимость тока восстановления от концентрации  $\text{GdCl}_3$  в интервале концентраций  $(1.5 - 4.0) \cdot 10^{-4}$  моль/см<sup>3</sup> свидетельствует о диффузионном контроле электродного процесса:

$[\text{GdCl}_3] \cdot 10^{-4}$ , моль/см <sup>3</sup>	1.47	2.14	2.85	3.75
$i_p$ , мА/см <sup>2</sup>	138.5	188.5	281.2	300.0 — 326.0

Анализ стационарных вольтамперных зависимостей в полупологарифмической системе координат  $E - \lg [i/(i_d - i)]$ , а нестационарных — по критериям Мацуды Аябы и Делахей [10] свидетельствует о замедленности стадии переноса заряда. О необратимости электрохимической реакции также говорит и разность потенциалов пиков катодной и анодной волн (250—270 мВ).

Институт общей и неорганической химии  
им. В. И. Вернадского НАН Украины, Киев

РЕЗЮМЕ. Методом лінійної та циклічної вольтамперометрії досліджено електровідновлення хлоридних і хлоридно-фторидних комплексів гадолінію та самарію на срібному, платиновому і вольфрамовому електродах в розтопі  $\text{KCl} - \text{NaCl}$  (1:1) —  $\text{NaF}$  (до 10 % (мас.)). Розраховано кінетичні параметри. Встановлено, що, на відміну від процесів на срібному електроді процесу осадження гадолінію на платиновому електроді передусє сплавоутворення з матеріалом катоду. Показано, що процес електровідновлення на платиновому електроді хлоридних і хлоридно-фторидних комплексів гадолінію має незворотній характер. Знайдено, що при електровідновленні самарію лімітуючою є стадія переносу заряду, до того ж процес пов'язаний з хімічною реакцією.

SUMMARY. The electroreduction of chloride and chloride-fluoride complexes of gadolinium and samarium at a silver, platinum and electrode in the melt  $\text{KCl} - \text{NaCl}$  (1 : 1) — tungsten  $\text{NaF}$  (up to 10 % by weight) has been investigated, using linear and cyclic voltammetry. Kinetic parameters have been calculated.

1. Карман Г. Е., Силина Г. Ф., Остроушко Ю. И. Электролиз в металлургии редких металлов. -М.: Металлургиздат, 1963.
2. Folish H. // Metall. -1970. -24, № 7. -P. 755.
3. Matthes F. // Metallurgie selt. Metalle und Spurenmetalle. —Leipzig, 1964.
4. А. с. СССР, № 210386 // РЖМет, 11Г125П, 1968.
5. Henrie T. A., Morrice E. // J. Metals. 1966. -18, № 11. -P. 1707—1710.
6. Делимарский Ю. К., Колотий А. А., Грищенко В. Ф. // Укр. хім. журн. -1961. -27, № 6. -С. 760—764.
7. Делимарский Ю. К., Колотий А. А. // Там же. -1962. -28, № 1. -С. 53—56.
8. Flood H., Forland T. // Disk. Farad. Soc. -1947. -№ 1. -P. 302—305.
9. Брауэр Г. Руководство по неорганическому синтезу. -М.: Мир, 1985.
10. Mathuda H., Ayabe J. // Z. Electrochem. -1955. -59, № 6. -P. 494—498.
11. Крюкова А. И., Коршунов И. А. // Тез. докл. VI Всесоюз. конф. по физич. химии и электрохимии ионных расплавов и твердых электролитов. -Ч. 1. -К.: Наук. думка, 1976.
12. Спицын В. И., Мартыненко Л. И. Координационная химия РЗЭ. -М.: Изд-во МГУ, 1974. -Ч. 1.
13. Ковалевский В. А. // Тез. докл. IX Всесоюз. конф. по физич. химии и электрохимии ионных расплавов и твердых электролитов. —Свердловск, 1987. -Т. 1.
14. Forlmann R., Schneider A. // Z. Anorg. und Allq. Chem. -1969. -367, H 1/2. -S. 27.
15. Дробот Д. В., Коршунов Б. Г., Шевцова З. М. // Физическая химия расплавленных солей. -М.: Металлургия, 1965.
16. Лебедев В. А. и др. // Электрохимия. -1974. -10, Вып. 9. -С. 1342—1347.
17. Химия и технология редких и рассеянных элементов // Под ред. К. А. Большакова. -М.: Высш. шк., 1976. -Ч. II.
18. Делимарский Ю. К., Колотий А. А., Грищенко В. Ф. // Укр. хім. журн. -1961. -27, № 6. -С. 760—764.
19. Делимарский Ю. К., Колотий А. А. // Там же. -1962. -28, № 1. -С. 53—57.
20. Flood H., Forland T. // Disk. Farad. Soc. -1947. -№ 1. -P. 302—308.

Поступила 16.03.99