

Формула (14) описывает в рамках стационарной ДМ зависимость относительной концентрации ионов вещества, восстанавливающегося на псевдооживленном катоде, от числа циклов электролиза. В работе [2] получено уравнение (8) аналогичного смысла в рамках стационарной ДМ для постоянного поперечного сечения ПОЭ. Левеншиль и Сиода ввели в уравнение стационарной МИВ (17) [1] поправки на отклонение от принудительного течения и получили уравнение (15) [2]. Все три уравнения при малых высотах ПОЭ L должны давать приблизительно одинаковые результаты. Можно показать, что в рамках стационарной МИВ выражение для относительной концентрации аналогично (14) с той лишь разницей, что Φ определяется иной зависимостью:

$$\Phi = \exp \left[-\frac{kaL}{Q} \left(A_0 + \frac{B}{2} L \right) \right]. \quad (20)$$

Численные расчеты по уравнениям (14), (8) [2], (15) [2], а также (20) (стационарная МИВ) представлены в таблице при значениях параметров из [2]. Для расчета Φ в (10) использовали асимптотические разложения модифицированных функций Бесселя и Ханкеля и их производных по аргументу при больших значениях порядка [5]. Из таблицы видно, что уравнения (14), (8) [2], (15) [2] отличаются незначительно. Отсюда можно сделать вывод о корректности стационарной ДМ (14). И, наконец, сравнение стационарной ДМ (14) со стационарной МИВ (20) показывает, что ошибка, вносимая применением теории поршневого течения (МИВ), невелика.

1. Walker A. T. S., Wragg A. A. The modelling of concentration-time relationships in recirculating electrochemical reactor systems.—*Electrochem. Acta*, 1977, **22**, N 10, p. 1129—1133.
2. Mustoe L. H., Wragg A. A. Concentration-time behavior in a recirculating electrochemical reactor system using a dispersed plugflow model.—*J. Appl. Electrochem.*, 1978, **8**, N 5, p. 467—473.
3. Бондарь А. Г. Математическое моделирование в химической технологии.— Киев: Вища школа, 1975.—280 с.
4. Шваб Н. А., Городыцкий А. В. Электрохимическое разделение металлов при помощи псевдооживленного электрода. 1. Расчет количества ступеней электролиза.—*Укр. хим. журн.*, 1980, **46**, № 6, с. 563—564.
5. *Справочник по специальным функциям* / Под ред. М. Абрамовича и И. Стиган.— М.: Наука, 1979.—830 с.

Институт общей и неорганической химии
АН УССР, Киев

Поступила
15.12.82

УДК 541.135.52+541.138.2:516.621

АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ АЛЮМИНИЯ В СПИРТОВЫХ РАСТВОРАХ LiCl

Л. Ф. Козин, С. Н. Нагибин

Известны различные соединения одновалентного алюминия, устойчивые главным образом при высоких температурах [1]. Существует метод рафинирования алюминия путем образования и отгонки летучих галогенидных соединений Al(I) [2, 3]. В литературе накоплен экспериментальный материал, свидетельствующий о том, что ионизация алюминия в органических растворителях и водных растворах протекает через образование одновалентных ионов Al^+ [4—14]. Установлено, что эффективная валентность ионов алюминия при ионизации металла в уксусной кислоте равна 2,4 [4], а в спиртовых растворах $MgClO_4$ и $LiClO_4$ — 1,3 [5]. Алюминиевый анод растворяется в бромидно-нитратном растворе в жидком NH_3 с образованием газообразного N_2 [6],

который, как считают авторы, образуется при взаимодействии аниона NO_3^- с одновалентным алюминием. В работах [4, 7] показано, что при ионизации Al в уксусной кислоте и в водных растворах солей на аноде образуется газообразный водород, выделяющийся в результате взаимодействия Al^+ с кислотой [4] и молекулами воды [7]. Методом вращающегося дискового электрода с кольцом (ВДЭК) доказано образование ионов Al^+ в электродном процессе [8, 9, 12] путем окисления промежуточного продукта ионизации алюминия на кольцевом электроде. При анодном растворении алюминия в уксусной кислоте ток на кольцевом электроде имеет малое значение [8]. При ионизации алюминия в диметилформамиде [9] на кольцевом электроде фиксировались более значительные токи, выход промежуточного продукта на нем достигал 10 %.

В литературе нет единого мнения о механизме ионизации алюминия. Авторы работ [9—11] считают, что ионизация алюминия протекает постадийно в результате последовательного отщепления сначала одного, затем двух электронов. Авторы работ [12—14] пришли к выводу, что по электрохимическому механизму образуются только ионы Al^+ , которые затем взаимодействуют по химической реакции диспропорционирования. Высокая восстановительная способность ионов Al^+ , способных реагировать с компонентами раствора, приводит к зависимости устойчивости Al^+ от природы растворителя, которая влияет на выход по току при ионизации алюминия [4, 6—8].

Для изучения механизма ионизации алюминия в настоящей работе методом ВДЭК исследовано анодное растворение алюминия в спиртовых растворах LiCl, поскольку ионы промежуточной валентности Al в них более устойчивы, чем в водных растворах.

Ионизацию алюминия изучали на установке ВДЭК системы ИЭЛАН [15]. Дисковый электрод изготовлен из алюминия марки А-0000, кольцевой — из платины. Коэффициент эффективности ВДЭК, определенный по геометрическим параметрам электрода [15], равен 0,43. Площадь дискового электрода — 0,2 см²; скорость вращения варьировалась в пределах 960—3800 об/мин. Дисковый электрод поляризовали от батареи аккумуляторов, ток кольцевого электрода измеряли, задавая на нем потенциалы от потенциостата П-5848. Потенциалы дискового электрода измеряли высокоомным электронным вольтметром Щ-4310. Использовали водный хлор-серебряный электрод сравнения, соединенный с рабочей ячейкой мостиком со спиртовым раствором LiCl. Опыты проводили в термостатируемой при 25° ячейке с разделенными анодным и катодным пространствами. Растворы деаэрировались продуванием тщательно очищенного аргона. Для приготовления растворов использовали LiCl марки «х. ч.», который сушили в вакууме при 100—110°. Этанол абсолютизировали кипячением с CaO. Спиртовые растворы HCl получали растворением в абсолютном этаноле хлористого водорода, осушенного пропусканием через концентрированную H_2SO_4 с системой каплеулавливания.

При анодной поляризации алюминиевого дискового электрода в спиртовых растворах LiCl было обнаружено, что на платиновом кольцевом электроде фиксируется анодный ток I^{H} окисления промежуточного продукта — ионов Al^+ . Поляризационные кривые алюминиевого и кольцевого электродов в растворе 1 M LiCl + 0,2 M HCl и концентрации H_2O в спирте, равной 1 г/л, показаны на рис. 1. Следовательно, образующиеся на дисковом электроде ионы Al^+ окисляются на кольцевом электроде по реакции



при значительной поляризации относительно потенциалов дискового электрода. Разрыв между потенциалом начала окисления одновалентных ионов на кольце и потенциалами дискового электрода составляет 300—500 мВ. Большая разница в потенциалах позволяет предположить, что электрохимического окисления ионов Al^+ на алюминиевом дисковом

электроде не происходит и единственной электрохимической реакцией на алюминиевом электроде при указанных токах является образование ионов Al^{1+}



Однако, как показывает расчет, предельный ток на кольце I_d^k значительно меньше значения, которое может быть при 100 %-ном выходе одновалентных ионов и составляет 14—17 % от максимально возможного. Наиболее вероятной реакцией, по которой происходит исчезновение образующихся одновалентных ионов, является реакция диспропорционирования (ДПП)



На рис. 2 показана зависимость предельного тока кольцевого электрода от концентрации воды в растворе 0,1 M LiCl+0,2 M HCl при

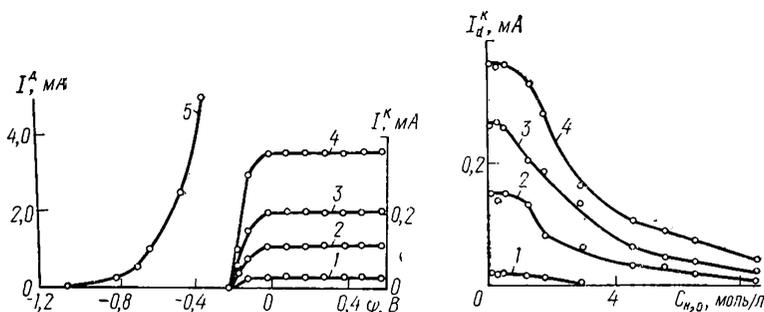
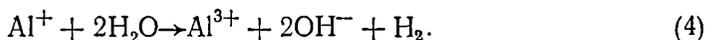


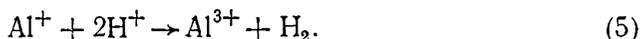
Рис. 1. Поляризационные кривые окисления промежуточного продукта на кольцевом электроде при токе на диске (1—4) и анодного растворения алюминиевого электрода (5), мА: 1 — 0,5; 2 — 1,0; 3 — 2,5; 4 — 5,0. $t=25^\circ$; $\omega=1000$ об/мин.

Рис. 2. Зависимость предельного тока кольцевого электрода I_d^k от концентрации воды в этанольном растворе при токе на диске, мА: 1 — 0,5; 2 — 1,0; 3 — 2,5; 4 — 5,0. $t=25^\circ$; $\omega=1000$ об/мин.

различных токах на дисковом электроде. С ростом содержания воды в спиртовом растворе предельный ток значительно снижается. Уменьшение выхода одновалентных ионов связано с тем, что активность воды сильно влияет на устойчивость одновалентных ионов и ускоряет реакцию диспропорционирования [17]. С увеличением содержания воды возрастает диссоциация HCl и, следовательно, скорость взаимодействия Al^{1+} с ионами водорода, а также молекулами воды с образованием ионов Al^{3+} . При анодной поляризации алюминия в водных растворах электролитов на аноде происходит выделение водорода, обусловленное разложением воды ионами Al^{1+} [7],



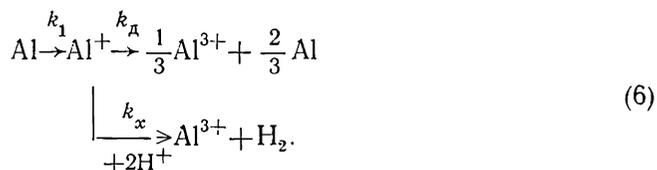
Нами также обнаружено, что с увеличением концентрации кислоты до 0,2—1,0 M в спиртовом растворе LiCl предельный ток кольцевого электрода снижается. Это обусловлено взаимодействием ионов H^+ с ионами Al^{1+} . Следовательно, на выход одновалентных ионов влияет не только ДПП, но и параллельно протекающая реакция



Поскольку реакция (5) оказывает заметное влияние на величину I_d^k , ее скорость сравнима по величине со скоростью реакции ДПП.

В работе [18] применительно к методу ВДЭК рассмотрен механизм анодного процесса, включающий ионизацию металла до одновалентного состояния и последующую реакцию ДПП одновалентных ионов. Представляло интерес рассмотреть кинетические особенности анодного процесса, который кроме ионизации металла до одновалент-

ных ионов и их диспропорционирования включает параллельную химическую реакцию взаимодействия ионов Al^{3+} с одним из компонентов раствора, в данном случае с ионами H^+ :



Для упрощения расчетов и обработки экспериментальных данных реакция ДПП в механизме (6) рассматривается как реакция первого порядка по ионам Al^{3+} . В результате получены дробные коэффициенты при Al^{3+} и Al . Правомерность такого упрощения показана в [18].

Концентрация ионов Al^{3+} у поверхности дискового электрода будет зависеть от скорости реакции образования ионов Al^{3+} при электрохимическом растворении алюминия и скорости их исчезновения по реакциям ДПП и взаимодействия с ионами H^+ , а также от скорости диффузии Al^{3+} от поверхности электрода вглубь раствора. Поэтому уравнение материального баланса по ионам Al^{3+} можно записать в виде

$$k_1 = k_d c_{Al^{3+}}^S + k_x c_{Al^{3+}}^S c_{HCl}^2 + D_{Al^{3+}} \cdot c_{Al^{3+}}^S / \delta_{d, Al^{3+}}, \quad (7)$$

где k_1 — константа скорости первой стадии уравнения (6); k_d и k_x — константы скорости реакции ДПП и реакции взаимодействия с H^+ ; $D_{Al^{3+}}$ и $\delta_{d, Al^{3+}}$ — коэффициент диффузии и толщина диффузионного слоя; c_{HCl} — концентрация кислоты; $c_{Al^{3+}}^S$ — концентрация ионов Al^{3+} у поверхности дискового электрода.

Из уравнения (7) получаем следующее выражение:

$$c_{Al^{3+}}^S = \frac{k_1}{k_d + k_x c_{HCl}^2 + D_{Al^{3+}} / \delta_{d, Al^{3+}}}. \quad (8)$$

Ток на дисковом электроде I^d и предельный ток I_d^K окисления Al^{3+} на кольце по реакции (1) описываются уравнениями [15, 16]

$$I^d = s_d F k_1; \quad (9)$$

$$I_d^K = 2s_k F N D_{Al^{3+}} c_{Al^{3+}}^S / \delta_{d, Al^{3+}}, \quad (10)$$

где s_d и s_k — площадь дискового и кольцевого электродов ($s_d = s_k$); N — коэффициент эффективности ВДЭК.

Подставив уравнение (9) на (10) и подставив выражение (8), получили отношение

$$I^d / I_d^K = \frac{1}{2N} + \frac{k_d + k_x c_{HCl}^2}{2N D_{Al^{3+}} / \delta_{d, Al^{3+}}}. \quad (11)$$

Толщина диффузионного слоя $\delta_{d, Al^{3+}}$ описывается уравнением [15, 16]

$$\delta_{d, Al^{3+}} = 1,61 D_{Al^{3+}}^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2}, \quad (12)$$

где ν — кинематическая вязкость раствора; ω — скорость вращения электрода. Используя формулу (12), получили окончательное выражение

$$I^d / I_d^K = \frac{1}{2N} + \frac{1,61 (k_d + k_x c_{HCl}^2)}{2N D_{Al^{3+}}^{2/3} \nu^{1/6}} \cdot \omega^{-1/2}. \quad (13)$$

Согласно уравнению (13), зависимость I^d / I_d^K от скорости вращения в степени $-1/2$ является прямой линией, отсекающей на оси ординат отрезок $1/2 N$, а из углового коэффициента зависимости можно получить сумму констант скорости реакций $k_d + k_x c_{HCl}^2$.

При ионизации алюминиевого дискового электрода воспроизводимые результаты измерений тока на кольцевом электроде при варьировании скорости вращения получали в растворах, концентрация воды в которых не превышала 3 г/л этанола. При больших концентрациях ток кольцевого электрода мало зависел от скорости вращения электрода.

Влияние скорости вращения на ток кольцевого электрода при изучении электродных процессов методом ВДЭК позволяет определить механизм процесса и рассчитать кинетические параметры протекающих реакций. На рис. 3, а в координатах $I^2/I_d^k - \omega^{-1/2}$ представлены результаты измерений на ВДЭК при ионизации алюминиевого дискового электрода в этанольном 1 М растворе LiCl, содержащем 1 г/л H_2O и

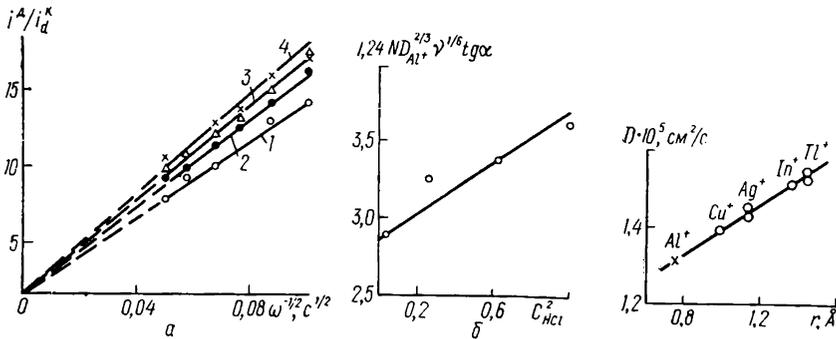


Рис. 3. а. Зависимость $I^2/I_d^k - \omega^{-1/2}$ при различной концентрации HCl в растворе, М: 1 — 0,2; 2 — 0,5; 3 — 0,8; 4 — 1,0; б. Зависимость угловых коэффициентов прямых $i^2/i_d^k - \omega^{-1/2}$ от концентрации HCl. $t = 25^\circ$.

Рис. 4. Экстраполяционное определение коэффициента диффузии Al^{+} .

0,2—1,0 М HCl. Как видно из рисунка, зависимость представляет серию прямых линий, отсекающих на оси ординат отрезок, который, согласно уравнению (13), при $N = 0,43$ равен 1,2, что подтверждает справедливость принятого нами механизма электродного процесса (6). Угловой коэффициент зависимостей $I^2/I_d^k - \omega^{-1/2}$ растет с увеличением концентрации HCl. На рис. 3, б показана зависимость углового коэффициента зависимостей $I^2/I_d^k - \omega^{-1/2}$ от квадрата концентрации HCl. Согласно уравнению (13), по величине отрезка, отсекаемого зависимостью на оси ординат, можно рассчитать константу скорости реакции ДПП k_d , а по угловому коэффициенту — константу скорости реакции взаимодействия ионов Al^{+} с кислотой k_x .

Для расчета констант необходимы величины коэффициента диффузии ионов Al^{+} $D_{Al^{+}}$ и кинематической вязкости раствора ν . Вязкость 1 М этанольных растворов LiCl измерена с помощью вискозиметра и имеет значения 2,825; 2,902; 3,059; 3,128 сСт для растворов с концентрацией HCl 0,2; 0,5; 0,8 и 1,0 М соответственно. Коэффициент диффузии ионов Al^{+} неизвестен и его экспериментальное определение представляет значительные трудности. Поэтому величину $D_{Al^{+}}$ определяли экстраполяцией зависимости коэффициентов диффузии одновалентных ионов (Cu^{+} , In^{+} , Tl^{+} , Ag^{+}) от величины достоверно установленных радиусов этих ионов. Как видно из рис. 4, для радиуса иона Al^{+} , равного 0,76 Å [19], $D_{Al^{+}}$ составляет $1,32 \cdot 10^{-5}$ см²/с.

Рассчитанные константы скорости равны: $k_d = 2,8 \cdot 10^{-2}$, $k_x = 8,6 \times 10^{-3}$ см/с. Из сопоставления их следует, что k_d превышает k_x лишь в 3,2 раза. Следовательно, реакция ДПП ионов Al^{+} , образующихся по электрохимической реакции (2), и реакция их взаимодействия с ионами водорода (5) протекают параллельно с сопоставимыми скоростями.

Таким образом, результаты измерений на ВДЭК показывают, что образование трехвалентных ионов алюминия при его анодном растворении происходит по параллельно протекающим реакциям ДПП ионов Al^{+} и химической реакции их взаимодействия с ионами водорода кислоты или воды.

1. Мак-Гир Дж. П. Одновалентный алюминий.— Успехи химии, 1953, 22, № 4, с. 499—507.
2. Беляев А. И., Фирсанова Л. А. Одновалентный алюминий в металлургических процессах.— М.: Металлургиздат, 1959.— 123 с.
3. Получение чистого алюминия / А. И. Беляев, Г. Е. Фольфон, Г. И. Лазарев, Л. А. Фирсанова.— М.: Металлургия, 1967.— 259 с.
4. Davidson A. W., Retzlaff F. W. Anodic oxidation of elements of the aluminium sub-group in anhydrous acetic acid.— J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, N 4, p. 1700—1705.
5. Gerreau M., Epelboin J. Sur la formation d'ions Al^{+} au cours de la dissolution anodique de l'aluminium.— J. Chem. Phys., 1966, 63, N 11/12, p. 1515—1524.
6. Davidson A. W., Bennet W. E., Klienberg J. Oxidation of aluminium in liquid ammonia.— J. Amer. Chem. Soc., 1952, 72, N 3, p. 732—735.
7. Rajola E., Davidson A. W. Low valent aluminium as a product of anodic oxidation in aqueous solution.— Ibid., 1956, 78, N 3, p. 556—560.
8. Kiss L., Varsanyi M. L., Dudas E. Anodic dissolution of aluminium in anhydrous acetic acid solution.— Acta Chem. Acad. Sci., 1973, 79, N 1, p. 73—80.
9. Изучение механизма анодного растворения алюминия в диметилформамиде методом вращающегося дискового электрода с кольцом / Н. М. Гонтмахер, О. Н. Нечаева, В. П. Григорьев, Л. Н. Некрасов.— Электрохимия, 1977, вып. 13, № 11, с. 1748—1751.
10. Лазарев В. Ф., Суханова Л. И., Левин А. И. К вопросу о механизме анодного растворения алюминия.— Там же, 1975, вып. 11, № 5, с. 841—843.
11. О механизме анодного растворения алюминия в апротонных растворителях / А. М. Гонтмахер, В. П. Григорьев, Г. А. Абакушев и др.— Докл. АН СССР, 1976, 228, № 4, с. 846—848.
12. Левинская А. Л., Саранинас Й. А. Исследование субвалентных состояний ионов алюминия при его анодном растворении.— М., 1981.— 13 с. (Электрохимия).— Рукопись деп. в ВИНТИ 30.01.81, № 424-81 Деп.
13. Hisamatsu J.— J. Electrochem. Soc. Jap., 1959, 27, E-73.
14. Bianchi G., Mazza F., Trasatti S.— Proc. 2-nd Congress of metall Corrosion., 1966. p. 905.
15. Плесков Ю. В., Филиновский В. Ю. Вращающийся дисковый электрод.— М.: Наука, 1972.— 343 с.
16. Филиновский В. Ю., Плесков Ю. В. Вращающийся дисковый электрод.— В кн.: Кинетика сложных электрохимических реакций / Под ред. В. Е. Казаринова. М., Наука, 1981, с. 50—103.
17. Козин Л. Ф., Сокольский Д. В. Роль ионов низшей валентности в кинетике электродных реакций.— В кн.: Электродные процессы: Тр. ИОКЭ АН КазССР. Алма-Ата: Наука, 1971, т. 2, с. 3—44.
18. Козин Л. Ф., Лепесов К. К., Кобранд Е. Е. Исследование анодного растворения металлов на вращающемся дисковом электроде с кольцом.— В кн.: Кинетика и механизм электродных реакций. Алма-Ата: Наука, 1975, т. 11, с. 3—15.
19. Hoch M., Johnston H. S. Formation, stability and crystal structure of the solid aluminium suboxides: Al_2O and AlO .— J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, N 9, p. 2560—2561.

Институт общей и неорганической химии
АН УССР, Киев

Поступила
20.09.82

УДК 669.293:516.13:516.16.001.2—128.2

ЛОКАЛЬНАЯ ДЕПАССИВАЦИЯ ТИТАНА В АЗОТНОКИСЛЫХ ХЛОРИД-ФТОРИДСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРАХ

А. М. Седенков, Д. Н. Дрожина

Азотнокислое разложение сильвинитов, нефелинов является безотходным и наиболее экономически выгодным способом получения соды, хлора и минеральных удобрений [1]. Однако внедрение этого способа в промышленность сопряжено с большими трудностями подбора коррозионностойких материалов для аппаратурного оформления технологического процесса.

В данной работе рассматривается один из случаев, когда затруднено применение титана без дополнительной защиты.

Титан в азотной кислоте находится в пассивном состоянии [2, 3] и в отличие от нержавеющей сталей [4] не подвержен воздействию хлоридов. Даже при соотношении $HNO_3/Cl^- = 3$ он растворяется равномерно, и скорость его растворения не превышает $0,02 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$. Но при