

УДК 641.13.133/135.546.57

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

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

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

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

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

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

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

ионный вклады, наблюдается заметное падение ионной доли с ростом температуры, что также коррелирует с данными по электропроводности. При больших содержаниях хлорида серебра (для образцов с примерно линейной температурной зависимостью электропроводности) величина $\nu_{\text{и}}$ слабее зависит от температуры. Наряду с преобразованием вида политейм электропроводности этот факт является, по-видимому, характерным для процессов преобразования полифункционального проводника в расплав с преимущественно электролитической проводимостью.

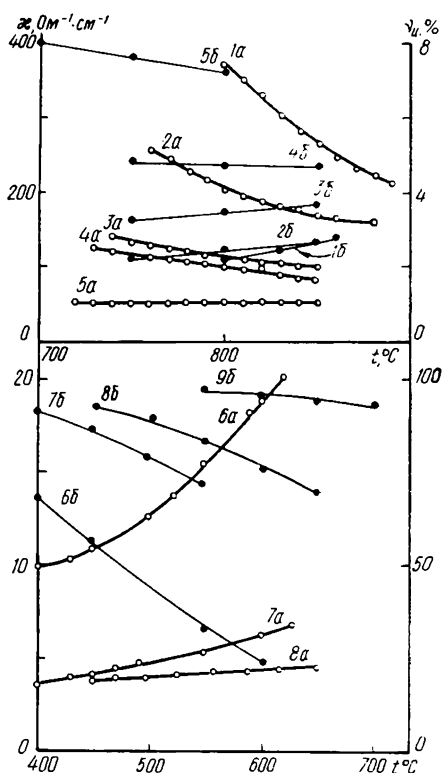


Рис. 1. Политемы электропроводности (а) и ионной доли проводимости (б) расплавов системы $\text{Ag}_2\text{S} - \text{AgCl}$: 1—10; 2—20; 3—30; 4—40; 5—50; 6—60; 7—70; 8—80; 9—100 мол. % AgCl .

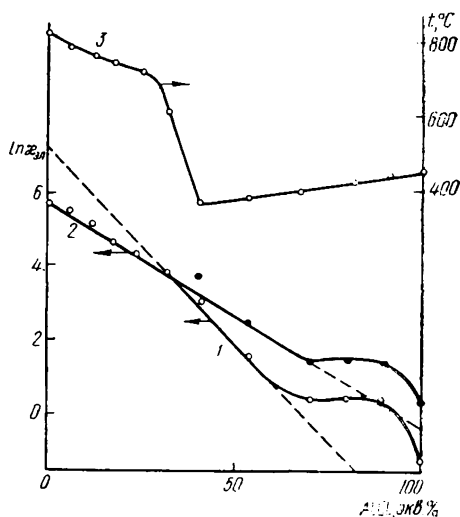
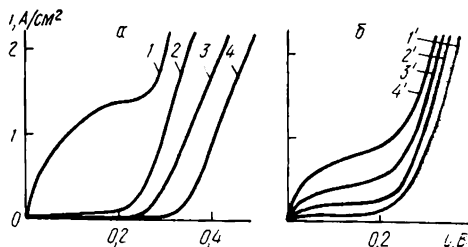


Рис. 2. Изотермы электронной проводимости (1, 2) и кривая ликвидуса (3) расплавов системы $\text{Ag}_2\text{S} - \text{AgCl}$: 1—650; 2—850°.

Зависимость электронной проводимости от содержания ГД носит сложный характер. Как следует из приведенных на рис. 2 зависимостей электронных проводимостей от состава при 650 и 850°, они сохраняют линейный вид в координатах $\ln \xi_{\text{эл}}$ — экв. % AgCl [8] лишь на определенном интервале составов от чистого сульфида серебра до ~70 экв. % AgCl . При больших содержаниях ГД наблюдаются значительные положительные отклонения от аддитивности. Как показано в работе [9], в расплавах возможны зонный и прыжковый (по локализованным состояниям электронов) механизмы электронной проводимости. В первом случае энергия активации электронной проводимости соответствует процессу переброса электронов через псевдозазор в зону проводимости, а во втором — отражает энергию, необходимую для прыжка электрона из одного локализованного состояния в другое. В целом можно записать, что $\xi_{\text{эл}} = \xi_{\text{зон}} + \xi_{\text{прыжк}}$. При относительно небольшой ширине псевдозазора, характерного для ПФП, основным является зонный механизм, то есть $\xi_{\text{зон}} \gg \xi_{\text{прыжк}}$. С увеличением гетерополярности среды при введении ГД соотношение между механизмами электронной проводимости изменяется в пользу прыжкового, что обусловлено в основном падением $\xi_{\text{зон}}$ (вследствие увеличения ширины псевдозазора и падения подвижности носителей тока). Это должно приводить к положительным отклонениям от аддитивности в данной системе. Поэтому

в интервале составов, близких к ГД, в котором переход от зонного механизма электронной проводимости завершен, должна наблюдаться зависимость от состава, напоминающая примесную. Очевидно, локализация электронов и переход от зонного механизма электронной проводимости к прыжковому должны становиться достаточно выраженными лишь при определенной гетерополярности среды. Можно в соответствии с Полингом в качестве критерия последней принять энтальпию образования расплава из простых веществ и, в свою очередь, считать ее величиной аддитивной по отношению к энтальпиям образования ПФП и ГД (отнесенным к 1 экв), то есть $\Delta H = (1-g)\Delta H_{\text{ПФП}} + g\Delta H_{\text{ГД}}$, где g —

Рис. 3. Поляризационные кривые расплавов системы $\text{Ag}_2\text{S} - \text{AgCl}$ при различном содержании AgCl (а) и температурах для 70 мол. % AgCl (б): 1—60; 2—70; 3—90; 4—95 мол. % AgCl ; 1'—450; 2'—550; 3'—600; 4'—650°.



эквивалентная доля ГД. Если приближенно считать, что указанием на локализацию электронов является отклонение от линейности зависимости $\ln \kappa_{\text{эл}} = f(g)$, то несложно оценить «критическое» значение гетерополярности, а точнее отражающую ее энтальпию образования расплава. Энтальпия образования Ag_2S в расплавленном состоянии оценена из справочных величин ΔH°_{298} и $\Delta H_{\text{пл}}$, а энтальпия образования AgCl — из э. д. с. химических цепей образования [10]. Для данной системы $\Delta H_{\text{крит}} \cong 80$ кДж/экв.

При повышении температуры величины положительных отклонений от аддитивности зависимости $\ln \kappa_{\text{эл}} = f(g)$ уменьшаются (рис. 2, кривая 2), что следует связывать с ослаблением локализации электронов. Координата точки пересечения указанных изотерм — 33 экв. % (50 мол. % AgCl) — коррелирует с характером политермы электропроводности этого же состава, которая обсуждалась ранее. Некоторое отклонение точки на кривой 2 (рис. 2) при 40 экв. % AgCl (60 мол. %) согласуется с положением эвтектической точки на ориентировочной кривой ликвидуса (кривая 3), характер которой соответствует диаграмме состояния системы, приведенной в [11].

В работе установлена корреляция в преобразовании электронной проводимости и характера анодной поляризации в расплавах исследуемой системы. Соответствующие анодные полярограммы расплавов, начиная с 60 мол. % AgCl и более, приведены на рис. 3. На всех поляризационных характеристиках наблюдаются хорошо выраженные остаточные токи, обусловленные, видимо, электронным вкладом в проводимость, величины которых возрастают с повышением температуры и увеличением содержания ПФП в расплаве. Так, для расплава, содержащего 70 мол. % AgCl , остаточные токи достигают при 600° 0,7—0,8 А/см². С возрастанием содержания сульфида серебра в расплаве величины остаточных токов достигают порядка 1 А/см² при 60 мол. % AgCl и 450°, а в дальнейшем на поляризационных кривых изломы постепенно исчезают. Последнее согласуется с экспериментально установленным фактом: при 60 мол. % добавки AgCl и повышенных температурах электронная проводимость является преобладающей в общей проводимости расплава.

1. Великанов А. А., Зинченко В. Ф. Преобразование природы проводимости в расплавах системы $\text{Ti}_2\text{S} - \text{TlCl}$. — Электрохимия, 1975, 2, № 12, с. 1862—1866.
2. Зинченко В. Ф., Великанов А. А. Влияние гетерополярности среды на перенос зарядов в расплавах системы $\text{Ti}_2\text{S} - \text{TlCl}$. — В кн.: VI Всесоюз. конф. по физ. химии ионных расплавов и твердых электролитов: Тез. докл. Киев: Наук. думка, 1976, ч. 1, с. 51—52.

3. Зинченко В. Ф., Великанов А. А., Душейко В. А. Преобразование проводимости в расплавах системы сульфид-иодид таллия.— В кн.: Физико-химические свойства расплавленных и твердых электролитов. Киев: Наук. думка, 1979, с. 88—96.
4. Лысин В. И., Зинченко В. Ф., Великанов А. А. Преобразование проводимости и электрохимических свойств расплавов в системе $Tl_2Se-TlI$.— Укр. хим. журн., 1982, 48, № 11, с. 1191—1194.
5. Великанов А. А. Электрохимическое исследование расплавов сульфидов тяжелых металлов.— В кн.: Физическая химия расплавленных солей и шлаков.— М.: Металлургиздат, 1962, с. 454—468.
6. Исследование ионного переноса в расплавленных халькогенидах таллия / В. Ф. Зинченко, А. А. Великанов, Л. А. Липская, П. П. Шевчук.— Докл. АН УССР. Сер. Б, 1975, № 5, с. 437—439.
7. Великанов А. А., Зинченко В. Ф. Природа транспорта тока в халькогенидных расплавах.— В кн.: V Всесоюз. совещ. по электрохимии: Тез. докл. М., 1974, ч. 1, с. 27—29.
8. Изменение природы проводимости в системах жидкий полифункциональный проводник — гетерополярная добавка / А. А. Великанов, В. Ф. Зинченко, Н. И. Мельник, В. И. Лысин.— Укр. хим. журн., 1982, 48, № 7, с. 742—745.
9. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах.— М.: Мир, 1974.—472 с.
10. Делимарский Ю. К. Электрохимия ионных расплавов.— М.: Металлургия, 1978.—472 с.
11. Bell M. C., Flengas S. N. Conductivity, thermodynamical and structural properties of fused $AgCl-Ag_2S$ mixtures.— J. Electrochem. Soc., 1964, 3, N 5, p. 569—575.

Киевский

Поступила 14.03.83

автомобильно-дорожный институт

УДК 541.135.62:541.138.3:546.47

ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ЦИНКА В ПРИСУТСТВИИ ВЫСШИХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ ПРЕДЕЛЬНОГО РЯДА

М. Н. Балакина, Е. А. Серпученко, [О. Д. Куриленко]

Окисление олеиновой кислоты кислородом воздуха при электрокристаллизации металлов в двухслойной ванне приводит к деградации ее цепи и образованию смеси более низкомолекулярных карбоновых кислот [1, 2]. Поэтому необходимо найти другие поверхностно-активные вещества, которые можно было бы применять при получении высокодисперсных порошков этим методом. Такими соединениями могли бы стать высшие насыщенные жирные кислоты, поскольку соединения парафинового ряда более устойчивы к окислению, чем олефины [3], а введение стеариновой, миристиновой, лауриновой и каприновой кислот в органический слой двухслойной ванны обеспечивает достаточно высокую поляризацию катода [4].

Основным следствием окисления олеиновой кислоты в процессе электролиза является интенсивное солеобразование, вызванное растворением формирующихся на катоде высокодисперсных металлических частиц [1]. Поэтому критерием применимости карбоновой кислоты в качестве поверхностно-активного вещества в двухслойной электролитической ванне мы выбрали отсутствие этого процесса. Для установления наличия солевых форм в верхнем слое после проведения электролитического процесса использовали ИК-спектроскопический метод. Образцы для исследований готовили по методике, примененной в [1], и приносили их на подложки из KBr; регистрирующим прибором служил спектрофотометр «Spectrum-75 IR» с призмами из NaCl и KBr. Электролиз вели в следующем режиме [5]: содержание $ZnCl_2$ в электролите составляло 20 г/л; на стальном катоде, вращающемся в вертикальной плоскости со скоростью 60 об/мин, поддерживали плотность тока 35 А/дм²; карбоновые кислоты вводили в количестве 0,018 моль/л; анодом служила цинковая пластина; температура в ячейке $20 \pm 0,5^\circ$. В опытах применяли стеариновую, пальмитиновую, миристиновую, лауриновую и каприновую кислоты марки «ч.», растворяли их в толуоле марки