

Э. А. Айказян, Н. М. Аракелян и С. Е. Исабекян

Вольтамперметрические измерения поляризации электродов в среде жидкого фтористого водорода

Применение жидкого фтористого водорода как растворителя в электролитах общеизвестно. Фтористый водород в обычных условиях представляет собой бесцветную жидкость (т. пл. — 83° , т. кип. $19,4^{\circ}$) с высокой диэлектрической постоянной ($\epsilon = 83,6$ при 0°C). Он хорошо растворяет многие неорганические соли, образуя растворы с высокой электропроводностью. В то же время жидкий фтористый водород является удовлетворительным растворителем для органических веществ, со многими из которых он образует растворы, хорошо проводящие электрический ток.

Эти свойства безводного жидкого фтористого водорода позволяют применять его в качестве среды для проведения электролиза органических соединений с целью их электрохимического фторирования [1].

За сравнительно короткое время электрохимический метод фторирования нашел промышленное применение и в настоящее время является одним из основных методов получения перфторорганических кислот. Однако процесс электрохимического фторирования, его кинетика и механизм почти не изучены. Это объясняется тем, что изучение электродных процессов, протекающих в среде жидкого фтористого водорода, современными электрохимическими методами встречает большие экспериментальные трудности. Эти трудности связаны прежде всего с созданием аппаратуры, подходящей для использования в качестве растворителя в составе электролита жидкого фтористого водорода, вещества с чрезвычайно агрессивными химическими свойствами.

Сарджент, Клиффорд и Леммон [2] сконструировали простую электролитическую ячейку для получения полярографических кривых на вращающихся игольчатых электродах из никеля. Однако, как показали опыты, при измерении с двумя электродами, как это принято в полярографическом методе, омическое падение потенциала достигает значительных величин. Это связано с тем, что даже при очень тщательном высушивании фтористый водород всегда содержит некоторое количество влаги и потому токи, протекающие через электроды, в конечном счете оказываются довольно большими.

В настоящей работе предложена конструкция электролитической ячейки для вольтамперметрических измерений с помощью трех электродов в среде жидкого фтористого водорода. В этом случае потен-

циал электрода измеряется компенсационным методом, т. е. при отсутствии тока в измерительной цепи, благодаря чему исключается омическое падение потенциала в электролите. Схема вращающегося дискового электрода и прибора для поляризационных измерений в среде жидкого фтористого водорода изображена на рисунках 1а и б.

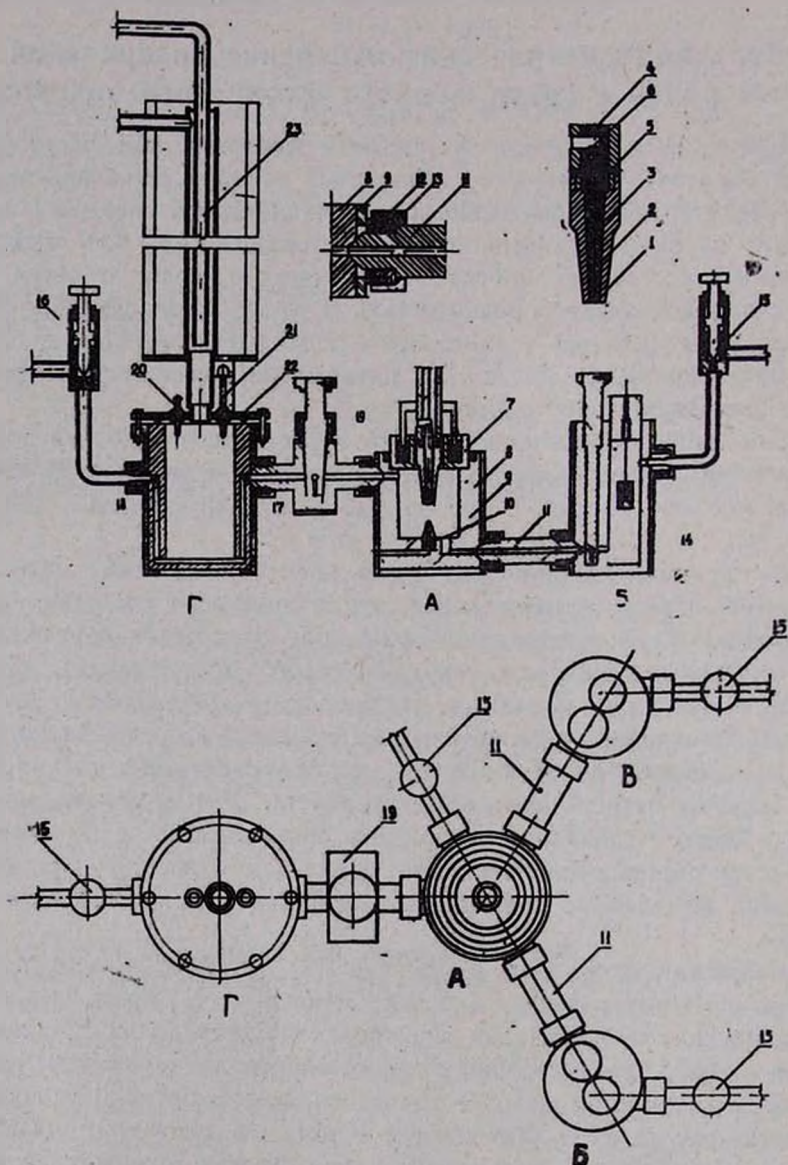


Рис. 1а, б. Схема прибора для поляризационных измерений в жидком фтористом водороде.

Вращающийся дисковый электрод представляет собой платиновый или никелевый диск (1), припаянный серебром к торцу латунного конического стержня (2), плотно всаженного в кожух из фторопласта (3) таким образом, что электродом служит только одна сторона дисковой поверхности. Дисковый электрод укрепляется во вращающейся

оси (4) своим верхним концом и фиксируется двумя небольшими стопорными винтами (5). При этом часть кожуха электрода покрывает торец вращающейся оси. Кроме того, на оси имеется специальное отверстие (6) для ключа, с помощью которого электрод при необходимости легко снимается с конического гнезда.

Прибор для измерений поляризационных кривых состоит из четырех сосудов, изготовленных из фторопласта-4 и вставленных в никелированные латунные кожухи. Сосуд А представляет собой электролитическую ячейку, где поляризуется вращающийся дисковый электрод. Ячейка выточена в виде толстостенного стакана (8), снабженного съемным ртутным затвором (7), позволяющим произвести измерения в условиях герметичности. В нижней части ячейки имеются два отверстия, сообщающихся через трубки (11), имеющие конусные торцы, с двумя однотипными сосудами Б и В. В первом из них помещен вспомогательный электрод поляризации (14), во втором — электрод сравнения, по отношению к которому измеряется потенциал дискового электрода. В отверстие, связывающее ячейку с сосудом В, плотно вставлена тонкостенная трубка (10) из фторопласта с узким отверстием, которая выполняет роль капилляра Лугина. Во время измерений при помощи специального приспособления вращающийся дисковый электрод близко подводится к кончику капилляра. Расстояние поверхности электрода от кончика капилляра контролируется шкалой и указателем, смонтированными в установку вращающегося дискового электрода.

Сосуд Г служит для предварительного приготовления раствора исследуемого вещества в безводном фтористом водороде. Сосуд снабжен никелевой крышкой (22), плотно закрываемой болтами. На крышке смонтирован обратный холодильник (23), целиком изготовленный из никеля, а также укреплены два изолированных электрических зонда (20, 21), предназначенных для определения уровня раствора в сосуде. Зонд (21) подвижен, что позволяет по калиброванной шкале и указателю на головке зонда произвести точный замер объема раствора в сосуде. В толстых стенках сосуда Г вертикально просверлены два отверстия (17, 18), которые со стороны крышки герметически закупорены фторопластом. Одновременно в нижней части стенки сосуда, с внутренней стороны, сделан паз. Таким образом, через отверстие (17) и кран (19) сосуд Г сообщается с ячейкой А. Другое отверстие (18) служит для подачи азота или другого газа. Для выхода газов ячейка и сосуда Б и В снабжены никелевыми вентилями (15), уплотненными сальником из фторопласта.

Методика работы заключалась в следующем. Взвешенное количество соли или другого исследуемого вещества заранее помещалось в сосуд Г. Затем в течение 15—20 минут через весь прибор продувался сухой азот с целью освобождения прибора от воздуха, содержащего влагу. Фтористый водород, предварительно обезвоженный в специальном электролизере, перегонялся в сосуд Г. Здесь при интенсивном размешивании магнитной мешалкой готовился раствор. Последний под давлением сухого азота поступал в ячейку А и сосуды Б и В. Для предотвращения попадания влаги в ячейку извне отводные трубки вентиля присоединялись к трубкам, наполненным прокаленным перхлоратом магния. Во время измерений вентили закрывались.

Поляризационные кривые i , φ (i — плотность тока в ма/см^2 , φ — потенциал дискового электрода в вольтах) снимались визуальным, полуавтоматическим способом, заключающимся в следующем. Напряжение на электроды накладывалось при помощи автоматического потенциометрического мостика. Последний представлял собой цилиндр, изготовленный из органического стекла, обмотанный 50 витками нихро-

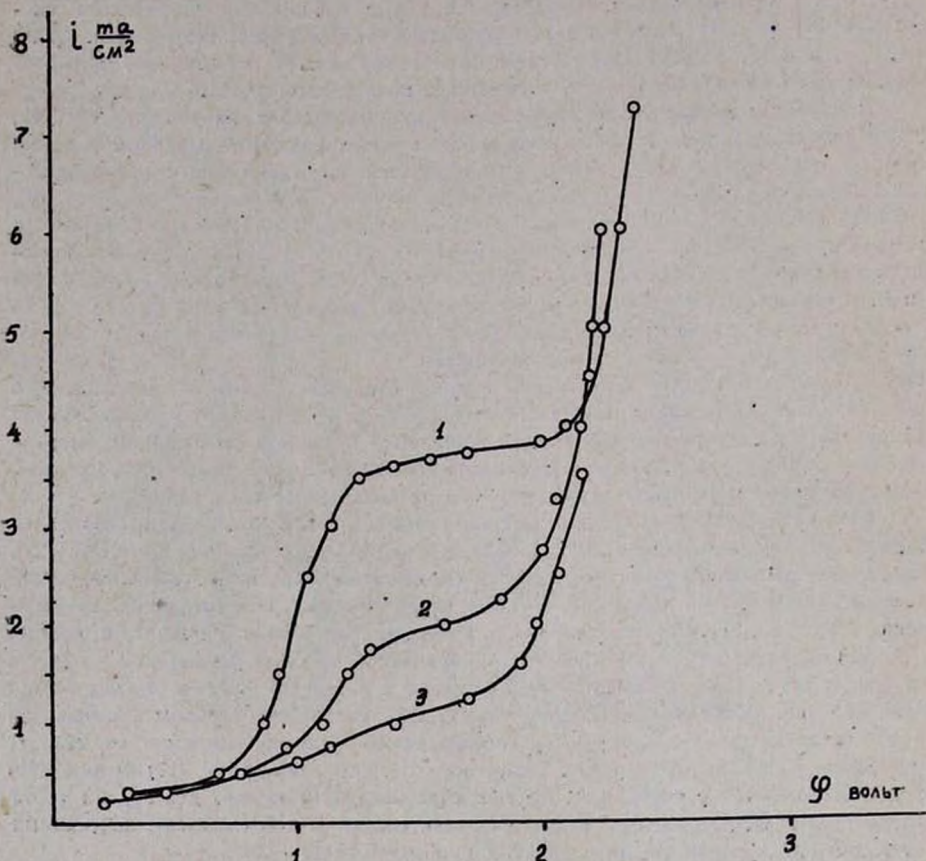


Рис. 2. Кривые поляризации i, φ вращающегося дискового электрода в растворе жидкого фтористого водорода, содержащем 0,1 моля KHF_2 . Кривые соответствуют различному содержанию влаги в электролите.

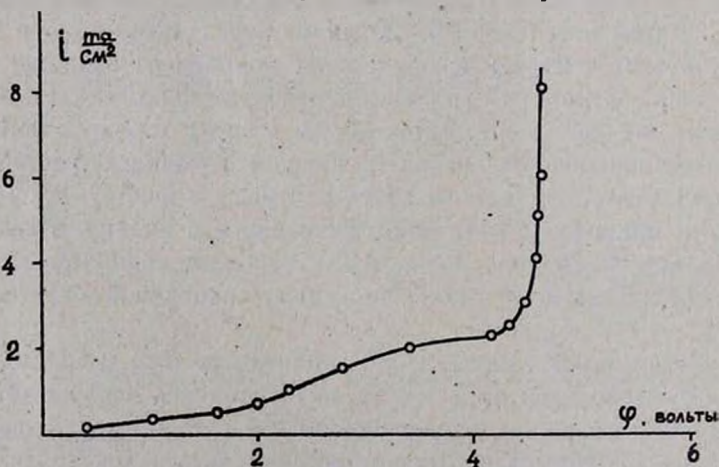


Рис. 3. Кривые поляризации i, φ вращающегося электрода в растворе жидкого фтористого водорода, содержащем 0,1 моля KHF_2 .

мовой проволоки. Цилиндр вращался небольшим синхронным мотором с постоянной скоростью, и таким образом через соответствующие скользящие контакты накладывалось на электроды линейно возрастающее напряжение. С помощью другого высокоомного потенциометра производилось измерение потенциала вращающегося дискового электрода. Так как скорость наложения напряжения была невысокой (в данном случае 200 мВ/мин), то точное измерение потенциала электрода при определенных значениях силы тока не представляло трудности. При измерениях вспомогательным электродом для поляризации дискового электрода служила никелевая спираль, а электродом сравнения—поверхность ртути, имеющейся на дне сосуда В. Поверхность вспомогательного электрода превышала поверхность дискового электрода приблизительно в 100 раз.

На рисунках 2 и 3 изображены кривые поляризации i , φ вращающихся дисковых платинового и никелевого электродов в жидком фтористом водороде, содержащем 0,1 моля KHF_2 . Скорость вращения электродов во всех случаях была одинаковой—1000 об/мин. Как видно из приведенных рисунков, во всех случаях на кривых имеется четко выраженный участок предельного тока выделения кислорода вследствие электролитического разложения воды, содержащейся в жидком фтористом водороде. Последний участок кривой, отображающий резкое повышение силы тока с возрастающим потенциалом, относится к выделению фтора.

В ы в о д ы

1. Сконструирована электролитическая ячейка из фторопласта с вращающимся дисковым электродом для поляризационных измерений в среде жидкого фтористого водорода.

2. Впервые получены поляризационные кривые анодного выделения фтора на вращающемся дисковом никелевом электроде и анодного растворения платины в децимолярном растворе бифторида калия в жидком фтористом водороде.

Институт органической химии

АН АрмССР

Поступило 25 IX 1963

Է. Ս. Հայկազյան, Ն. Մ. Առաքելյան և Ս. Ե. Իսաբեկյան

ԷԼԵԿՏՐՈՂՆԵՐԻ ԲԵՎԵՌԱՑՄԱՆ ՎՈԼՏԱՄՊԵՐՄԵՏՐԱԿԱՆ ԶԱՓՈԽՆԵՐԸ
ՇԵՂՈՒԿ ՖՏՈՐԱԶՐԱԾՆԻ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Հեղով ֆտորազրածնի միջավայրում էլեկտրոդի բեռացման վոլտամպերային կորերի ստանալն էլեկտրոքիմիական ֆտորացման պրոցեսների ուսումնասիրության համար կարևոր տեսական և գործնական նշանակություն ունի:

Ներկա աշխատանքում առաջարկված է դուրս ֆտորապլաստից պատրաստված մի սարք, որը հնարավորություն է տալիս հեղուկ ֆտորաջրածնի միջավառում ստանալ պտտվող սկավառականման էլեկտրոդների բևեռացման վոլտամպերային կորերը:

Աշխատանքում բերվում են առաջին անգամ ստացված ալգալիսի կորեր՝ Ni էլեկտրոդի վրա ֆտորի էլեկտրոլիտիկ անջատման և Pt էլեկտրոդի էլեկտրոլիտիկ լուծման դեպքի համար:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Д. Саймонс, Фтор и его соединения. ИЛ, Москва, 1953, 1, 347—351 и 2, 315—317; И. Л. Кнунянц, Г. А. Сокольский, Сб. Реакции и методы исследования органических соединений 6. Госхимиздат, Москва, 1957, 343.
2. I. W. Sargent, A. F. Clifford, W. R. Lemmon, J. Anal. Chem. 25, 1727 (1953).