

54.24
530

熔 盐 电 化 学

〔苏联〕Ю. К. 捷利馬尔斯基 B. Ф. 馬尔科夫 著

彭 瑞 伍 譯

江苏工业学院图书馆
藏书章

上海科学技术出版社

內 容 提 要

书中叙述了熔盐电化学的基础(电导和离子迁移,原电池,分解电势,金属的溶解度和金属-熔盐平衡,电解和极化,电极过程和熔盐极谱),反映了近年来在电化学方面最重要的实验和理论的研究,并广泛地利用了液态作为有序态的现代概念和固相与液相结构对应性的概念。

本书可供从事电化学方面的科研工作者、工程技术人员参考,对高等学校有关专业的师生亦有裨益。

译稿曾经鄒元炳先生审阅;第三、五、八章曾由逢永秀同志参加翻译。

ЭЛЕКТРОХИМИЯ РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕЙ

Ю. К. Делимарский, В. Ф. Марков

Металлургиздат • 1960

熔 盐 电 化 学

彭 瑞 伍 译

上海科学技术出版社出版 (上海瑞金二路450号)

上海市书刊出版业营业许可证出093号

上海市印刷六厂印刷 新华书店上海发行所发行

开本 850×1168 1/32 印张 9 24/32 排版字数 256,000

1964年8月第1版 1964年8月第1次印刷

印数 1-3,000

统一书号/15119·1776 定价(科七) 1.60 元

26557/12

原 序

从熔盐制取金属的电化学法的重要性在近代冶金学中日益增长。

如所周知,铝、锂、钠和钾无不用熔体电解法生产;这种方法也已用来生产大部分镁。而熔盐电解制取铍、稀土金属、钛、锆和钽的工业方法亦为人所共知。

电化学法可能也宜于制备许多其他有色金属和稀有金属。因此近年来对熔盐电解的兴趣日益增长。但关于这一问题的专门著作却十分不够。

1955年出版了“熔体的工业电解”(德文)一书,系在耶格尔(Eger)主编下由外国作者集体写成的。该书只讨论熔体的实用电化学,几乎没有阐明理论问题。

由于最近二十年内各国文献中已发表了許多熔融介质电化学理论问题方面的有价值工作,所以1937年出版的П. Ф. 安齐平(Антипин)、А. Ф. 阿拉贝什夫(Алабышев)、В. П. 阿尔塔莫诺夫(Артамонов)、В. П. 巴尔查科夫斯基(Барзаковский)和Н. А. 别洛泽尔斯基(Белозерский)所著的“熔盐电化学”一书业已陈旧。这也可以用来评价1938年德国出版的德罗斯巴赫(Drossbach)所著的“熔盐电化学”一书。

1957年出版了А. И. 别利亚也夫(Беляев)、Е. А. 热姆丘仁纳(Жемчужина)和Л. А. 菲尔萨诺瓦(Фирсанова)所著的“熔盐物理化学”一书,该书以现代水平全面地叙述了熔融电解质化学的基本问题。但在其中主要着重于熔盐的结构、密度、熔化性、挥发性、粘度、表面张力、电导、热力学性质等问题;很少注意到电动势和熔体中电极过程方面的问题。

所有这些都迫使我們编写这本书籍,其目的在于比较完整地

闡明熔盐电化学的現狀。

本书中只討論熔盐电化学的理論問題，而完全不涉及熔体物理化学中較为一般的問題。炉渣电化学問題也不予以討論，因为这些問題已由 O. A. 耶辛 (Есин) 在許多总结性文献中清晰地闡明了。本书将对熔体的电位分析和伏安法的特点 (包括极譜法) 予以特別注意。

引言，第三、四、五和八章为 Ю. К. 捷利馬尔斯基 (Делимарский) 所写；第一、二、六和七章为 Б. Ф. 馬尔科夫 (Марков) 所写。

本书既不是教科书，也不是教学参考书，因此作者曾較為自由地討論了一些个别問題，而这些討論只能代表作者的个人观点。

作者謹向审閱稿子时提出宝贵意見的 В. П. 馬紹維茨 (Машовец) 教授博士和 А. И. 別利亚也夫教授博士深表感謝；并将对本书內容提出批評意見的讀者表示謝意。

目 录

原 序

第一章 熔盐中离子的电导和迁移	1
概論	1
測定电导的方法	2
单一熔盐的电导	5
熔盐电导和元素周期表	12
电导与温度的关系	14
电导和粘度	17
电导测量是一种物理化学分析法	20
二元盐熔体电导的温度和濃度关系	24
熔盐中离子的迁移	38
单一熔盐的迁移数	48
参考文献	51
第二章 熔融电解质原电池	55
熔体中原电池的一般特性	55
✓ 熔盐濃差电池	56
✓ 濃差电池中的扩散电势	61
雅科比-丹尼尔 (Якобь-Daniell) 原电池	65
化学电池和雅科比-丹尼尔电池电动势之間的关系	70
雅科比-丹尼尔电池电动势数据的利用	75
雅科比-丹尼尔原电池实验数据的搜集	78
熔盐化学电池	78
根据化学电池的电动势計算熔盐的热力学性质	89
低价金属盐的热力学性质	93
混合熔盐的化学电池	96
混合熔盐化学电池实验工作的概述	99
根据组分热力学性质进行熔盐系统分类的经验	102

参考文献	110
第三章 熔盐的分解电势	114
熔盐分解电势的一般特性	114
根据热化学数据计算分解电势	114
✓ 分解电势实验测定法的一般特征	118
✓ 用测量化学电池电动势的方法测定分解电势	119
✓ 用转换法测量极化电动势的方法测定分解电势	121
✓ 根据 $I-V$ 曲线法测定分解电势	122
✓ 用辅助电极测定分解电势	126
✓ 熔融卤化物最可靠的分解电势值	127
复杂熔融电解质的分解电势	130
含氧熔盐的分解电势	135
分解电势和熔体组分间的化学相互作用	137
参考文献	143
第四章 熔盐中的电极电势	147
✓ 熔盐的参考电极问题	147
第一类金属电极	148
氢电极	150
卤素电极	151
氧电极	152
✓ 和氯化银电极相似的第二类电极	155
玻璃电极	159
✓ 对熔盐通用的参考电极	161
关于熔盐电化学中的零电极问题 参照氢电极的电极电势	162
钠零电极	164
根据零电极法计算熔盐中的单电极电势	165
熔盐中的电化次序	170
关于阴离子对金属电极电势的影响	175
熔盐中金属电极电势与原子序数的周期关系	177
阴离子放电的电极电势	179
零电荷电势	180
参考文献	182

第五章 金属在熔盐中的溶解度 金属-熔盐平衡	186
概論	186
測定熔盐中金属溶解度的方法 研究金属-熔盐平衡的实验方法	187
金属在熔盐中的溶液的本性	191
金属-熔盐平衡的理論	199
凝聚系統的质量作用定律	203
平衡的热力学計算	205
平衡的化学分析研究	206
平衡的电化学研究	208
热分析法研究平衡	211
各种因素对平衡的影响	215
已研究过的金属-熔盐平衡的簡述	219
平衡常数和金属的电化次序	224
平衡常数和熔盐与金属的結構	227
参考文献	229
第六章 电解和极化	233
熔盐电解的简单特性	233
熔盐的法拉第定律	236
✓ 熔体电解时的极化	237
熔体电解时的电流效率	238
参考文献	244
第七章 熔盐中的电极过程	245
单电极过程	245
固态金属的阴极沉积	248
液态金属的阴极沉积	250
阴极上几种离子的同时放电	253
✓ 阴极的去极化現象	260
阳极現象	263
参考文献	269
✓ 第八章 熔盐极譜法	272
熔盐极譜法的一般特征	272
熔盐极譜法的指示电极	273

熔盐极谱法的第二电极.....	276
熔盐极谱法的参考电极.....	276
极谱波的高度与各种因素的关系.....	277
熔盐中应用固体电极时所获得的极谱波的方程式.....	279
对海洛夫斯基-依尔科维奇(Heyrovsky-Ilkovic)方程式的偏差.....	286
熔盐中的扩散系数.....	289
熔盐中的阳极极谱法.....	292
极谱法在熔盐电化学中的地位.....	293
极谱法和熔融电解质的结构.....	298
参考文献.....	301

第一章 熔盐中离子的电导和迁移*

概 論

电导是熔盐的重要的物理化学性质，因为它直接指出熔体的离子本性。

与迁移数相结合，电导数据可以估计盐类分解生成的离子的迁移率，从而作出熔体的离子结构图。此外，电导已广泛地用于电冶金的工业计算中。

熔盐电导的研究在上世纪末已开始，但系统测量则较迟（从1905年起）。第一批精确测量电导的工作是由 A. 博戈罗德斯基 (Бородинский)^[1] 进行的；他曾制定出一种测定易熔盐的原始性的方法。关于氟化物盐类和强碱的电导知识则在哲格尔 (Jaeger) 和卡普馬 (Карма)^[2] 运用了新的测量方法以后才真正得到补充。

比列茨 (Biltz) 和克列姆 (Klemm)^[3] 广泛地测量了熔盐的电导——主要是单一熔盐的电导。他们以自己的数据和文献数据为基础提出了许多熔盐结构的一般特征，并曾企图根据电导和考虑元素在周期表中的位置对熔盐进行分类。

熔盐电导机理的现代概念主要由 J. 弗林克尔 (Frenkel) 在研究液态的一般理论时建立起来的^[3,4]。在液体倫琴照相检查的基础上建立了液态是分子整齐排列状态的概念。液体所固有的是质点的近程排列，而不是标志晶体的远程排列。质点在液体中的热运动与在气体中的热运动截然不同；而与晶体中的热运动却十分

* 本章前面原文有一段緒論，未譯出（譯注）。

相似(在低温时)。

液体质点大部分时间都处于“安定”的状态,只有少数一部分具有足够动能的质点才从一个平衡状态短时间地过渡到另一个平衡状态。在离子液体中也具有这种热运动的特性。当外电场存在时,离子的移动带有一定的方向性。

熔盐系统的电导在熔盐物理化学分析法中也获得了应用。

测定电导的方法

熔盐电导的第一批测量是用直流电完成的。由于电极极化,测得的都是近似数值,因此只引起历史性的兴趣。这些工作在洛伦茨(Lorenz)的著作中^[5,6]已有所叙述。

当科耳劳什(Kohlrausch)法运用于实践以后,就开始了熔盐电导的系统的和相当精确的测量。

科耳劳什在1882年完成第一个熔盐电导工作。科耳劳什测量电导的方法在于借助惠斯登电桥以测定电解质的电阻,并应用耳机作检流器^①。惠斯登电桥由音频交流电供电。但科耳劳什的经典方法尚有一些缺点,这些缺点在以后所建议的电路图中已经消除。

根据直接测得的电解质的欧姆电阻以及按已知电导的标准溶液求得的电池常数,可以直接计算出例如在工业计算时使用的熔盐电导率。为了按电导率测定克分子电导,就必须再测量熔体在这些温度时的密度。

在熔盐电化学中,正象在水溶液电化学中一样,广泛地使用当量电导;但如果电解质的价数不是一定的,那么当量电导就失去明确性。

在应用无感应比较电阻和音频(1000 赫芝)交流电时,桥式电路的感应电阻可以忽略,而只须注意电容电阻,因为电导池常具有电解电容和极化电容。

① 目前耳机常以示波式检流器代替。

从交流电的惠斯登电桥理論可以得出：在下列两个条件下电桥平衡时电导池的欧姆降将等于比較电阻。

1) 在电桥补充臂中的电容要小(与电导池的电容比較),并且恒定不变;

2) 借助平行于比較电阻的补充交流电容把电导池的电容抵消掉。此外,为了使对地的电容耦合的不利影响降到最低限度,最好把测量仪器接到地的电势。

应用惠斯登电桥测量电解质电导的条件和为此而建議的电路已由章斯(Jones)和卓澤夫斯(Josephs)^[7],希德洛夫斯基(Schedlovsky)^[8],謝門欽科(Семенченко);耶罗菲也夫(Ерофеев)和西尔平斯基(Серпинский)^[9],巴尔查科夫斯基^[10]进行了叙述。用任一惠斯登电桥的近代电路测定电导池的电阻,从而测定电导,只要电阻不小于 100 欧姆都具有足够的准确度。对水溶液电解质通常都借助容器的不同形状以获得所需要的电导池的电阻。选择电导池的形状和材料对熔盐电导的测量具有极为重要的意义。

电导池应该满足下列要求:

1) 电导池中熔盐的电阻应该相当大,以便可以用惠斯登电桥测量,并具有我們所要求的准确度;

2) 电导池的材料应该是耐熔盐作用的材料;

3) 电导池的大小不应随温度而变化(即小的綫脹系数)。

目前还没有一种材料在应用于所有熔盐时都能满足上述要求。对于某些低熔点盐类似乎以难熔玻璃为宜,而对于高熔点盐类则以石英或瓷质容器为宜。至于氟化物盐和强碱则已应用了铂的容器。

为了增加电导池中熔盐的电阻,电极空間均用細管接連。例如,阿尔恩特(Arndt)^[11,12]曾应用圆柱铂电极的 U 形瓷质容器。图班德(Tubandt)和洛侖茨^[13]也使用了这种容器;而其他一些研究工作者^[14,15,16]则应用玻璃或石英制成的形状相仿的容器。图 1a^[16]表示带垂直毛細管的 U 形容器的最方便形状,它用于不与石英相互作用的不挥发的和稳定的盐类。

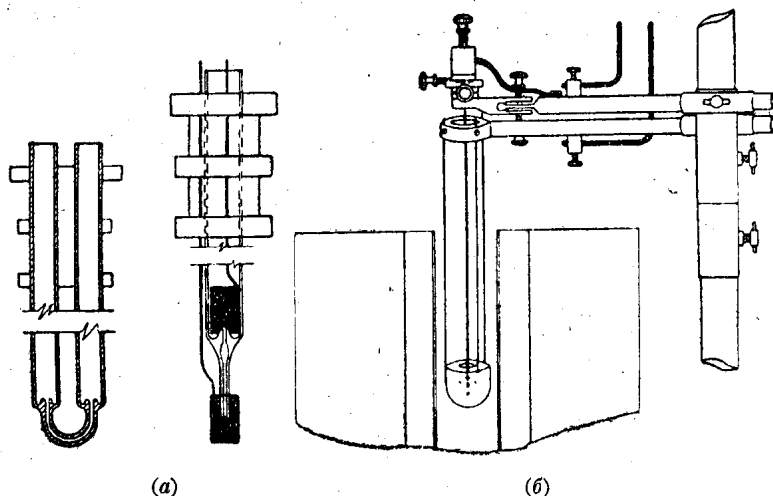


图1 测定熔盐电导的电导池

α —根据謝尔巴科夫(Шербаков); δ —根据哲格尔和卡普馬

根据熔盐电导,常选择一种厚壁石英毛细管的直径,使电导池的电阻达 $100 \sim 1000$ 欧姆。有上屏的圆柱铂电极之所以方便,在于电池常数不决定于电极的位置。同时对石英的电导及其膨胀的校正很少,且在 1000° 以下进行测量时可以不予注意。在这种情况下,按氯化钾和硫酸的标准溶液,在室温时所测得的电池常数对高温将仍是有效的。

另一种通用的形状是带毛细管(垂直或水平放置的)的容器。这些容器已被洛侖茨和卡尔穆斯(Kalmus)^[17], 古德文(Goodwin)和默利(Mailley)^[18], 博戈罗德斯基^[1], 阿坦(Aten)^[19], 比列茨^[14]等所应用。这些容器的电池常数也不决定于电极的位置。在应用这些容器时应特别注意建立恒温带,这方面最好应用空气循环的炉子^[20]。

氟化物盐类和强碱会破坏玻璃和石英,它们的电导已在铂器皿中测得。测量这些熔体电导的方法首先由哲格尔和卡普馬^[2]研究成功,该法可简短归纳如下。一只不大的铂杯固定在几根导电的铂丝上;铂杯作为一个电极,同时也作为盛熔体的容器。第二根

电极同样做成較小的半球形，并把它固定在一根粗鉛絲上。二电极的相对位置借助特制附件加以固定(图 16)。这一容器只能相当精确地测定不良导电的盐类的电导(借助惠斯登电桥)。对良好导电的盐类而言，电导池电阻通常为几十欧姆，因此准确测定只能借助特制的电桥[譬如湯姆逊(Thomson)电桥]。哲格尔法具有下列一些缺点：

1) 盐的电阻值在大多数情况下是与导綫和接点电阻同时测得的，因此后两种电阻應該保持不变；

2) 对鉛膨脹而引起的容器形状的变化进行校正以后，按低温标准溶液测得的电池常数才适用于高温，这种校正是不可能精确計算的；

3) 熔体在外电极中即容器中的高低水平显著影响电池的电阻，这在测定不同温度的电导时應該予以考虑；

4) 电池电阻依赖于交流电的頻率。

由于上述原因，哲格尔测量电导的方法不能认为是准确的。但是如果测定电池常数时应用已知电导的熔盐作为标准溶液，那么哲格尔法的缺点大部分可以消除。可惜，許多可以用于这一目的的熔盐(如 KCl , KNO_3 等)的电导尚未被正确测得。

单一熔盐的电导

在盐类結晶的空間晶格中結点上排列的不是中性原子，而是离子；它們在盐类熔化时也保留下来。熔盐中盐組分的原子也是电离的，但还不足以使电离的熔盐具有显著的电导。离子只有在相当“自由”，即当它能从一种离子团过渡到另一种离子团时，才参加电的轉移。后一种情况首先决定于离子和相反符号离子之間的相互作用能。离子間呈現着相互作用的庫倫力以及部分取决于离子相互极性的誘导力。

当盐的結構单位不是离子而是分子(分子晶格)时，它的熔体几乎不导电(如 $HgCl_2$)。具有离子层状晶格的盐类(如 $MgCl_2$)的

电导則居于中間位置。

根据盐类結構的研究結果,可以对电导得出比較透彻的說明。

倫琴射綫散射法研究熔盐結構为数不多。目前已研究了下列一些熔盐的結構: LiCl , LiBr , NaCl , KCl ^[22], AlCl_3 ^[23], InI_3 ^[24], SnI_4 ^[25], CdI_2 ^[26], KNO_3 , NaNO_3 ^[27], KCl , NaCl ^[28]。

熔盐倫琴照象法的研究大致可以归納如下。单色倫琴射綫通过熔盐,与原子(离子)的电子层相互作用并与原始方向发生偏差。倫琴射綫所产生的散射固定在倫琴照象上成为分散的窄綫条。以倫琴照象的显微测光为基础可以建立散射射綫的强度与散射角的关系。

液体中存在着一定的排列使散射綫的强度随着散射角沿一条具有几个最高值的复杂曲綫而变化。直接从散射曲綫很难得出关于液体結構的結論;但由此相应的計算[如华林(Warren)計算法],可以得出原子徑向分布曲綫。

• 如果以任意选出的原子中心为坐标的起点,并以逐渐增大的半徑作一系列的球面,那么电子密度随着半徑距离的变化将由徑向分布曲綫反映出来。徑向分布曲綫具有几个最高值,通常这些最高值是相互迭加的。每一最高值下面的面积相应于配位球面內一定的原子数;而最高值的位置則相当于配位球面的半徑。液体中存在的全部原子間距离,首先是分子內部原子間的最短距离都由徑向分布曲綫上的最高值反映出来。例如,四氯化碳第一个独立的最高值位于 $1.74 \text{ \AA}$ 的距离处,它相当于 $\text{Cl}-\text{Cl}^*$ 的原子間距离;第二个位于 $2.92 \text{ \AA}$ 的最高值为 OCl_4 分子中 $\text{O}-\text{Cl}$ 的距离。后面几个最高值則反映出标志液体本身結構的分子間的距离。液体結構倫琴照象法的研究已在許多論文中全面地叙述过^[21, 29]。

熔盐倫琴照象檢查法的共同結果可以这样来陈述:“如果认为液体与晶体相似,那么大多数徑向分布曲綫的特点是可以解釋的”^[26]。

在这方面德尼洛夫(Данилов)和克拉斯尼茨基(Красницкий)

* 原文为 $\text{O}-\text{Cl}$, 似为 $\text{Cl}-\text{Cl}$ 之誤(譯注)。

关于熔融 KNO_3 和 NaNO_3 ^[27] 的倫琴照象檢查法的工作特別有意義。在他們所得到的有关这两种盐的徑向分布曲綫上都有一个位于 $1.3 \text{ \AA}$ 距离的独立最高值和一个相当于 NO_3^* 原子团的面积。該两晶体的相应距离則等于 $1.27 \text{ \AA}$ 。

两个第二个最高值都位于 $2.2 \text{ \AA}$ ，它們相当于氧原子間的距离；晶体的相应距离也等于 $2.2 \text{ \AA}$ 。值得注意的是下列事实，即在分布曲綫上还有明显的第三个最高值，它們的位置相当于碱金属离子与組成原子团的最近氧原子之間的距离 (2.5 和 $2.9 \text{ \AA}$)；而晶体的相应距离为 2.46 和 $2.95 \text{ \AA}$ 。

这样，离子对原子团的排列在 KNO_3 和 NaNO_3 熔化时也保留下来。因而，在这种情况下，观察到晶体与熔体結構方面的相似性。熔化时保留的分子結構也可以从結晶态盐和熔融态盐的拉曼光譜相符这一事实看出（例如 AlBr_3 , AlI_3 ^[30], HgCl_2 , ZnCl_2 , CdCl_2 ^[31]）。

考虑到結晶态盐和熔融态盐的結構的对应性（首先指的是“近程規律”的相似性），在估計熔盐电导时就可以根据晶体的結構了。

帕祖欣（Пазухин）曾把这种方法应用于冰晶石-氧化鋁熔体^[32]。为了說明冰晶石-氧化鋁熔体的性质，必須知道熔体的組成以哪种分子（离子）形态存在。为此目的，曾提出了几种离解的方式，但在大多数情况下这些方式都是任意作出的。

在假定熔体的結構时，帕祖欣曾將冰晶石和氧化鋁的結晶化学数据作为根据。如果认为晶体的結構单位是单独分开的原子团，那么在熔体中應該存在相应的复杂离子。

当談到同元相的結構对应性时，則指的是熔点附近的晶体結構。但絕大多数的盐类晶体結構研究是在室温进行的。而盐类在过渡到高温时常发生多晶型轉化，并且由于加强了結晶单体的热运动，盐类的晶格也发生扭曲。这些在利用結構研究的数据时必须予以注意。

从这一立場出发，我們将在下面論述单一熔盐的电导。熔盐

* 原文为 NO_2 ，經作者改正为 NO_3 （譯注）。

电导早被比列茨和克列姆^[33]进行过詳細分析;但他們沒有考虑熔盐的結構数据,因为这些数据都是近年来才发表的。比列茨和克列姆的总结工作已詳細地記載在例如 И. Ф. 安齐平等的著作中^[35]。在最近发表的述及这一問題的总结性工作中,应该指出 Л. Н. 安齐平的論文^[34]和 А. И. 別利亚耶夫等的著作^[104]。

根据伦琴照象法的数据,碱金属卤化物是由离子組成的典型有极化合物。例如,对于氯化鈉,則由于电子密度的測定,已得出这些化合物具有离子結構的直接証明。在結晶态和熔融态中这些盐类結構的近似性使我們可以断定,熔化并不引起鍵的类型的变化,且这些盐类的熔体都是离子熔体。碱金属卤化物的离子本性基本上在过渡到沸点时一直保留着。

某些作者^[35]认为,既然气态中这些盐以分子形态存在,那么按分配定律,在熔体中也应该有分子存在。根据我們的意見,这一結論是錯誤的。分配定律只指两相中物质的分配而言,对物质在两相中存在的形态并沒有任何联系。蒸汽中离子分子^①之所以产生,是因为气相不是凝聚相。在熔体中这种离子分子的产生很困难,因为离子間的力場由于离子的包圍而不能被限于局部。

碱金属熔盐的电导首先决定于离子的质量和大小,同时也决定于离子与其周圍的相互作用能。这两种情况相互依賴而在电导的活化能中得到总的反映。如果只研究結晶温度附近的电导,那么熔体中离子間的相互作用就可以統一。这样,电导和另一些因素的关系就显得清楚了。下面援引結晶温度附近熔融碱金属卤化物的当量电导(λ 欧姆⁻¹·厘米²)。

LiF		LiCl	166.0	LiBr	161.2*	LiI	153.6*
NaF	65.8	NaCl	133.5	NaBr	129.0	NaI	136.0
KF	61.8	KCl	103.5	KBr	90.0	KI	88.8
RbF		RbCl	78.2	RbBr	68.4*	RbI	63.1*
CsF		CsCl	66.7	CsBr	53.1*	CsI	51.5*

* 数据引自文献[36],其余均引自文献[33]。

① 例如,蒸气中 NaOI 分子的离子結構已被电子衍射所証实。