

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ ОБМЕНА ИОНАМИ МЕЖДУ ЭЛЕКТРОДОМ И РАСТВОРОМ МЕТОДОМ РАДИОАКТИВНЫХ ИНДИКАТОРОВ

В. А. Плесков, и Н. Б. Миллер

Изучение реакций обмена — одна из наиболее плодотворных областей применения радиоактивных индикаторов. Однако до последнего времени подобные исследования ограничивались, главным образом, либо реакциями ионного обмена в гомогенных растворах, либо изучением гетерогенных систем с непроводящей твердой фазой (обмен между раствором и ионным кристаллом). Гораздо меньшее внимание привлекали реакции обмена между металлическими электродами и одноименными ионами в растворе; между тем несомненно, что именно этот случай представляет наибольший интерес с электрохимической точки зрения, поскольку система электрод—раствор является одним из характерных примеров динамического равновесия и скорость обмена в ней определяет такие существенные для электрохимии свойства, как обратимость электрода, характер электродных процессов и т. д. Введение радиоактивного индикатора в одну из соприкасающихся фаз (в металл или в раствор) дает исследователю в руки мощное средство для непосредственного изучения скорости обмена между электродом и электролитом.

В рассматриваемой нами области можно различить два предельных случая. Если речь идет об изучении систем с твердыми электродами, то ввиду крайней медленности диффузии в твердых металлах обмен всегда ограничивается лишь первым монослоем атомов металла, находящихся на его поверхности, и измеряемая на опыте скорость может, как правило, характеризовать лишь величину и состояние этой поверхности, ее развитие со временем, но не дает сведений о скорости основного электрохимического процесса ионизации металла. Работы этого рода, выполненные Хевеши [1, 2], Эрбахером [3], Роллен [4] и, в особенности, Хасинским, Коттен и Варьябедианом [5], показали, что в ряде случаев обмен в сравнительно короткие сроки захватывает, формально рассуждая, значительную толщину металла; для меди в растворе CuBr_2 Хасинским был констатирован обмен до 12 000 монослоев (это было подтверждено также в работе Квинтен, Сю и Бизонар [6]). Первоначальное объяснение этого явления, данное Хевеши, заключалось в допущении наличия на поверхности металла участков с несколько отличными электродными свойствами (так называемых локальных элементов растворимости). Однако сейчас это объяснение не может считаться исчерпывающим, особенно для случаев исключительно большого обмена, в которых основную роль, вероятно, играет непрерывное развитие истинной поверхности электрода. Хасинский показал, что ход обмена со временем обычно удовлетворительно выражается уравнением типа

$$x = At^\alpha,$$

где $0,1 < \alpha < 1$, однако зависимость эта должна рассматриваться как чисто эмпирическая. Большую роль в подобных системах играет состав раствора (в частности, характер аниона), механическая обработка металла и ряд других факторов. К сожалению, во всех упомянутых выше работах совершенно недостаточное внимание уделялось проведению опытов в чистых условиях и поэтому их результаты не могут считаться вполне однозначными. Несомненно, что в этом направлении открывается широкое поле для дальнейших исследований.

К другой группе относятся исследования обмена между растворами и жидкими, например, амальгамными, электродами. В этом случае возможно в принципе достаточно интенсивное перемешивание в обеих фазах и, следовательно, при подходящих условиях можно рассчитывать на измерение истинной скорости самой электродной реакции. Впервые подобное исследование было выполнено Гро [7], изучавшим обмен на амальгамах свинца и висмута. Однако работа Гро была предпринята с целью проверки применимости к электродным процессам уравнения Кнудсена для абсолютной скорости испарения и, как было указано еще А. Н. Фрумкиным [8], не могла быть плодотворной, поскольку нельзя проводить механическую аналогию между испарением и ионизацией металла. С методической стороны работа Гро также весьма несовершенна. Недавно Хасинским и Коттен [9] были сделаны попытки измерения скорости обмена между ртутью и ее ионами, причем авторы пришли к заключению, что скорость эта определяется лишь быстротой диффузии, сама же электродная реакция идет практически мгновенно (аналогичное высказывание имеется и в предыдущей работе Хасинского [10]). Необходимо указать, однако, что экспериментальный материал Хасинского отнюдь не дает оснований для подобного вывода. Хотя несомненно, что скорость реакций типа $Me \rightleftharpoons Me^{n+}$ обычно велика, все же она имеет конечную величину и в ряде случаев доступна измерению; об этом свидетельствуют, в частности, результаты измерений Эршлера и Розенталя [11, 12], выполненных при помощи методики, основанной на поляризации электрода переменным током, впервые примененной для изучения кинетики разряда и ионизации водорода [13].

В нашей работе мы попытались применить метод радиоактивных индикаторов для измерения скорости ионного обмена на электродах из амальгам висмута, свинца и цинка, причем особое внимание было обращено на проведение опытов в достаточно чистых условиях. Нас в особенности интересовал вопрос о связи между скоростью обмена и состоянием потенциал-определяющих ионов в растворе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Определение скорости обмена производилось в приборе, схематически изображенном на рис. 1. В трубки А и В вкладывались эвакуированные ампулы с исследуемым раствором и радиоактивной амальгамой. Растворы готовились из тщательно очищенных (в особенности от следов органических загрязнений) прецаратов солей и бидистиллата и предварительно обезгаживались (путем многократного попеременного замораживания и оттаивания, с откачкой до высокого вакуума). Амальгамы готовились путем электролиза водных растворов с ртутным катодом, причем в раствор предварительно вводился соответствующий радиоактивный индикатор, полностью переходивший в амальгаму. В случае висмута часть последнего вводилась в амальгаму в виде металла. Объем раствора всегда равнялся 12 мл, амальгамы — 6 мл. После тщательной откачки прибора через трубку Р перетяжка Е запаивалась и прибор помещался в воздушный термо-

стат (обычно при 25°). При помощи запаянных в стекло железных разбивалок, поднимаемых соленоидом, разбивалась сперва ампула с амальгамой, затем с раствором, которые стекали в основную цилиндрическую часть прибора *C* (сечение $5,5 \text{ см}^2$), снабженную внутренней магнитной мешалкой *K*, на нижнем конце которой находился запаянный в стекло кусочек магнитного сплава (во время опыта целиком погруженный в амальгаму). Мешалка приводилась во вращение постоянным магнитом *T*.

Измерение радиоактивности раствора производилось двумя способами. В случае висмута, где индикатором служил RaE , дающий лишь достаточно жесткое β -излучение, активность измерялась непосредственно во время опыта, для чего прибор был снабжен тонкостенным окном *H* (толщина стенки около $0,1 \text{ мм}$), за которым помещался алюминиевый β -счетчик Гейгера. Окно находилось приблизительно на высоте 12 мм над уровнем амальгамы,

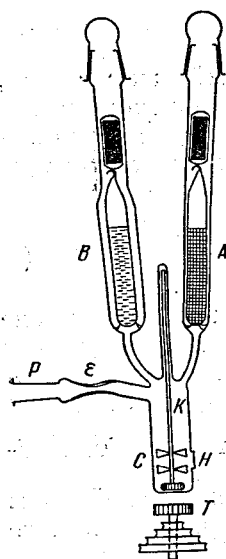


Рис. 1. Прибор для определения скорости обмена

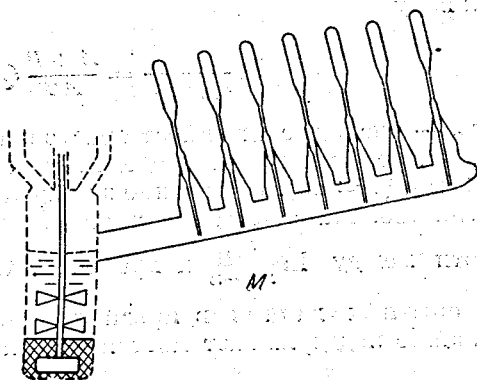


Рис. 2. Приспособление для отбора проб раствора

так что практически все β -частицы, испускаемые амальгамой, поглощались раствором и счетчик регистрировал лишь излучение раствора. При опытах с другими металлами производился отбор небольших (около $0,05 \text{ мл}$) проб раствора, для чего служила специальная гребенка с ампулами (рис. 2), приаивавшаяся к прибору на уровне мениска раствора. Отбор производился без перерыва опыта, для чего прибор лишь слегка наклонялся и раствор засасывался в ампулу за счет ее легкого охлаждения; ампула затем отпаивалась. Около $0,05 \text{ мл}$ раствора наносилось микропипеткой на стандартный кусочек фильтровальной бумаги, и радиоактивность полученных препаратов определялась при помощи счетчика Гейгера.

Скорость вращения мешалки могла изменяться в пределах от 50 до 500 об/мин , причем при надлежащей центрировке мешалки и магнита поверхность амальгамы оставалась достаточно спокойной. Специальные опыты показали, что при работе мешалки происходило не только интенсивное перемешивание обеих фаз, но существовал и значительный градиент скоростей на границе их раздела. В интервале $150\text{--}350 \text{ об/мин}$ результаты опытов практически не зависели от скорости перемешивания (небольшой рост скорости обмена вполне мог объясняться увеличением

поверхности амальгамы под действием центробежной силы); все основные измерения были выполнены при скорости вращения мешалки 250 об/мин.

Вычисление скорости обмена, выраженной через ток обмена в а/см², основывалось на следующем расчете. Пусть в соприкосновение приведены амальгама исследуемого металла и раствор его ионов, содержащие соответственно A и B граммов металла, причем в амальгаму введено, кроме того, небольшое количество радиоактивного изотопа металла с общей активностью (в условных единицах) N . Тогда для момента времени t прирост активности раствора dx за время dt будет выражаться уравнением

$$dx = \frac{N-x}{A} Q S i dt - \frac{x}{B} Q S i dt, \quad (1)$$

где i — плотность тока обмена, Q — электрохимический эквивалент, S — площадь поверхности раздела. Первый член отвечает переходу ионов из электрода в раствор, второй — обратному процессу. После интегрирования (в предположении, что при $t = 0$, $x = 0$) это уравнение легко приводится к виду

$$\ln \frac{n_{\infty}}{n_{\infty} - n} = \frac{A+B}{AB} Q S i t, \quad (2)$$

где n и n_{∞} — удельные активности раствора в момент времени t и после установления равновесия распределения радиоактивного изотопа между обеими фазами ($t = \infty$). Уравнение это идентично с обычным выражением для кинетики обмена в гомогенных системах и требует наличия линейной зависимости между $\ln \frac{n_{\infty}}{n_{\infty} - n}$ и временем. Оно позволяет найти ток об-

мена из опытных данных в предположении, что внутри каждой фазы перемешивание поддерживает постоянную концентрацию радиоактивного изотопа.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

1. Висмут

Измерения были проведены с амальгамой, содержавшей 0,703 атомных процента Bi , и растворами BiCl_3 в 1 н. HCl , готовившимися растворением навески химически-чистого металлического висмута в концентрированной азотной кислоте, с последующим многократным выпариванием с концентрированной HCl . Надо указать, что по данным Н. А. Пушина [14] висмут не образует с ртутью интерметаллических соединений и потенциал применявшейся нами амальгамы близок к потенциалу насыщенной амальгамы (1,4% Bi при 18°) или к потенциалу чистого металла. Индикатором служил Bi^{210} (RaE , $T_{1/2} = 5,0$ дней). Поскольку нормальный потенциал висмута (+0,28 в) положительнее водородного, в отсутствие кислорода амальгама висмута не реагирует с кислотами. Действительно, контрольные опыты показали, что при проведении опытов с чистой HCl (без BiCl_3) перехода активности из амальгамы в раствор не происходит; кроме того, равновесная активность раствора (n_{∞}) в пределах ошибок опыта совпадала с вычисленной (по соотношению количеств висмута в амальгаме и в растворе).

Результат одного из типичных опытов с 0,14 н. BiCl_3 изображен на рис. 3. Как видно, опытные точки вполне удовлетворительно ложатся на прямую, пересекающую ось абсцисс чуть левее начала координат (что легко объяснить наличием следов кислорода и другими случайными при-

чинами, незначительно увеличивающими начальную активность раствора). Точки, относящиеся к конечной стадии опыта, дают больший разброс, что естественно (из-за малости разностей $n_{\infty} - n$). В табл. 1 приведена

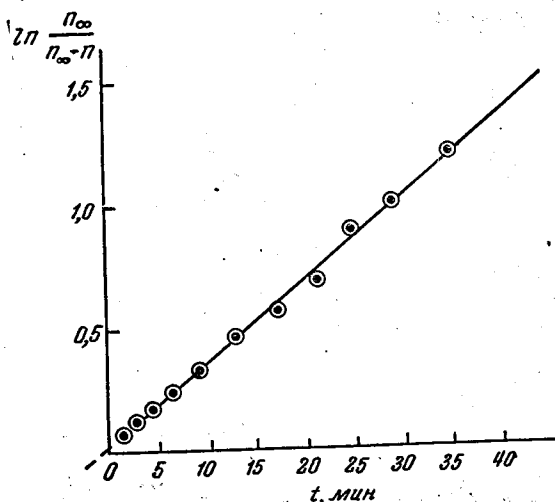


Рис. 3. Кинетика обмена для 0,14 н. раствора BiCl_3

сводка результатов, полученных нами для различных концентраций BiCl_3 ; для характеристики сходимости в ряде случаев даны результаты параллельных опытов (в скобках).

Таблица 1

Ток обмена для амальгамы висмута в растворах $\text{BiCl}_3 + 1$ н. HCl при 25°

C_{BiCl_3} , г-экв/л	0,7	0,14	0,0	0,018	0,007	0,0012	0,0006
i , ма/см ²	119 (117) (121)	31 (29) (32)	14,2	3,7 (3,5) (3,8)	1,4	0,30 (0,32) (0,27)	0,009

На рис. 4 зависимость тока обмена от концентрации изображена графически (для $C < 0,2$ н.) Точность определений тока обмена около 5%, что следует считать удовлетворительным, учитывая некоторую неопределенность величины поверхности амальгамы, ошибки при измерениях активности и др.

Результаты измерений свидетельствуют о том, что реакции разряда и ионизации висмута относятся к числу быстрых электродных процессов (в крепких растворах ток обмена превышает $0,1$ а/см²). Характерна далее приблизительно линейная зависимость между током обмена и концентрацией при $C_{\text{BiCl}_3} < 0,1$ н.

К сожалению, в литературе нет данных об активности ионов висмута в растворах, но, повидимому, при малых концентрациях BiCl_3 и неизменной ионной силе раствора (избыток HCl) она приблизительно пропорциональна стехиометрической концентрации хлористого висмута. При высоких концентрациях BiCl_3 рост тока обмена замедляется.

Для выяснения вопроса о связи между током обмена и состоянием ионов в растворе представляют некоторый интерес проведенные нами измерения с растворами BiCl_3 в безводном диэтиловом эфире.

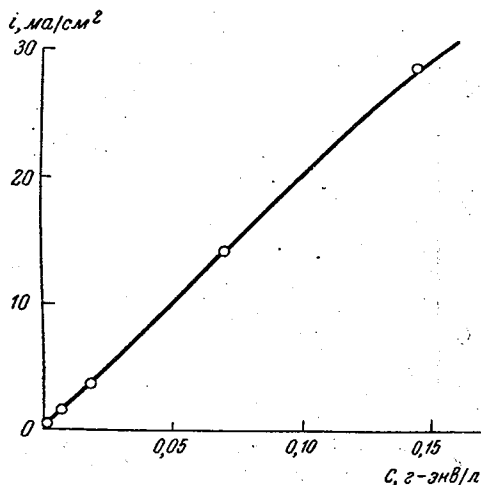


Рис. 4. Зависимость тока обмена от концентрации раствора BiCl_3

Полученные данные приведены в табл. 2.

Таблица 2

Ток обмена для амальгамы висмута в растворах BiCl_3 в $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ при 25°

C_{BiCl_3} , г-экв/л	i , ма/см²
0,083	49
0,034	20

Сравнение этих данных с данными табл. 1 показывает, что при равной концентрации ток обмена в эфире примерно в 3 раза выше, чем в воде. Можно предположить, что этот факт объясняется тем, что ионы висмута, будучи сильно гидратированы в воде, в гораздо меньшей степени сольватированы в эфире и это облегчает обмен ионов между электродом и раствором. Низкой степенью сольватации (наряду с малой величиной диэлектрической постоянной эфира) объясняется малая ионизация эфирных растворов.

2. Цинк

Сообразно своему положению в ряду напряжений как сам цинк, так и его амальгама растворяются в кислотах с выделением водорода. Однако в чистых условиях перенапряжение водорода на амальгаме достаточно велико и реакция идет медленно (см., например, работы Либхавского [16] и Вагнера и Трауда [17]); это делает измерения тока обмена возможными и представляющими большой интерес, поскольку аналогичное исследование было ранее выполнено Эршлером и Розенталь [12].

Все измерения были проведены нами с амальгамой, содержащей 0,983 атомных процента Zn. Индикатором служил Zn^{65} ($T_{1/2} = 250$ дней), дающий жесткое γ -излучение (1,14 MeV); поскольку невозможно защитить счетчик от излучения, исходящего непосредственно от амальгамы, все измерения были выполнены при помощи отбора проб раствора.

Предварительные опыты показали, что измерения сильно искажаются при наличии даже следов органических загрязнений. Поэтому использованный для работы химически-чистый препарат сернокислого цинка прокаливался 4 часа при 600—650°, после чего растворялся в дважды перегнанной воде; небольшой осадок основных солей растворялся осторожным прибавлением слабой серной кислоты. Растворы хлористого и азотнокислого цинка готовились растворением навесок химически-чистого металла в соответствующих кислотах.

Специальными опытами было доказано, что количество растворенного цинка из амальгамы в исследованных нами растворах за 5—10 часов не выходило за пределы ошибок опыта.

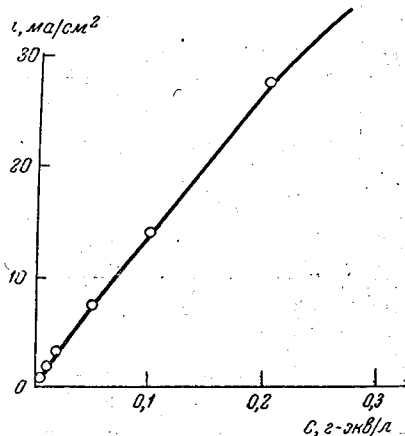
В табл. 3 даны результаты измерений в растворах $ZnSO_4$, в интервале концентраций 2,0—0,005 н.

Таблица 3

Ток обмена в растворах сернокислого цинка при 25°

C_{ZnSO_4} , г-экв/л	2,0	0,66	0,2	0,1	0,05	0,02	0,01	0,005
i , ма/см ²	80	48,0	27,6	14,0	7,4	3,2	1,7	0,87

Графически эти данные изображены на рис. 5. Как видно, ток обмена цинка несколько ниже, чем висмута, но совпадает с ним по порядку величины. При $C_{ZnSO_4} < 0,2$ н. ток обмена почти линейно падает с концентрацией; при больших концентрациях имеет место явное отступление от линейной зависимости. Порядок величины тока обмена согласуется с измерениями Эршлера и Розенталя [12]. С другой стороны, необходимо заметить, что эти авторы получили значительно большие величины тока обмена для растворов $Zn(NO_3)_2$; они объяснили это наличием комплексообразования в растворах сернокислого цинка. При попытке проверить этот вывод мы столкнулись с тем фактом, что в растворах $Zn(NO_3)_2$ амальгама цинка неустойчива и быстро реагирует с образованием осадка основных солей. Повидимому, реакция сводится к восстановлению нитрата до нитрита. Вследствие течения этой реакции количественные измерения тока обмена для $Zn(NO_3)_2$ не могли быть проведены; качественно он имеет тот же порядок величины, что и в растворах сульфата. Можно думать, что

Рис. 5. Зависимость тока обмена от концентрации раствора $ZnSO_4$

данные Эршлера и Розенталя являются преувеличенными именно из-за реакции восстановления нитрата. Это подтверждается также и тем, что для растворов хлористого цинка мы получили результаты, практически совпадающие с данными для сульфата.

С точки зрения теории замедленного разряда логарифм тока обмена должен, при данном составе раствора, линейно зависеть от потенциала электрода; следовательно, если считать, в первом приближении, что активность цинка в амальгаме пропорциональна его содержанию [15], должна соблюдаться линейная зависимость между логарифмами тока обмена и концентрации амальгамы. Измерения, проведенные с 0,66 н. ZnSO_4 и амальгамами разного состава, показали, что это действительно имеет место, как видно из табл. 4 и рис. 6.

Таблица 4

Ток обмена в 0,66 н. ZnSO_4 для амальгам разного состава

Содержание Zn, атомн. проц.	0,246	0,983	1,965	3,930
i , ма/см ²	35,0	48,0	56,0	66,5

Угол наклона прямой дает для величины коэффициента α в уравнении

$$i = Ae^{-\frac{\alpha n F \phi}{RT}} \quad (3)$$

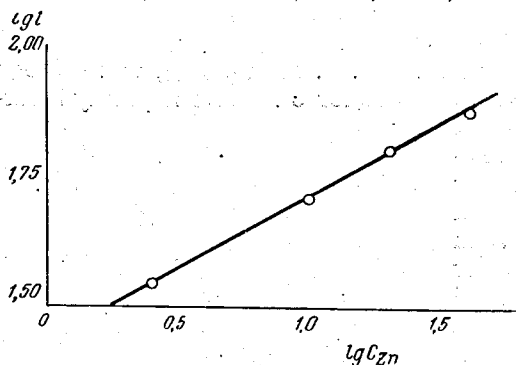


Рис. 6. Зависимость между логарифмами тока обмена и концентрации амальгамы цинка

значение 0,25. Эршлер и Розенталь [12] получили несколько большее значение $\alpha = 0,4$, но следует заметить, что их опыты относятся к несравненно меньшим концентрациям цинка в амальгаме. К сожалению, мы не могли распространить измерения на область более разбавленных амальгам из-за резкого возрастания неизбежных ошибок, связанных с растворением или окислением цинка. Понижение величины α обычно связано с наличием на поверхности электрода слоя окислов или загрязнений, но в данном случае

это объяснение мало вероятно. Возможно, что передача каждого электрона иону Zn^{2+} составляет отдельный элементарный акт электродной реакции, так что в уравнении (3) $n = 1$; тогда для α получается нормальная величина (0,5), в соответствии с изменением тока обмена в 10 раз при изменении потенциала на 120 мв.

Зависимость тока обмена от концентрации раствора (при данном составе амальгамы) должна определяться рядом факторов — активностью потенциал-определяющих ионов (последняя в свою очередь зависит от наличия комплексообразования и степени гидролиза), потенциалом элект-

трода и строением двойного слоя (оба эти фактора меняются с концентрацией). Линейная зависимость между током обмена и стехиометрической концентрацией раствора является, очевидно, результатом комбинированного действия всех этих факторов. Строгий учет их в настоящее время затруднителен, но можно было бы ожидать менее быстрого роста тока обмена при увеличении концентрации, чем прямой пропорциональности. Это действительно наблюдается в более крепких растворах ZnSO_4 (так же, как и для BiCl_3); некоторое отступление от линейности заметно и при низких концентрациях.

С целью выяснения температурной зависимости тока обмена были проведены измерения при 15—45°. Результаты даны в табл. 5.

Таблица 5

Ток обмена в растворе ZnSO_4 (0,66 н.)

$t, ^\circ\text{C}$	15	25	35	45
$i, \text{ма/см}^2$	37,0	48,0	64,0	88,0

Формальная энергия активации, вычисленная по уравнению Аррениуса, равна по этим данным 4900 кал.

Измерения с комплексными ионами цинка. Хотя в растворах простых солей цинка комплексообразование, повидимому, не сказывается на величине тока обмена, оно, несомненно, должно играть очень существенную роль в случаях образования более прочных комплексных ионов. Это подтверждается измерениями, проведенными нами с растворами комплексных аммиаков, цианидов и цитратов цинка, а также с растворами цинкатов. Все растворы готовились путем прибавления соответствующего комплексообразующего реагента к раствору ZnSO_4 в количествах, указанных в первой графе табл. 6. Последняя графа ее содержит значения обратимых потенциалов амальгамного цинкового электрода (против нормального водородного); для цианида и цинката даны интерполированные литературные данные, остальные величины измерены нами.

Таблица 6

Ток обмена в растворах комплексных соединений цинка при 25°

Раствор	$i, \text{ма/см}^2$	$E_{\text{ц}}, \text{В}$
ZnSO_4 (0,66 н.)	48,0	—0,781
ZnSO_4 (0,2 н.)	27,6	—0,796
ZnSO_4 (0,66 н.) + KCN (1,6 н.)	$<10^{-3}$	(—1,23)
ZnSO_4 (0,2 н.) + NaOH (2,0 н.)	10,0	(—1,25)
ZnSO_4 (0,2 н.) + NH_3 (3 н.)	5,5	—1,107
ZnSO_4 (0,2 н.) + Na-цитрат (0,8 М)	0,07	—0,938

Как видно, введение комплексообразователя во всех случаях резко понижает ток обмена; для цианидного комплекса он ниже возможной ошибки измерений (растворы KCN медленно реагируют с цинком с выделением

водорода). Тем не менее для других комплексов, в частности, для аммиаката, ток обмена хотя и ниже, чем для простых ионов цинка, но имеет вполне измеримую величину. Это с полной очевидностью свидетельствует о том, что имеет место непосредственный обмен между электродом и соответствующими комплексными ионами цинка, поскольку термодинамическая активность свободных ионов Zn^{2+} во всех случаях была на много порядков ниже той, которая могла бы обеспечить заметный обмен. Очевидно также, что не существует параллелизма между обратимым потенциалом электрода и скоростью обмена; это особенно ясно для случая цитратного комплекса. Повидимому, обмен особенно затруднен в тех случаях, когда цинк входит в состав комплексного аниона (цитрат, цианид); цинкат представляет исключение, однако необходимо указать на то, что по некоторым данным [18] растворы цинкатов содержат основную часть цинка в виде коллоидного гидрата окиси цинка, а не в виде ионов ZnO_2^{2-} .

Для аммиачного комплекса была изучена зависимость между током обмена и относительным избытком аммиака в растворе (табл. 7). Представляет интерес тот факт, что при данной концентрации $ZnSO_4$ (0,2 н.) увеличение содержания аммиака не уменьшает, а увеличивает ток обмена, хотя

Таблица 7

Ток обмена в растворах аммиакатов $ZnSO_4$

C_{NH_3} , н.	C_{ZnSO_4} , н.	i , ма/см ²	E_H
6	0,2	7,3	-1,152
3	0,2	5,5	-1,108
1	0,2	3,1	-1,038
1	0,2*	2,8	—
3	0,66	4,6	-1,075
3	0,05	4,3	-1,126

* Примечание: $+(NH_4)_2SO_4$ (2 н.)]

несомненно, что при этом равновесие в растворе сдвигается в сторону образования высших аммиакатов $[Zn(NH_3)_6]^{2+}$ и т. д. Объяснение заключается, повидимому, в том, что при избытке аммиака ослабляется связь между комплексными ионами цинка и анионами SO_4^{2-} и OH^- , которая относительно сильна у низших аммиакатов. Это подтверждается работой Бонсдорфа [19], согласно которой электропроводность подобных растворов, обязанная комплексным ионам цинка, растет при увеличении концентрации аммиака. Введение в раствор избытка анионов SO_4^{2-} понижает, хотя и незначительно, ток обмена, что согласуется с этим объяснением. С другой стороны, любопытно, что при наличии избытка аммиака ток обмена сравнительно мало зависит от содержания цинка в растворе (проходя через пологий максимум при $C_{ZnSO_4} \approx 0,2$ н.); повидимому, и здесь понижение концентрации цинка компенсируется в известных пределах образованием высших аммиакатов.

Строение и состав комплексов, образуемых ионами цинка с растворами цитратов, недостаточно выяснены (см. например, работу Пикеринга [20]), но, повидимому, цинк входит в состав комплексного аниона, содержащего два цитратных аниона на один ион Zn^{2+} . Как показывает табл. 8, вве-

дение в раствор $ZnSO_4$ небольшого количества цитрата натрия, недостаточного для полного перевода цинка в комплекс, понижает ток обмена

Таблица 8

Ток обмена в растворах комплексного цитрата цинка

$C_{Na-цитрата}, M$	C_{ZnSO_4}, M	$i, \text{ма/см}^2$
0	0,1	27,6
0,05	0,1	20,5
0,25	0,1	0,39
0,8	0,2	0,07
0,8	0,33	0,15

лишь незначительно; не может быть, следовательно, речи о том, что цитрат «отравляет» поверхность электрода (см. ниже). Достаточно, однако, 25% избытка цитрата для понижения тока обмена на 2 порядка, что свидетельствует о полноте комплексобразования.

3. Свинец

Для свинца мы могли провести лишь ограниченное число измерений, т. к. имевшийся в нашем распоряжении радиоактивный изотоп свинца Pb^{210} (RaD , $T_{1/2} = 22$ года) обладает лишь очень мягким β -излучением. Поэтому определения были основаны на измерениях активности его дочернего элемента, RaE , а это требовало выдержки препаратов в течение 10—20 дней после опыта, что позволяло пренебрегать различиями во времени отбора проб.

Применявшаяся амальгама содержала 0,587 атомных процентов свинца. Результаты измерений тока обмена в растворах $Pb(NO_3)_2$ приведены в табл. 9.

Таблица 9

Ток обмена в растворах $Pb(NO_3)_2$

$C_{Pb(NO_3)_2}, \text{г-экв/л}$	0,4	0,1	0,01
$i, \text{ма/см}^2$	42,0	14,0	1,6

Как видно, величины тока обмена почти совпадают с величинами, полученными нами для цинка.

4. Действие поверхностно-активных веществ

Хорошо известно, какую большую роль играет введение поверхностно-активных соединений при процессах разряда многих ионов и при электрокристаллизации металлов. Здесь в особенности следует упомянуть цикл работ М. А. Лопкарева [21], доказавшего наличие резкого торможения разряда ряда ионов на ртутном капельном электроде под действием адсорбционных слоев органических добавок, а также работы Т. А. Крюковой [22], показавшие, как сильно могут сказываться даже ничтожные

следы поверхностно-активных веществ на характере полярографической кривой.

Уже при первых опытах с цинком было обнаружено, что результаты измерений могут быть очень сильно искажены при попадании в раствор следов органических загрязнений (например, при соприкосновении раствора со смазанным шлифом). В табл. 10 показано изменение тока обмена, наблюдавшееся нами для 0,66 н. ZnSO_4 , загрязненного, вакуумной смазкой или насыщенного камфорой.

Таблица 10

Действие органических загрязнений на ток обмена в 0,66 н. ZnSO_4

Добавка	i , ма/см ²
Следы смазки	12,0
Камфора	0,48—3,5
Без добавки	48,0

Как видно, введение камфоры понижало ток обмена в 100 раз. Однако в еще более ясной форме действие адсорбционных слоев наблюдалось при опытах с введением в раствор поверхностно-активных ионов. Поскольку в наших условиях поверхность амальгамы имела отрицательный заряд (для чистой ртути в растворах сульфатов точка нуля заряда лежит при $-0,2$ в и вряд ли она очень сильно сдвинута для разбавленной амальгамы цинка, потенциал же последней равнялся около $-0,8$ в), то естественно было предполагать, что эффективное действие должны оказывать поверхностно-активные катионы. В табл. 11 даны результаты, полученные нами для гомологического ряда тетразамещенных аммониев, а также для солей двух органических высокомолекулярных оснований — цинхонина и пилокарпина. Как видно, действие органических катионов выражено очень резко и быстро растет с увеличением их молекулярного веса. Для иодистого тетраизоамиламмония достаточно уже концентрации 10^{-4} н. для практически полного прекращения обмена ионами между амальгамой и раствором.

Таблица 11

Действие органических добавок на ток обмена в 0,2 н. ZnSO_4

Добавка	С, н.	i , ма/см ²
Без добавки	—	27,6
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NJ}$	0,02	18,0
$(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NJ}$	0,02	0,54
$(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NJ}$	10^{-3}	6,6
$[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2\text{SO}_4$	10^{-3}	(0)
$[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2\text{SO}_4$	10^{-4}	0,78
(изо- C_5H_{11}) ₄ NJ	10^{-4}	(0)
(изо- C_5H_{11}) ₄ NJ	10^{-5}	0,17
Цинхонинсульфат	10^{-6}	(0)
Пилокарпинхлорид	10^{-4}	8,7

Еще более разительное действие оказывает введение в раствор цинхонина. В табл. 12 приведены результаты, полученные нами для разбавленных растворов этих двух соединений.

Таблица 12

Действие подистого тетраизоамиламмония и цинхонинсульфата
на ток обмена в 0,2 н. ZnSO_4

1. $(\text{C}_5\text{H}_{11})_4\text{NJ}$

C , г-экв/л	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	$3 \cdot 10^{-7}$	10^{-7}	0
i , ма/см ²	0	0,17	3,9	17,8	25,0	27,6

2. Цинхонинсульфат

C , г-экв/л	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	$5 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$	10^{-7}
i , ма/см ²	0	0	0	0,15	0,27	0,56	10,0	19,2

На рис. 7 зависимость тока обмена от содержания добавки изображена графически, причем количество органического вещества дано в г-мол/см² поверхности амальгамы. Как видно, характер зависимости для ионов тетраизоамиламмония и цинхонина существенно различен. В первом случае ток обмена при увеличении количества органической добавки плавно уменьшается, оставаясь однако измеримым еще при количестве ее порядка 10^{-8} г-мол/см². Очевидно, здесь имеет место равновесие между веществом, адсорбированным на поверхности электрода и находящимся в растворе. Нами были поставлены опыты для прямого определения количеств ионов

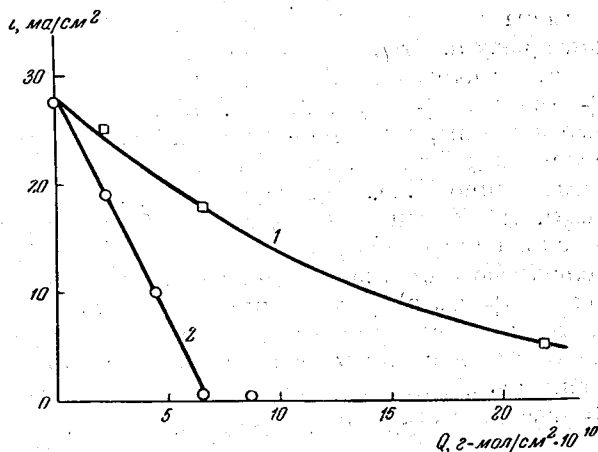


Рис. 7. Зависимость тока обмена от содержания добавок.

1 — $(\text{C}_5\text{H}_{11})_4\text{NJ}$; 2 — цинхонинсульфат

$(\text{C}_5\text{H}_{11})_4\text{N}^+$, адсорбирующихся на электроде. Для этого 0,2 н. ZnSO_4 , содержащий определенное количество $(\text{C}_5\text{H}_{11})_4\text{NJ}$, приводился в соприкосновение с амальгамой (нерадиоактивной) в условиях, полностью аналогичных условиям опытов по обмену. После этого раствор без нарушения вакуума переводился в ампулу и с ним проводилось определение тока обмена; по величине последнего находилось количество $(\text{C}_5\text{H}_{11})_4\text{NJ}$, оставшегося в растворе после предварительной адсорбции. Было установлено, что при $C = 10^{-6}$ н. адсорбировалось около 50 %, т. е. около 10^{-9} моля на

1 см², что по порядку величины примерно соответствует мономолекулярному слою; полное заполнение поверхности достигается, однако, лишь при избытке (C₆H₁₁)₄NJ в растворе.

В случае цинхонина картина иная. Цинхонин — слабое основание (константа диссоциации порядка 10⁻⁶), однако при концентрациях 10⁻⁶—10⁻⁷ н. в слабокислом растворе его можно считать диссоциированным полностью. Как видно на рис. 7, при понижении количества цинхонина ток обмена остается практически равным нулю вплоть до содержания его около 0,65·10⁻⁹ г-мол/см², после чего резко растет, причем имеет место строго линейная зависимость между количеством цинхонина и током обмена. Естественным объяснением этого является предположение, что при содержании 0,65·10⁻⁹ г-мол/см² происходит заполнение поверхности амальгамы; при меньших количествах практически весь цинхонин адсорбируется электродом и ток обмена пропорционален доле поверхности, остающейся свободной. Подтверждением этого объяснения может служить то, что во всех опытах, в которых количество цинхонина лишь не очень сильно превышало указанную выше величину, наблюдался заметный обмен в начальный момент, когда амальгама еще не полностью покрылась раствором (и, следовательно, количество цинхонина было недостаточно для образования монослоя); затем обмен прекращался. Его можно было, однако, вызвать, слегка взболтав амальгаму, т. е. увеличив ее поверхность. Непостоянством (из-за работы мешалки) поверхности амальгамы объясняется, вероятно, небольшой обмен при $C=3\cdot 10^{-7}$ — $5\cdot 10^{-7}$ н. Величине 0,65·10⁻⁹ г-мол/см² соответствует поперечник площадки, занимаемой одной молекулой цинхонина на электроде около 2,5 Å.

Влияние поверхностно-активных веществ на ток обмена амальгамы висмута выражено несравненно слабее, чем в случае цинка. В табл. 13 даны результаты, полученные нами при введении в раствор BiCl₃ цинхонина, тимолсульфоталеина (индикатор тимол синий) и смеси тимол + β-нафтол + дифениламин. Первое соединение дает поверхностно-активные катионы, второе — анионы; резкое торможение разряда ионов висмута под действием третьей смеси на ртутном капельном электроде было установлено М. А. Лошкаревым и А. А. Крюковой [21]. Как видно из таблицы, цинхонин понижает ток обмена лишь на 30%; больший эффект (уменьшение почти в 3 раза) был достигнут при введении в раствор тимолсульфоталеина. Следует указать, что потенциал амальгамы висмута (около +0,2 в) несомненно положительнее точки ее нулевого заряда и поэтому естественно, что действие поверхностно-активных анионов выражено сильнее; однако и здесь эффект не очень значителен. В противоположность результатам Лошкарева и Крюковой смесь тимол + β-нафтол + дифениламин не оказывает заметного действия на ток обмена. Причины

Таблица 13

Торможение обмена на амальгаме висмута в растворе
BiCl₃ (0,14 н.) + HCl (1н.)

Добавка	i, ма/см ²
Без добавки	31,0
Цинхонинсульфат (10 ⁻⁴ н.)	22,2
Тимолсульфоталеин (10 ⁻⁴ н.)	12,6
Тимол + β-нафтол + дифениламин (насыщ.)	33,0

этого расхождения неясны: возможно, что в наших условиях, на неполяризованном электроде и в сильно кислом растворе, эти вещества не образуют прочной адсорбционной пленки.

Для амальгамы свинца было обнаружено некоторое торможение обмена под действием смеси тимол + β -нафтол + дифениламин (табл. 14); эффект, однако, относительно невелик. Более детально эта амальгама не исследовалась.

Таблица 14

Торможение обмена на амальгаме свинца в 0,1 н. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

Добавка	i , ма/см ²
Без добавки	14,0
Тимол + β -нафтол + дифениламин	9,0

Таким образом, образование адсорбционных пленок на поверхности амальгамных электродов в ряде случаев очень резко сказывается на величине тока обмена и может практически полностью его прекращать. Наибольшие эффекты достигаются, повидимому, при электростатической адсорбции поверхностно-активных ионов, однако некоторую роль может играть также и специфическая адсорбция, поскольку ток обмена может уменьшаться и под действием неионизированных веществ, а также (в меньшей мере) за счет ионов, несущих заряд, одноименный знаку заряда поверхности электрода. Механизм действия адсорбционных пленок еще недостаточно ясен, но в простейших случаях он может сводиться к простой блокировке поверхности электрода; образования монослоя достаточно для почти полного прекращения обмена.

В заключение следует остановиться на вопросе о том, в какой мере на результатах наших измерений могла сказаться неоднородность концентраций индикатора в обеих фазах, т. е. в какой мере исследованная нами кинетика является диффузионной. Точный подсчет провести невозможно, но по приблизительной оценке ошибка, связанная с наличием диффузионного слоя, даже при наиболее быстром обмене (для чистых растворов) вряд ли превышала 10—20%. Для медленного обмена (в комплексных растворах и при опытах с поверхностно-активными веществами) ролью диффузии безусловно можно было пренебречь. Этот вывод подтверждается рядом фактов: независимостью результатов, в довольно широких пределах, от скорости перемешивания, совпадением по порядку величины наших данных с данными Эршлера и Розенталя, полученных при помощи принципиально отличного метода; наконец, чрезвычайной чувствительностью тока обмена к введению комплексообразователей или поверхностно-активных веществ. В обоих этих случаях вязкость и коэффициенты диффузии ионов могли изменяться лишь незначительно. Следует заметить, что в большинстве наших опытов объемная концентрация обменивающегося металла в амальгаме была значительно (на 1—2 порядка и более) выше, чем в растворе, вследствие чего основная часть градиента концентрации индикатора должна была во всяком случае падать на раствор. Наконец, следует указать, что в работе Капцан и Иофа [25], исследовавших кинетику разложения амальгам щелочных металлов водными растворами в условиях, близких к нашим, было получено прекрасное согласие результатов с выводами электрохимической теории, что доказывает отсутствие значительных

диффузионных затруднений; между тем перемешивание в опытах Капцан было значительно хуже, чем в наших. Поэтому можно считать, что наши результаты действительно отражают электрохимическую кинетику процессов обмена ионами между электродом и раствором.

ВЫВОДЫ

1. Метод радиоактивных индикаторов является весьма ценным для изучения процессов обмена ионами между электродом и раствором. В случае твердых электродов он может характеризовать величину, состояние и развитие во времени истинной поверхности электрода. Для жидких электродов при его помощи может изучаться собственно кинетика электрохимического обмена.

2. При помощи разработанной нами методики были измерены величины токов обмена между амальгамами Bi, Zn и Pb и растворами их ионов; в крепких чистых растворах величина тока обмена (для амальгам, близких к насыщению) имеет порядок около $0,1 \text{ а/см}^2$.

3. Комплексообразование резко понижает ток обмена, причем образующиеся комплексные ионы сохраняют тем не менее способность непосредственно обмениваться с электродом. Обмен особенно замедляется, если металл входит в состав комплексного аниона. Величина обратимого потенциала электрода скорости обмена не определяет.

4. Адсорбция поверхностно-активных веществ на поверхности электрода способна резко понижать скорость обмена и в некоторых случаях может полностью прекращать последний, для чего достаточно образования на электроде одного монослоя адсорбированного вещества. Эффект особенно велик при электростатической адсорбции поверхностно-активных ионов с зарядом, противоположным знаку заряда поверхности электрода; возможно, однако, уменьшение тока обмена и под действием недиссоциированных органических соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Nevesy. Phys. Z., 16, 52 (1915).
2. G. Nevesy u. M. Biltz. Z. phys. Chem., 3, 271 (1929).
3. O. Erbacher. Z. phys. Chem., A 178, 43 (1937).
4. B. Rollin. J. Amer. Chem. Soc., 62, 86 (1940).
5. M. Hassinsky, M. Cottin et B. Varjabedian. J. Chim. phys., 45, 212 (1948).
6. M. Quintin, P. Sue et A. Bizonart. C. R., 226, 1723 (1948).
7. J. Groh. Z. phys. Chem., 128, 449 (1927).
8. А. Н. Фрумкин. Тр. Второй конференции по физико-химическим вопросам. Л., Науч. хим.-тех. изд., 1928, стр. 116.
9. M. Hassinsky et M. Cottin. J. Chim. phys., 46, 476 (1949).
10. M. Hassinsky. J. Chim. phys., 45, 224 (1945).
11. К. И. Розенталь и Б. В. Эршлер. ЖФХ, 22, 1344 (1948).
12. Б. В. Эршлер и К. И. Розенталь. Настоящий сборник, стр. 446.
13. П. И. Долин и Б. В. Эршлер. ЖФХ, 14, 886 (1940).
14. Н. А. Пушкин. ЖРФХО, часть хим., 34, 856 (1902).
15. J. Pearce a. J. Eversole. J. Phys. Chem., 32, 209 (1928).
16. H. Liebhaufsky. J. Amer. Chem. Soc., 59, 452 (1937).
17. C. Wagner u. W. Traud. Z. Elektrochem., 44, 391 (1938).
18. A. Hantzsch. Z. anorg. Chem., 30, 298 (1902).
19. Abbe's Handb. d. Anorg. Chem., II, 1905, стр. 344.
20. S. Pickering. J. Chem. Soc., 109, 235 (1916).
21. М. А. Лошкарев и А. А. Крюкова. ЖФХ, 23, 209 (1949); М. А. Лошкарев. ДАН СССР, 72, 729 (1950).
22. Т. А. Крюкова. Сб. рефератов докладов на совещании по электрохимическим методам анализа 1950 г., изд. АН СССР, 1949, стр. 3.
23. О. Л. Капцан и З. А. Иофа. ЖФХ, 26, 201 (1952).

Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова
г. Москва