

ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛЯРИЗАЦИИ ПЕРЕМЕННЫМ ТОКОМ К ИССЛЕДОВАНИЮ РАЗРЯДА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ИОНОВ

Б. В. Эрлер и К. И. Розенталь

В наших прежних работах было показано [1], что при поляризации электрода переменным током можно отдельно определить концентрационную и химическую составляющие его поляризации. Это позволяет изучить новым методом элементарный акт процесса электроосаждения металлов,

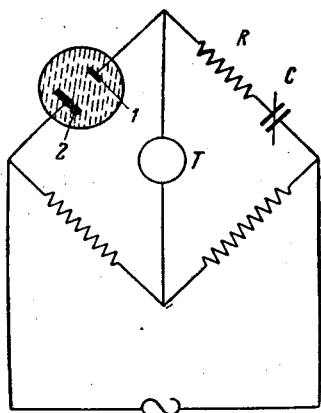


Рис. 1. Схема установки для измерения емкости:

1 — испытуемый электрод, 2 — вспомогательный электрод

определяющий величину химической поляризации при этом процессе. Преимущество нового метода заключается в том, что он позволяет измерять химическую поляризацию даже для таких электродов, у которых она относительно мала, т. е. у которых при обычных измерениях с помощью постоянного тока обнаруживается практически только концентрационная поляризация. Такое преимущество метода переменного тока основано на том, что доля химической поляризации электрода в его общей поляризации должна возрастать с частотой тока, как будет видно ниже.

Новые данные для процесса разряда металлических ионов, полученные по этому методу, не были до сих пор опубликованы, хотя некоторые из них сообщались на Киевской конференции 1948 г. Эти данные будут приведены в настоящем докладе. Поскольку сам метод переменного тока описан в литературе [1], здесь он будет изложен только схематически.

Опыт проводится с электродом, находящимся в равновесии с раствором своих ионов. Ячейка с этим электродом помещается в мостик переменного тока (рис. 1) и уравнивается подбором сопротивления R и емкости C в соответствующем плече мостика. Таким образом находится общее «сопротивление» электрода в переменном токе, которое оказывается состоящим из омического R и емкостного $\frac{1}{\omega C}$ слагаемых; находящиеся в мостике «сопротивление» и «емкость» электрода являются фиктивными величинами, т. е. в действительности на границе электрода с раствором нет тех сопротивлений и емкостей, которые необходимо вводить для компенсации моста. Появление R и C при измерениях является следствием некоторых закономерностей, связанных с процессами диффузии и разряда ионов. Эти закономерности можно найти из выражения для величины поляризации электрода в переменном токе при учете конечной скорости возникновения

ионов и условий диффузии их в растворе. Таким путем было показано, что омическое сопротивление R , находящееся в этих измерениях, состоит как бы из двух последовательно соединенных сопротивлений, причем величина одного из них зависит только от химической поляризации. Это слагаемое можно назвать сопротивлением реакции $R_{\text{реакц.}}$. Величина же второго слагаемого зависит от скорости диффузии ионов; его предложено называть сопротивлением диффузии $R_{\text{дифф.}}$. Таким образом, экспериментально найденная величина R равна

$$R = R_{\text{реакц.}} + R_{\text{дифф.}} \quad (1)$$

Теперь рассмотрим «емкость» электрода, величина которой находится при измерениях.

Если пренебречь наличием на электроде двойного электрического слоя, то теория приводит к простой зависимости между этой величиной C и упомянутым сопротивлением диффузии, а именно

$$R_{\text{дифф.}} = \frac{1}{\omega C}, \quad (2)$$

где ω — круговая частота тока.

Уравнения (1) и (2) позволяют найти интересующее нас слагаемое сопротивления электрода в переменном токе, а именно $R_{\text{реакц.}}$:

$$R_{\text{реакц.}} = R - R_{\text{дифф.}} = R - \frac{1}{\omega C}. \quad (3)$$

Теория предсказывает существенное различие между диффузионным и реакционным слагаемыми «сопротивления» электрода по отношению к частоте тока, а именно: $R_{\text{реакц.}}$ не должно меняться с частотой, а $R_{\text{дифф.}}$ должно зависеть от частоты по формуле *

$$R_{\text{дифф.}} = \frac{RT}{n^2 F^2} \frac{1}{c} \sqrt{\frac{1}{2D\omega}}, \quad (4)$$

т. е. должно быть пропорционально $\frac{1}{\sqrt{\omega}}$.

Следует заметить, что уравнение (4) не содержит эмпирических констант. Экспериментальная проверка подтвердила правильность уравнения (4) и (2), как видно из рис. 2, на котором приведены величины R и $\frac{1}{\omega C}$, найденные экспериментально для Hg-электрода в растворе ионов Hg[1]. В том случае поляризация имеет чисто концентрационный характер. На этих данных мы здесь не будем останавливаться подробнее.

Из теории следует, что измеряемое в мостике фиктивное омическое сопротивление электрода R , а также его емкостное сопротивление $\frac{1}{\omega C}$

* В случае амальгамы поляризация переменным током будет сопровождаться изменением концентрации ионов в прилегающем к электроду слое раствора и колебаниями концентрации атомов металла у поверхности амальгамы. Величина сопротивления диффузии определяется в этих условиях формулой $R_{\text{дифф.}} = \frac{1}{2} \frac{RT}{n^2 F^2} \frac{1}{\sqrt{c_1 V D_1 + c_2 V D_2}}$, где c и D с индексами 1 и 2 означают концентрации и коэффициенты диффузии соответственно атомов в амальгаме и ионов в растворе.

в общем случае должны линейно меняться с $\frac{1}{\sqrt{\omega}}$, причем разность этих сопротивлений, или $R_{\text{реак.}}$, не должна зависеть от частоты, при которой они измерены. Для проверки этого следствия удобно нанести измеренные на опыте величины R и величины $\frac{1}{\omega C}$ как функции $\frac{1}{\sqrt{\omega}}$, как это сделано на рис. 3 для амальгамы Zn. Пунктирные кривые дают экспериментально измеренные величины омического сопротивления R двух электродов с

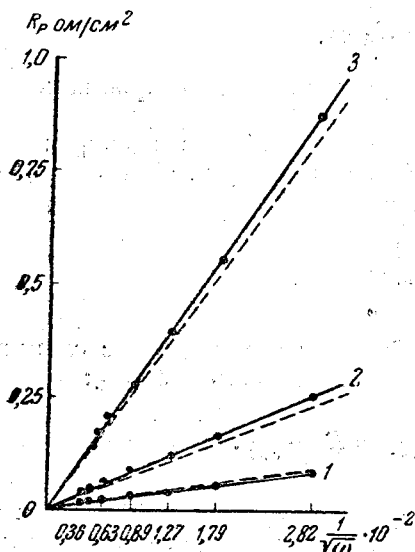


Рис. 2. Опытные значения R (сплошные кружки) и $\frac{1}{\omega C}$ (пунктирные линии) для ртутного электрода в растворе своих ионов как функция $\frac{1}{\sqrt{\omega}}$

1 — 0,01 н. $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + 2$ н. HClO_4 ; 2 — 0,003 н. $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + 2$ н. HClO_4 ; 3 — 0,001 н. $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + 2$ н. HClO_4 .

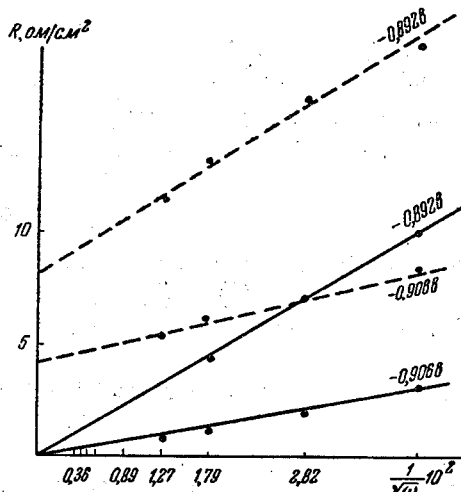


Рис. 3. Зависимость R (-----) и $\frac{1}{\omega C}$ (—) от $\frac{1}{\sqrt{\omega}}$ для электродов из амальгамы Zn

с равновесными потенциалами — 0,892 в и — 0,906 в против насыщ. калом. электрода

Электролит: 1 н. $\text{ZnSO}_4 + 2$ н. Na_2SO_4

разной концентрацией амальгамы, сплошные — величины диффузионных сопротивлений, найденные из уравнения (2) для тех же двух электродов.

Величины R и $\frac{1}{\omega C}$ действительно линейно меняются с $\frac{1}{\sqrt{\omega}}$, как видно из

рис. 3. Расстояние же между соответствующими парами прямых (рис. 3), которое должно выражать сопротивление реакции, действительно не зависит от частоты, так как такие прямые оказались параллельными. Равновесный потенциал амальгамы, при котором велись измерения, записан на каждой прямой рис. 3.

Из рис. 3 видно, что при поляризации в переменном токе вопрос о характере медленной стадии, определяющей величину поляризации, решается в зависимости от частоты тока. При низких частотах поляризация в значительной степени является концентрационной, поскольку основную величину «сопротивления» электрода составляет сопротивление диффузии, при более высоких частотах поляризация оказывается в основном химической. Здесь главную часть сопротивления электрода составляет сопротивление реакции.

Таким образом, опыт подтверждает, что сопротивление электрода содержит слагаемое, меняющееся с частотой и совпадающее по величине с расчетным сопротивлением диффузии, и слагаемое, не зависящее от частоты, которое, согласно теории, должно выражать сопротивление реакции. Зависимость последней величины от потенциала амальгамы и состава раствора и была определена в этом исследовании. Измерения проводились таким образом, что каплю ртути поляризовали постоянным током катодно в растворе соли цинка, превращая ее в амальгаму. После выключения постоянной поляризации, амальгама принимала равновесный в данном

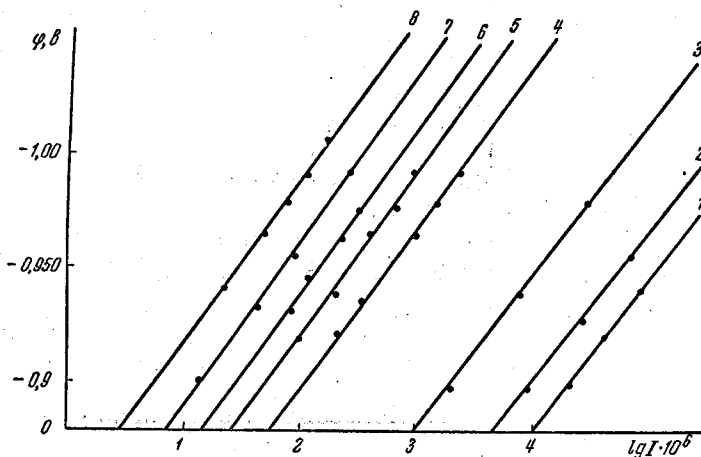


Рис. 4. Зависимость тока обмена от потенциала амальгамы и концентрации раствора.

1—1н. $Zn(NO_3)_2$ + 1,5 н. KNO_3 ;
2—1н. $ZnCl_2$ + 2,5 н. KNO_3 ; 3—8— $ZnSO_4$ (1н.; 0,08 н.; 0,04 н.; 0,02 н.;
0,01 н.; 0,005 н.) + 2н. Na_2SO_4

растворе потенциал. Величину этого равновесного потенциала можно было менять по желанию, изменяя длительность катодной поляризации, а следовательно, и концентрацию образовавшейся амальгамы. Затем, при данном постоянном потенциале, на электрод накладывался переменный ток и путем компенсации в мостике измерялись величины R и C и находилась $R_{реакц.}$, по которой вычислялся ток обмена. Вычисление согласно теории можно сделать по формуле

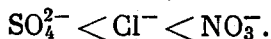
$$I = \frac{RT}{nF} \cdot \frac{1}{R_{реакц.}} \quad (5)$$

Найденная в этих опытах зависимость тока обмена от потенциала амальгамы и концентрации раствора приведена на рис. 4. Здесь логарифмы силы токов обмена нанесены против потенциала электрода; линиями соединены точки, относящиеся к одному и тому же раствору. По кривым рис. 4 можно найти зависимость тока обмена от концентрации ионов цинка при некотором выбранном потенциале. Зависимость эта, как видно из рис. 5, до концентрации 0,08 н. линейная.

Линейная зависимость тока обмена от концентрации ионов металла указывает, что в медленной стадии обмена, очевидно, непосредственно участвуют заряженные частицы — ионы металла; это должно наблюдаться, если разряд иона является стадией, определяющей скорость обмена. Скорость разряда, как видно из рис. 4, возрастает экспоненциально с потенциалом, следуя закону, аналогичному закону Тафеля для перенапряжения водорода. Однако наклон прямых рис. 4 оказывается почти в 2 раза

меньше (70 мв на единицу логарифма вместо 116 мв). С точки зрения теории замедленного разряда последнее является указанием на то, что оба электрона переходят одновременно на разряжающийся ион цинка.

Интересно, что скорость разряда меняется в зависимости от природы анионов раствора, причем последние по своему ускоряющему действию на разряд, как видно из кривых 1, 2 и 3 рис. 4, располагаются в ряд



При большой концентрации ионов цинка (1 н.) в растворе сульфатов наблюдается резкое возрастание скорости разряда, не соответствующее увеличению концентрации.

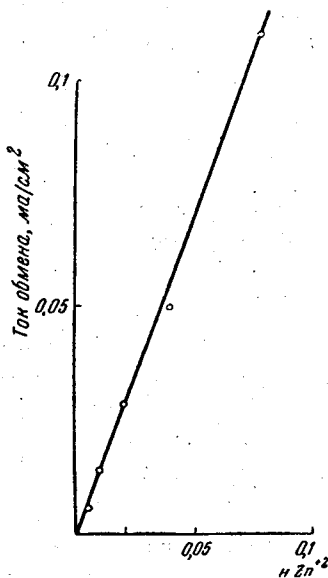


Рис. 5. Зависимость тока обмена амальгамы от концентрации ионов цинка (при постоянном потенциале $-0,9$ в.).

Механизм действия анионов остался пока, из-за недостатка экспериментальных данных, не выясненным. Влияние это, повидимому, иногда проявляется при электроосаждении металлов и при перезарядке ионов, где, как известно, присутствие тех или иных анионов, в частности SO_4^{2-} или Cl^- , существенно меняет ход процесса.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что активное «сопротивление» электрода из амальгамы Zn в растворе соли Zn в присутствии постороннего электролита, измеряемое в мостике переменного тока, состоит из слагаемого, уменьшающегося обратно пропорционально частоте тока, и слагаемого, не зависящего от частоты. Показано, что первое слагаемое связано с концентрационной поляризацией электрода, второе — с химической.

2. По сопротивлению, обусловленному химической поляризацией, определены токи обмена на электроде из амальгамы Zn для разных потенциалов и разных концентраций ионов цинка в растворе. Скорость обмена оказалась пропорциональной концентрации ионов и экспоненциально меняющейся с потенциалом. На основе этого показано, что медленной стадией обмена амальгамы и раствора ионами цинка является разряд ионов, причем при разряде Zn^{2+} происходит, повидимому, одновременный переход двух электронов.

3. Обнаружено, что скорость обмена зависит от природы анионов в растворе; последние по величине своего ускоряющего действия на обмен располагаются в ряд



ЛИТЕРАТУРА

1. Б. В. Эршлер. ЖФХ, 22, 683 (1948). К. И. Розенталь и Б. В. Эршлер. ЖФХ, 22, 1346 (1948). А. Н. Фрумкин, П. И. Долин, Б. В. Эршлер. ЖФХ, 14, 916 (1940).

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова