

О МЕХАНИЗМЕ ОКИСЛЕНИЯ РТУТИ КИСЛОРОДОМ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

И. А. Багоцкая

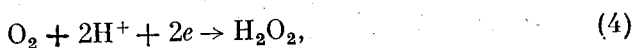
В прежних работах [1] для ряда случаев было показано, что растворение металлов с однородной поверхностью в растворах электролитов происходит по электрохимическому механизму: а именно, на поверхности металла одновременно протекает несколько электрохимических реакций, скорость каждой из которых непосредственно не зависит от одновременного протекания другой реакции и определяется разностью потенциалов, устанавливающейся на границе металла с раствором. Последняя может быть вычислена из условия постоянства числа зарядов на поверхности металла.

К такому случаю растворения металлов относится, в частности, разложение амальгам щелочных металлов водой [2]. При рассмотрении этого процесса необходимо учитывать три реакции:



Так как перенапряжение водорода на амальгаме велико, то можно предположить, что скорости (2) и (3) реакций по сравнению со скоростью (1) реакции велики. Потенциал, устанавливающийся на электроде, определяется концентрацией металла в амальгаме и ионов металла в растворе у поверхности электрода, т. е. может быть вычислен по формуле Нернста. При этом скорость выделения водорода, равная наблюдаемой скорости растворения металла, являющейся разностью скоростей (2) и (3) реакций, может быть определена по формуле Тафеля.

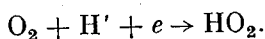
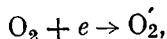
Представлялось интересным рассмотреть с этой точки зрения механизм растворения металлов в растворах электролитов в атмосфере кислорода. В качестве металла с однородной поверхностью мы выбрали ртуть. Электролитом служила 2 N H₂SO₄. Следуя вышеприведенной схеме, механизм растворения ртути можно представить в виде трех сопряженных электрохимических реакций:



В результате в растворе должны были бы получиться эквивалентные количества ионов ртути и перекиси водорода.

Образование перекиси водорода при окислении металлов уже описывалось в литературе; согласно Шенбейну [3], при окислении амальгамы свинца в присутствии H₂SO₄ образуются эквивалентные количества PbSO₄ и H₂O₂. Кольтоф и Миллер [4] при рассмотрении полярограмм, снятых в растворах, содержащих кислород, также принимали, что при окислении ртути образуется перекись водорода как результат протекания двух электрохимических реакций. Вывод этот, однако, не был подтвержден ни аналитическими, ни кинетическими измерениями.

Кинетика восстановления кислорода в перекись водорода была изучена Н. Д. Томашовым [5], А. И. Красильщиковым [6], Э. А. Иофа, Е. П. Андреевой и А. Б. Шимшелевичем [7]. Названные авторы показали, что эта реакция протекает со значительным перенапряжением, выражаемым формулой Тафеля с коэффициентом *b*, несколько большим $\frac{2RT}{F}$, а именно 0,130—0,140 (при использовании десятичных логарифмов), и что стадией, определяющей скорость (4) реакции является одноэлектронный переход с образованием иона O₂' или молекулы HO₂:

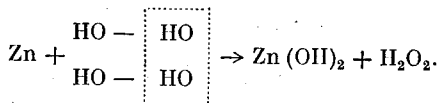


Было важно выбрать условия опыта такими, чтобы скорость восстановления кислорода в перекись водорода была бы достаточно мала, и можно было бы не учитывать скорости подачи кислорода к поверхности электрода. В противном случае кинетика реакции (4) и, следовательно, всего процесса будет определяться диффузией кислорода, и полученные результаты не позволят сделать вывод о механизме растворения. Как показали наши измерения, при использовании серной кислоты в качестве электролита это условие выполняется.

Ионизация атомов ртути и разряд ее ионов происходит сравнительно быстро, поэтому, как и в случае разложения амальгам водой, потенциал, устанавливающийся на ртутном электроде, определяется концентрацией ионов ртути в растворе у поверхности электрода, т. е. формулой Нернста, а скорость наблюдаемого растворения ртути, равная разности скоростей (2) и (3) реакций, скоростью реакции восстановления кислорода в перекись при потенциале ртутного электрода.

Наряду с вышеописанным электрохимическим механизмом окисления ртути молекулярным кислородом в растворе электролита можно было бы представить себе чисто химический механизм: молекулярный кислород реагирует со ртутью на ее поверхности с образованием окиси или перекиси ртути с последующим растворением последней в кислоте.

Траубе [8] дает несколько иную схему окисления:



Как в первом, так и втором случае скорость реакции не должна зависеть от потенциала электрода.

Экспериментальная часть

Опыты проводились в приборе, изображенном на рис. 1. Прибор состоял из основной ячейки *B*, в которой проводились измерения как поляризационных кривых, так и скорости саморастворения ртути, и резервуара ртути *A*. Ртутный резервуар *A* на дне своем имел небольшой внутренний впай, погруженный своим отверстием в ртуть. Аналогичное устройство имелось и на дне ячейки *B*. Это устройство предохраняло от внесения в ячейку загрязнений, находящихся на поверхности ртути. Ртутный электрод *E*, находящийся на дне сосуда *B*, поляризовался относительно вспомогательного электрода *E*₁, а потенциал электрода измерялся относительно электрода *E*₂. Поверхность электрода *E* равнялась 7,1 см².

Ртуть, налитая на дно ячейки *B*, из резервуара *A* заливалась раствором 2 *N* H₂SO₄ от 15 до 20 см³. Сифоны наполнялись раствором предварительно. После того как ячейка *B* была залита ртутью и раствором, через раствор в течение 18—20 час. продувался водород из электролизера, предварительно очищенный прохождением через палладиевый катализатор и раствор плюмбита натрия и высушенный над хлористым кальцием. Ртутный электрод при этом катодно поляризовался током 1,4—2,1 · 10⁻⁵ А/см². После этого ртуть на дне ячейки *B* менялась путем вывода прежней отсасыванием через трубку *B* и заливки новой из резервуара *A*. Вновь налитая ртуть катодно поляризовалась в течение 2 час. в атмосфере водорода при прежней плотности тока. После этого продувание водорода через раствор прекращалось, и раствор насыщался кислородом, полученным электролитически и очищенным пропуском через раствор перманганата калия и высушенным над хлористым кальцием. Ртуть при этом продолжала катодно поляризоваться при прежней плотности тока. Спустя 20 мин. снималась кривая зависимости потенциала ртутного электрода от плотности наложенного тока. Во время снятия кривой кислород непрерывно продувался через раствор. Было установлено, что после очистки раствора и электрода вышеописанным методом потенциал электрода устойчив и удерживается без изменения длительное время при плотности тока, 1,4 · 10⁻⁵ А/см². Если электрод оставить под большей плотностью тока, то потенциал электрода будет сдвигаться в отрицательную сторону тем быстрее, чем выше плотность тока, так как наступает концентрационная поляризация по кислороду. Выдерживание электрода при плотностях тока ниже 1,4 · 10⁻⁵ А/см² ведет к сдвигу потенциала в положительную сторону и тем сильнее, чем ниже плотность тока, что связано, вероятно, с накоплением ионов ртути в растворе. Учитывая выше сказанное, снятие поляризационных кривых проводилось следующим образом: измерялся потенциал ртути при *i* = 1,4 · 10⁻⁵ А/см², затем при какой-либо другой плот-

ности тока, после этого опять при $i = 1,4 \cdot 10^{-5}$ А/см². Если потенциал оказывался прежним, то вновь быстро измерялся потенциал при выбранной плотности тока. Когда значения потенциала при ряде последующих измерений при одной и той же плотности тока оказывались совпадающими, то мы переходили к следующей плотности тока. Плотность тока менялась от $7,05 \cdot 10^{-6}$ до $2,82 \cdot 10^{-5}$ А/см². Увеличить диапазон изменения плотностей тока не удавалось, так как при больших плотностях тока в резкой форме наблюдалась концентрационная поляризация по кислороду, а при более низких плотностях тока — растворение ртути. Было обнаружено, что прекращение прохождения пузырьков кислорода через раствор в течение 2—3 сек. ведет к смещению потенциала электрода в отрицательную сторону.

Если не производить катодного выполяризовывания раствора в атмосфере водорода, а сразу снимать поляризационную кривую, то вся кривая оказывается на 18 мВ сдвинутой в сторону отрицательных потенциалов, т. е. скорость восстановления кислорода убывает. При этом наклон кривой оказывается несколько меньше. Обновление поверхности ртутного электрода также приводит к сдвигу кривой в сторону отрицательных потенциалов.

При соблюдении всех вышеописанных методов очистки раствора и подготовки электрода данные измерений довольно хорошо воспроизводятся.

В опытах по определению скорости саморастворения ртути подготовка раствора и электрода также проводилась вышеописанным методом. После насыщения раствора кислородом при одновременной катодной поляризации электрода током $1,4 \cdot 10^{-5}$ А/см² для предотвращения растворения ртути поляризация электрода прекращалась, при этом засекалось время и измерялся потенциал. Опыт обычно продолжался 6—8 час. В первый период течения опыта потенциал электрода измерялся через каждые 15—30 мин., а затем значительно реже, приблизительно через 60 мин., так как потенциал электрода со временем изменялся все меньше и меньше.

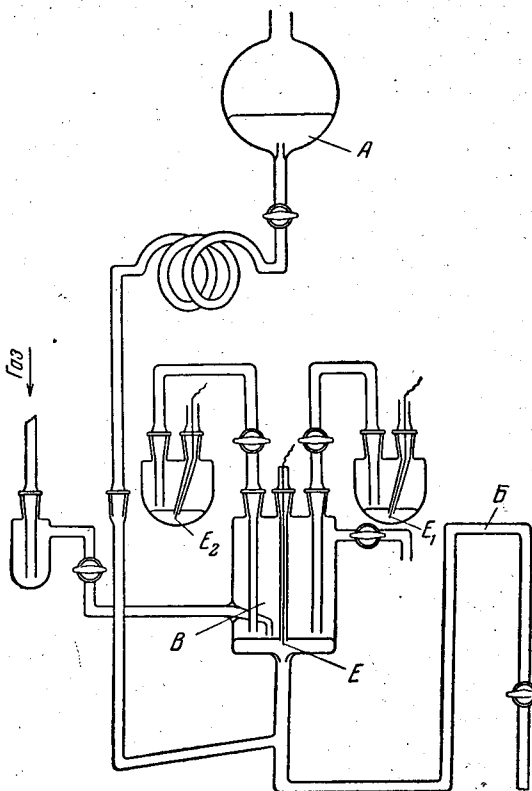


Рис. 1

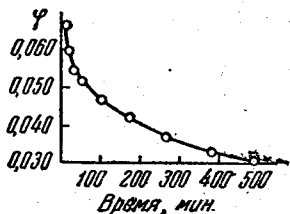


Рис. 2. Изменение потенциала ртути со временем в исходном растворе $2\text{NH}_4\text{SO}_4$

Из полученных данных строилась кривая зависимости потенциала растворяющегося ртутного электрода от времени (рис. 2). После окончания опыта раствор отделялся от ртути и подвергался полярографическому анализу. Время окончания опыта точно фиксировалось. Прекращение

прохождения кислорода через раствор, особенно в первый период течения опыта, влекло за собой сдвиг потенциала в положительную сторону, что связано с накоплением ионов ртути, перешедших в раствор, у поверхности электрода из-за медленности диффузии в объем раствора. Перемешивание раствора пузырьками кислорода вновь сдвигало потенциал электрода в отрицательную сторону. Подготовка раствора и электрода к опыту вышеописанным способом позволяла нам иметь одни и те же условия в опытах по определению скорости восстановления кислорода в зависимости от потенциала и в опытах по скорости саморастворения ртути. Однако отсюда не следует, что такая методика является оптимальной для определения скорости восстановления кислорода.

Для измерения скорости саморастворения ртути при более положительных потенциалах мы предварительно вводили в раствор некоторое заранее рассчитанное количество ионов одновалентной ртути путем анодного растворения. Заметного накопления ионов Hg_2^{++} за счет саморастворения за время анодной поляризации не происходило, так как потенциал электрода с первого же момента поляризации сдвигался в положительную сторону, и саморастворение за такой короткий интервал времени можно было не учитывать. В таких растворах потенциал ртути был на 50—60 mV положительнее, чем в исходном чистом растворе 2 N H_2SO_4 , скорость саморастворения значительно ниже, и изменение потенциала электрода происходит значительно медленнее. Поэтому потенциал электрода измерялся через 4—5 и большее число часов, а сам опыт длился 2—3 суток. Опыт показал, что ионы ртути в сифоны практически не попадали.

Для приготовления растворов использовались дважды перегнанная вода и дважды перегнанная серная кислота. Ртуть тщательно очищалась пропусканием через колонку с подкисленным раствором азотной кислоты и дистиллированную воду. Электродом сравнения всегда служила ртуть в 2 N H_2SO_4 насыщенной Hg_2SO_4 .

Прибор помещался в водяной термостат с температурой 27,5°—28° С. Концентрация ионов ртути, появившихся в растворе в результате реакции саморастворения ртути, определялась нами полярографически. Площадку предельного тока восстановления перекиси водорода нам не всегда удавалось получить, так как наличие в растворе малейших загрязнений, вносимых пропускаемым газом, способствовало началу восстановления водорода; таким образом на предельный ток восстановления перекиси водорода накладывалось начало волны восстановления водорода.

Так как коэффициент диффузии ионов ртути в растворе 2 N H_2SO_4 неизвестен, то мы предварительно готовили путем анодного растворения раствор известной концентрации ионов ртути и снимали его полярограмму. Полярографическая кривая, снятая в таком растворе, изображена на рис. 3 (кривая 1). По концентрации ионов ртути в растворе и предельному току восстановления ионов ртути, вычислялся коэффициент в формуле Ильковича, связывающий предельный ток и концентрацию восстанавливаемого вещества. За значение предельного тока брался ток при наложенном напряжении на капельный ртутный электрод, равном 0,4 V.

Вычисление концентрации перекиси водорода, образующейся в результате растворения ртути, по полярограмме приводит к большой относительной ошибке из-за отсутствия четкой площадки предельного тока восстановления перекиси водорода. Поэтому мы с целью доказательства эквивалентного образования в результате реакции ионов ртути и перекиси водорода готовили синтетические растворы с эквивалентным содержанием ионов ртути и перекиси водорода и снимали полярограммы. На рис. 3 приведена полярограмма в $1,35 \cdot 10^{-4}$ M растворе Hg_2SO_4 в 2 N H_2SO_4 (кривая 1), $1,35 \cdot 10^{-4}$ M растворе перекиси водорода (кривая 2) и в растворе, содержащем $1,35 \cdot 10^{-4}$ M Hg_2SO_4 и $1,35 \cdot 10^{-4}$ M H_2O_2 (кривая 3), кружками изображена полярограмма раствора после опыта (кривая 4). Опыты по саморастворению ртути в данном случае велись без предварительной под-

готовки раствора и электрода, так как нам было важно установить только соотношение между предельным током восстановления Hg_2^{++} и H_2O_2 . Проводя опыты таким образом, мы избегали накопления в растворе H_2O_2 , связанного с катодной поляризацией электрода в атмосфере кислорода. Совпадение полярограмм, снятых в растворах после опыта и синтетически приготовленных, вполне удовлетворительное и может служить доказательством образования H_2O_2 в результате реакции в количестве, эквивалентном количеству ионов ртути, перешедших в раствор. Небольшой максимум в области электрокапиллярного нуля, выступающий на кривых 1 и 2,

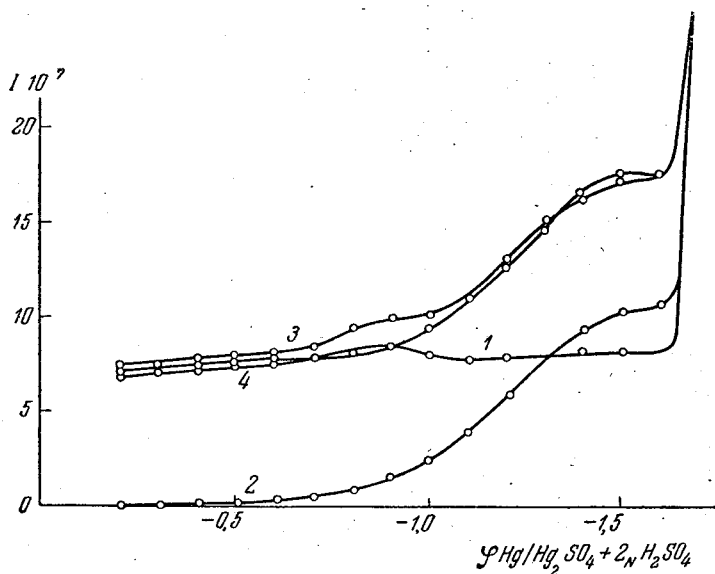


Рис. 3. Полярограммы растворов: 1— $1,35 \cdot 10^{-4} \text{ M Hg}_2\text{SO}_4 + 2\text{N H}_2\text{SO}_4$; 2 — $1,35 \cdot 10^{-4} \text{ M H}_2\text{O}_2 + 2\text{N H}_2\text{SO}_4$; 3— $1,35 \cdot 10^{-4} \text{ M Hg}_2\text{SO}_4 + 1,35 \cdot 10^{-4} \text{ M H}_2\text{O}_2 + 2\text{N H}_2\text{SO}_4$; 4 — раствора, в котором происходило саморастворение ртути

является максимумом второго рода, связанным с вытекательным движением ртути в капле. Отсутствие максимума на кривой 4 объясняется тем, что в раствор, в котором проводились опыты по саморастворению ртути, пропускаемым длительное время газом невольно вносятся загрязнения, которые в незначительном количестве подавляют максимумы II рода. Специальным опытом было показано, что перекись водорода не реагирует с ионами одновалентной ртути. Для этого готовились два раствора, один из которых содержал ионы ртути известной концентрации, а другой — эквивалентную концентрацию перекиси водорода. После этого равные объемы растворов смешивались. Снятая полярограмма показала, что концентрация одновалентных ионов ртути в растворе стала ровно в два раза ниже, как и следовало ожидать, из-за разбавления. В случае окисления одновалентных ионов в двувалентные предельный ток при смешении остался бы неизменным.

Для проверки того, разлагается ли часть перекиси водорода в результате стояния раствора, мы снимали полярограмму непосредственно после приготовления раствора с эквивалентным содержанием Hg_2^{++} и H_2O_2 и спустя двое суток; заметного изменения концентрации H_2O_2 в растворе не было обнаружено. Во всех случаях полярографического анализа учитывался ток заряжения.

Результаты измерения зависимости потенциала покоящегося ртут-

ного электрода от плотности наложенного тока для реакции восстановления кислорода приведены в табл. 1 и на рис. 4.

Таблица 1

i А/см ²	φ
$7,05 \cdot 10^{-6}$	-0,159
$1,05 \cdot 10^{-5}$	-0,183
$1,41 \cdot 10^{-5}$	-0,201
$2,11 \cdot 10^{-5}$	-0,226
$2,82 \cdot 10^{-5}$	-0,245

Из приведенных данных следует, что для реакции восстановления кислорода существует линейная зависимость между потенциалом электрода и логарифмом плотности наложенного тока. Угол наклона прямой оказался равным 0,142.

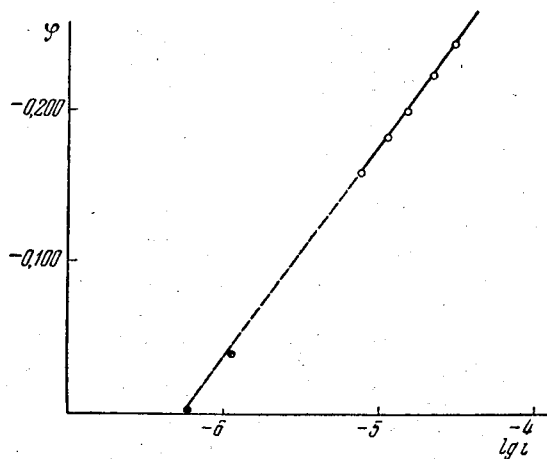


Рис. 4. Поляризационная кривая восстановления O_2 в $2N H_2SO_4$; сплошными кружками обозначены логарифмы, определенной на опыте плотности тока саморастворения ртути

Определив полярографически концентрацию ионов ртути в растворе после проведения опыта по саморастворению ртути, мы, зная объем раствора, которым был залит ртутный электрод, поверхность электрода и время течения опыта, вычисляли среднюю скорость растворения ртути \bar{i}_{Hg} и сравнивали ее со средней скоростью восстановления кислорода \bar{i}_{O_2} на растворявшемся ртутном электроде. Для вычисления последней величины кривая зависимости потенциала растворяющегося ртутного электрода от времени (рис. 2) делилась на n участков по времени таким образом, что в течение каждого отрезка времени изменение потенциала не превышало 3—4 mV. На кривой зависимости потенциала от логарифма плотности тока (рис. 4) находилась скорость восстановления кислорода $i_{O_2}^k$, соответствующая среднему потенциалу электрода φ_k за данный k -й промежуток времени t_k , а затем и общее количество восстановившегося кислорода $i_{O_2}^k t_k$ за это время на 1 см² поверхности электрода. Суммированием количеств восстановившегося кислорода за все n промежутков времени было найдено общее количество восстановившегося

$$\text{кислорода } \sum_{k=1}^{k=n} i_{O_2}^k t_k.$$

Делением этой величины на время течения опыта мы получили среднюю скорость восстановления кислорода \bar{i}_{O_2} . Результаты измерений и расчета по скорости саморастворения ртути приведены в табл. 2.

Таблица 2

Интервалы изменения потенциала электрода за время опыта	$\bar{i}_{O_2} \cdot 10^7$, кул./см ² сек.	$\bar{i}_{Hg} \cdot 10^7$, кул./см ² сек.	$\frac{\bar{i}_{Hg}}{\bar{i}_{O_2}}$
0,064—0,037	11,7 · 10 ⁻⁷	11,1	0,95
0,060—0,030	9,6	10,7	1,11
0,067—0,031	10,0	12,0	1,20
0,053—0,030	9,5	10,2	1,07
0,063—0,033	11,7	11,7	1,00
Среднее . . .	10,5	11,2	1,07
0,007—0,001	5,5	4,9	0,89
0,011—0,004	5,9	6,9	1,16
Среднее . . .	5,7	5,9	1,03

Из таблицы следует, что средние значения скорости саморастворения ртути и восстановления кислорода на растворяющемся ртутном электроде весьма близки и зависят от потенциала электрода; при этом как первая, так и вторая величины по мере сдвига потенциала в положительную сторону убывают.

Полученные результаты по скорости саморастворения ртути графически удобно изобразить следующим образом: на кривой зависимости потенциала от логарифма плотности тока для восстановления кислорода по среднему значению скорости восстановления кислорода на растворяющемся ртутном электроде, вычисленному вышеописанным способом, можно найти средний потенциал ртути за время ее растворения, а затем отнести логарифм среднего значения определенной на опыте скорости саморастворения ртути с 1 см² поверхности \bar{i}_{Hg} к этому потенциалу. Такие точки изображены на рис. 4 сплошными кружками и практически попадают на продолжение поляризационной кривой.

Таким образом было показано, что на основании кинетических закономерностей, установленных для реакции электровосстановления кислорода поляризационными измерениями на ртутном электроде в условиях, когда эта реакция является единственной, можно определить скорость растворения ртути и образования перекиси водорода при потенциале саморастворения ртути. Если бы мы задали определенный режим размешивания, то и значение потенциала саморастворения могло бы быть вычислено из уравнения реакции (4) и нормального потенциала электрода.

Действительно, из сформулированных выше положений следуют два соотношения:

$$i_{O_2} = k_1 [O_2] e^{-\frac{\alpha \varphi F}{RT}} \quad (5)$$

$$\varphi = (\varphi_0)_{Hg_2^{++}}^* + \frac{RT}{2F} \ln \frac{i_{Hg_2^{++}}}{(i_d)_{Hg_2^{++}}} \quad (6)$$

* Величину $\varphi_0_{Hg_2^{++}}$ при этом нужно относить к суммарному содержанию граммов ртути в литре раствора независимо от того, в каком виде ртуть находится в растворе.

где $[O_2]$ — концентрация кислорода в растворе, $i_{Hg_2^{++}}$ — наблюдаемый ток растворения ртути, равный разности между скоростью образования ионов ртути и их разрядом, $(i_d)_{Hg_2^{++}}$ — ток диффузии ртути при условии, что концентрация ртути в растворе равняется нулю, а концентрация у поверхности электрода — единице. Величина $(i_d)_{Hg_2^{++}}$ зависит, очевидно, от режима размешивания. Из уравнений (5) и (6) получается для стационарного значения потенциала саморастворения φ_s , при котором $i_{O_2} = i_{Hg_2^{++}}$

$$\varphi_s = \varphi_0 + \frac{RT}{F(2 + \alpha)} \ln \frac{k_1 [O_2]}{(i_d)_{Hg_2^{++}}}, \quad (7)$$

где

$$k_1 = k_1 e^{-\frac{\alpha \varphi_0 F}{RT}}.$$

Уравнение (7) определяет зависимость потенциала φ_s от концентрации кислорода $[O_2]$, величины $(i_d)_{Hg_2^{++}}$, т. е. иначе говоря, режима размешивания и φ_0 . Последняя величина, в свою очередь, зависит от комплексообразования в растворе и при увеличении прочности образующихся комплексов сдвигается к отрицательным значениям. Из уравнения (7) следует, что потенциал φ_s смещается в положительную сторону при увеличении $[O_2]$ и в отрицательную при увеличении интенсивности размешивания (увеличение $(i_d)_{Hg_2^{++}}$) и прочности образующихся в растворе комплексов. Заметим, что уравнение (5), а следовательно, и (7) правильны только при отсутствии концентрационной поляризации по кислороду. Нетрудно показать, что в том случае, когда скорость реакции определяется скоростью диффузии кислорода, вместо уравнения (7) имеет место соотношение

$$\varphi_s = \varphi_0 + \frac{RT}{2F} \ln [O_2] + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(i_d)_{O_2}}{(i_d)_{Hg_2^{++}}},$$

где $(i_d)_{O_2}$ — предельный ток диффузии кислорода.

Выражаю искреннюю благодарность акад. А. Н. Фрумкину за ценные указания и советы при выполнении настоящей работы.

Выводы

Показано, что растворение ртути в $2 N H_2SO_4$ в атмосфере кислорода сопровождается образованием эквивалентного количества перекиси водорода. Скорость растворения ртути зависит от потенциала электрода и может быть определена на основании кинетических закономерностей, установленных для реакции электровосстановления кислорода поляризационными измерениями на ртутном электроде в условиях, когда эта реакция является единственной. Таким образом растворение ртути в $2 N H_2SO_4$ в атмосфере кислорода протекает по электрохимическому механизму.

Академия Наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
21.III.1950

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Фрумкин, Труды 2-й конференции по коррозии металлов, АН СССР, 1940, стр. 5; Я. М. Колотыркин и А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 15, 346, 1941.
2. З. А. Иофа и З. Б. Печковская, ДАН СССР, 59, 265, 1948; З. А. Иофа и О. Л. Капцан, Труды 2-й Всесоюзной конференции по электрохимии, Киев, 1949, стр. 124.
3. Schönbain, Journ. prakt. Chem., 71, 285; 78, 63; 79, 65.

4. J. M. Kolthoff a. C. S. Miller, Journ. Amer. Chem. Soc., 62, 2171, 1940.
5. Н. Д. Томашов, Коррозия металлов с кислородной деполляризацией, Изд. АН СССР, М.—Л., 1947.
6. А. И. Красильщиков, Журн. физ. химии, 18, 537, 1944; 20, 1187, 1946; 21, 849, 1947; Сборн. работ по физ. химии, 403, 1947; А. И. Красильщиков и В. А. Андреева, Журн. физ. химии, 20, 1199, 1946. И. Д. Нефедова и А. И. Красильщиков, Журн. физ. химии, 21, 855, 1947.
7. З. А. Иофа, Я. Б. Шимшелевич и Е. П. Андреева, Журн. физ. химии, 7, 828, 1949.
8. Traube, Ber. Deutsch. chem. Gesellsch., 26, 1474, 1893; 18, 1894, 1885.