

СТАЦИОНАРНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ И КИНЕТИКА САМОРАСТВОРЕНИЯ АМАЛЬГАМ В ПРИСУТСТВИИ КИСЛОРОДА

И. А. Багоцкая

Ранее было показано [1], что растворение ртути в $2\text{N H}_2\text{SO}_4$ в атмосфере кислорода происходит по электрохимическому механизму. Скорость растворения ртути определяется кинетикой восстановления кислорода в перекись водорода. Последняя зависит от потенциала ртутного электрода, определяющегося концентрацией ионов ртути в растворе. Таким образом, скорость растворения ртути могла быть определена на основании кинетических закономерностей, установленных для реакции электровосстановления кислорода поляризационными измерениями на ртутном электроде в условиях, когда эта реакция является единственной.

Было показано, что стационарный потенциал ртути и скорость саморастворения ее зависят от концентрации кислорода в растворе. По мере уменьшения концентрации кислорода в растворе стационарный потенциал сдвигается в отрицательную сторону, скорость растворения ртути при этом соответственно уменьшается.

В настоящей работе изучалась зависимость стационарного потенциала и скорости саморастворения амальгам в $2\text{N H}_2\text{SO}_4$ в атмосфере кислорода от концентрации амальгамы и концентрации кислорода в растворе. Растворение исследованных амальгам олова и таллия происходит при потенциалах, соответствующих восстановлению O_2 в H_2O_2 и частично в H_2O .

Согласно теории концентрационной поляризации между потенциалом электрода φ и силой тока восстановления кислорода I_{O_2} существует соотношение:

$$\varphi = \varphi_{1/2}^{\text{O}_2} + \frac{RT}{\alpha_{\text{O}_2} F} \ln \left[\frac{(I_d)_{\text{O}_2}}{I_{\text{O}_2}} - 1 \right], \quad (1)$$

где $\varphi_{1/2}^{\text{O}_2}$ — потенциал полуволны кислорода, не искаженный растворением металла, $(I_d)_{\text{O}_2}$ — предельный ток по кислороду.

Аналогично для реакции растворения металла амальгамы можно написать

$$\varphi = \varphi_{1/2}^{\text{Me}} - \frac{RT}{\alpha_{\text{Me}} F} \ln \left[\frac{(I_d)_{\text{Me}}}{I_{\text{Me}}} - 1 \right], \quad (2)$$

где $\varphi_{1/2}^{\text{Me}}$ — потенциал полуволны растворения металла, не искаженный восстановлением кислорода, и $(I_d)_{\text{Me}}$ — предельный ток по растворяющемуся металлу. Коэффициент α равен валентности реагирующего на электроде вещества в случае обратимого процесса и принимает меньшие значения в случае его необратимости.

В случае капельного электрода уравнения эти выводятся в предположении об обратимости электрохимической реакции, однако с известным приближением могут быть применены и к необратимым процессам [2].

Мы предполагаем, что растворение амальгамы происходит по электрохимическому механизму и при стационарном потенциале φ_s $|I_{\text{O}_2}| = |I_{\text{Me}}|$. Объединяя уравнения (1) и (2), получим

$$\varphi_s = \varphi_{1/2}^{\text{O}_2} + \frac{RT}{\alpha_{\text{O}_2} F} \ln \left[\frac{(I_d)_{\text{O}_2}}{I_s} - 1 \right] = \varphi_{1/2}^{\text{Me}} - \frac{RT}{\alpha_{\text{Me}} F} \ln \left[\frac{(I_d)_{\text{Me}}}{I_s} - 1 \right]. \quad (3)$$

Уравнение (3) выражает зависимость стационарного потенциала и скорости саморастворения амальгамы от кинетики восстановления кислорода и растворения металла, а также концентрации кислорода в растворе и металла в амальгаме.

Измерения проводились на амальгамном капельном электроде, позволяющем учитывать концентрационную поляризацию как по кислороду, так и по металлу, содержащемуся в амальгаме.

Амальгамы готовились в стеклянном резервуаре *A*, изображенном на рис. 1. В чистый сухой сосуд через отверстие *a* вводился кусочек металла, из которого приготавлилась амальгама. После этого через резервуар продувался электролитический водород. Спустя 2—3 часа нижняя часть резервуара

отверстием шлифа *b* погружалась в чистую ртуть. Резервуар отключался от водородной установки и присоединялся к водоструйному насосу через отверстие *b*, и в резервуар втягивалось нужное количество ртути. В резервуаре все время сохранялась атмосфера водорода. Так как при заполнении резервуара ртутью в резервуар невольно попадало небольшое количество воздуха, то через него вновь в течение 1—2 час. продувался водород. Резервуар с амальгамой неоднократно встряхивался для получения однородного раствора. Из-за легкой окисляемости амальгам, заполнение резервуара капельного электрода *B* амальгамой производилось в атмосфере водорода. Для этого капилляр и трубка, соединяющая его с резервуаром, заполнялись чистой ртутью. Через прибор продувался водород. Для избежания образования воздушных мешков левая трубочка манометра установки заполнялась ртутью. Для этого при помощи трехходового крана *K* резервуар со ртутью *B* соединялся с манометром, остальная часть установки отключалась. Опусканием груши ртуть в левой трубке манометра доводилась до отверстия трехходового крана. После этого манометр трехходовым краном отключался от установки, резервуары *B* и *В* соединялись, и через них продувался водород, движение которого на рис. 1 обозначено стрелками. Спустя 7—8 час. прибор заполнялся водородом. Ртуть в это время вытекала из прибора через капилляр, и, когда она оставалась в количестве, едва покрывающем отверстие капилляра, резервуар *B* заполнялся амальгамой. Для этого резервуар *A* с приготовленной амальгамой вставлялся в шлиф *b* резервуара *B*. Резервуар *A* соединялся с водородной установкой и амальгама переливалась. При этом ртуть, а затем и амальгама продолжали вытекать из капилляра. Для удаления воздуха, попавшего в прибор в небольшом количестве при переливании амальгамы, через установку вновь выше описанным способом продувался водород в течение 1—2 час.

При заполнении резервуара *B* амальгамой другой концентрации или другого металла обычно выжидали, пока из него не вытечет почти вся амальгама, находящаяся в нем, и затем вышеописанным способом заливали новую. Обычно вначале проводились измерения с более разбавленными амальгамами, чтобы остатками амальгамы в резервуаре существенно не менять концентрацию новой порции.

Несмотря на смазывание кранов и шлифов резервуаров *A* и *B* и поддержание в них атмосферы водорода, при стоянии амальгама, особенно олова, покрывалась окисной пленкой, и концентрация ее со временем менялась. Поэтому точно определить концентрацию амальгамы по весу ртути и металла нельзя; последние оценивались по величине предельного анодного тока. Амальгамы готовились из спектрально чистого олова и таллия и ртути, очищенной пропусканием через разбавленный раствор азотнокислой закиси ртути и дистиллированную воду.

Благодаря легкой окисляемости амальгам капилляр капельного электрода быстро засоряется и выходит из строя. Поэтому удобно работать с достаточно широким капилляром. Для избежания появления полярографических максимумов второго рода капилляр должен быть длинным.

Перед началом опыта конец капилляра промывался слегка разбавленной азотной кислотой, дистиллированной водой, крепкой серной кислотой и дважды перегнанной водой. После окончания опыта сухой капилляр погружался в ртуть или амальгаму. После этого поворотом крана 1 вытекание ртути из капилляра прекращалось. Перед проведением опыта кран 1 открывался и лишь после того, как амальгама начинала вытекать, кончик капилляра вынимался из ртути.

Период капания в наших опытах колебался от 4 до 5 сек. Ток, текущий через капельный электрод, измерялся сильно демпфированным гальванометром. Измеряемый на опыте ток не пересчитывался на период капания, соответствующий максимуму электрокапиллярной кривой. Не вводилась также поправка, учитывающая изменение количества амальгамы, вытекающей в единицу времени при разных потенциалах.

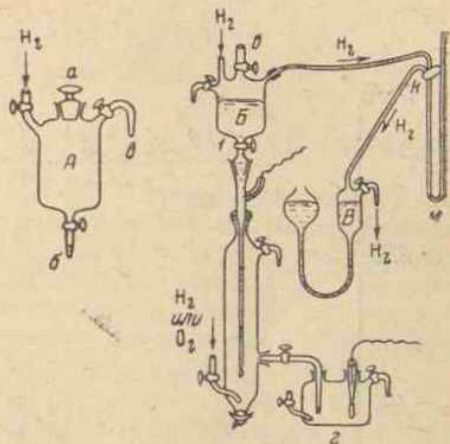


Рис. 1. Амальгамный капельный электрод

Потенциал капельного электрода определялся по наложенному напряжению. Вторым электродом Г, относительно которого определялся потенциал, служил водородный электрод в том же растворе. Видимая поверхность платины водородного электрода равнялась 8 см^2 . Ранее [3] была доказана практическая неполяризуемость такого водородного электрода.

Для уменьшения падения потенциала в растворе между капельным и вспомогательным электродами, измерения велись при открытом кране сифона, соединяющего ячейку капельного электрода с ячейкой водородного электрода. В исследуемом растворе $2N \text{ H}_2\text{SO}_4$ сопротивление между капельным и вспомогательным электродами не превышало 400Ω , и в наиболее важной для нас области, где поляризационный ток резко меняется с потенциалом электрода, максимальное падение потенциала в растворе было не больше 6 мВ . Используемая для приготовления растворов серная кислота была дважды перегнана. Прибор был помещен в воздушный термостат с температурой 27° .

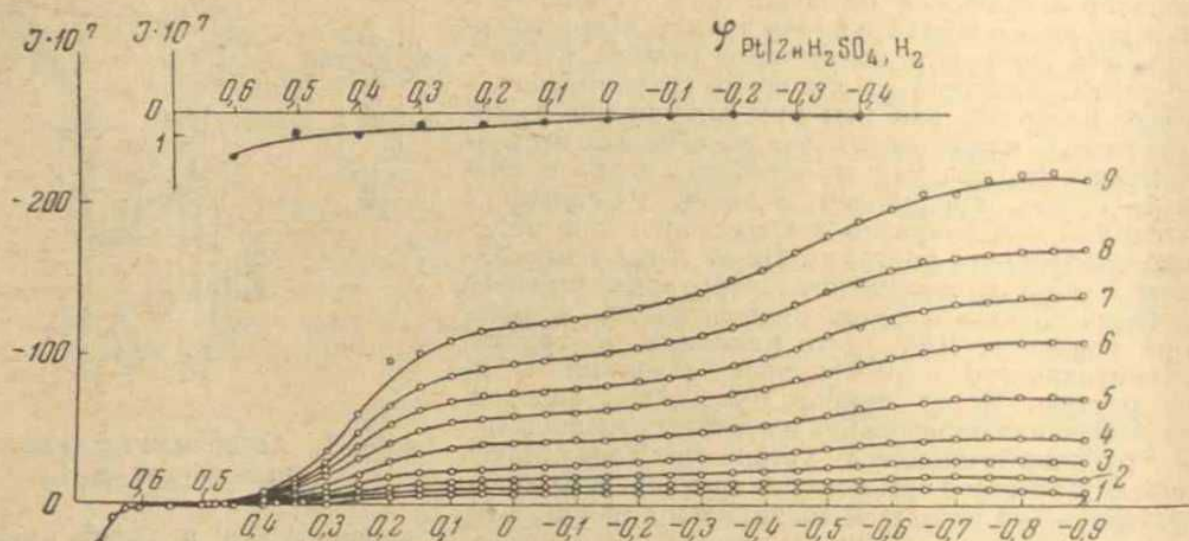


Рис. 2. $\circ$ — поляризационные кривые разбавленной амальгамы олова в $2N \text{ H}_2\text{SO}_4$, содержащей разные концентрации кислорода; $\bullet$ — поляризационная кривая анодного растворения разбавленной амальгамы олова в $2N \text{ H}_2\text{SO}_4$.

Исследуемый раствор насыщался электролитическим водородом, предварительно очищенным пропусканием через плюмбит натрия. Одновременно водородом насыщался раствор вспомогательного электрода. Спустя $40-60$ мин. продувание водорода через раствор прекращалось, и снималась кривая зависимости тока от напряжения. Измеряемый при этом ток при достаточно отрицательных потенциалах является током заряжения. При более положительных потенциалах начинается растворение металла амальгамы. Ток анодного растворения металла резко возрастает по мере сдвига потенциала в положительную сторону, пока не наступает концентрационная поляризация по растворяющемуся металлу, и на поляризационной кривой появляется площадка предельного тока. Поляризационные кривые анодного растворения амальгам олова и таллия проведены на рис. 2, 3, 4 и 5 через темные кружки. В случае крепких амальгам таллия на поляризационной кривой появляется максимум первого рода, для подавления которого в раствор добавлялась желатина в количестве $0,003\%$. Специальными опытами было определено минимальное количество желатины, необходимой для полного подавления максимума. На поляризационной кривой анодного растворения разбавленной амальгамы олова получаются две площадки. Площадка, лежащая при более отрицательных потенциалах, соответствует предельному току процесса $\text{Sn} \rightarrow \text{Sn}^{++}$; вторая соответствует переходу Sn в Sn^{+++} . Однако в случае крепких амальгам олова не удастся снять вторую часть поляризационной кривой из-за плохой растворимости солей четырехвалентного олова.

Поляризационную кривую крепкой амальгамы таллия приходится обрывать при потенциале $0,3 \text{ В}$, так как при более положительных по-

тенциалах нарушается нормальный режим вытекания амальгамы. Капельки амальгамы становятся очень мелкими, а период капания резко падает. При потенциале 0,6 В и положительнее наступает растворение ртути.

После снятия кривой анодного растворения амальгамы через раствор продувался электролитический кислород, пока концентрация последнего не достигала приблизительно нужной величины. О концентрации кислорода в растворе мы судили по предельному току восстановления O_2 в H_2O_2 или в H_2O . Поляризационная кривая в атмосфере O_2 снималась спустя 10–15 мин. после прекращения прохождения кислорода через раствор. За это время концентрация кислорода в объеме раствора успевала выравняться. Для создания в растворе более высокой концентрации кислорода, через раствор пропускалась новая порция кислорода.

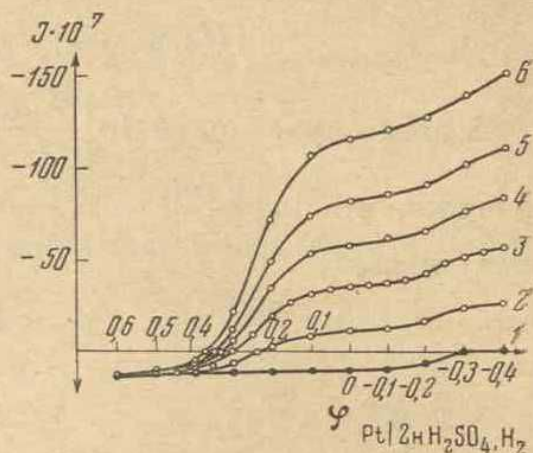


Рис. 3. ○ — поляризационные кривые разбавленной амальгамы таллия в 2N H_2SO_4 , содержащей разные концентрации кислорода; ● — поляризационная кривая анодного растворения разбавленной амальгамы таллия в 2N H_2SO_4

В случае концентрированных амальгам таллия измерения в одном и том же растворе не должны продолжаться долго, так как ионы таллия, накапливающиеся в растворе в результате растворения амальгамы, находящейся на дне ячейки, начинают восстанавливаться на капельном электроде при более отрицательных потенциалах и иска-

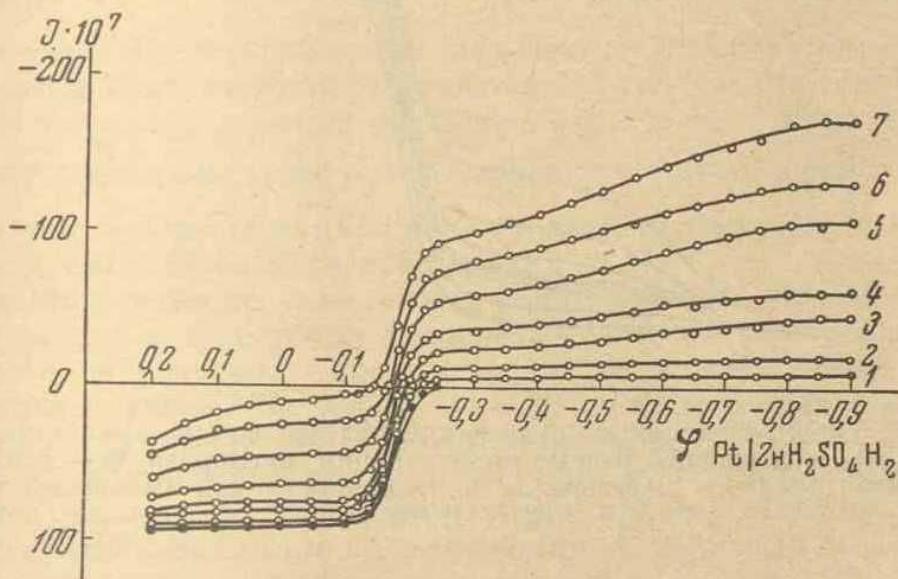


Рис. 4. ○ — поляризационные кривые концентрированной амальгамы олова в 2N H_2SO_4 содержащей разные концентрации кислорода; ● — поляризационная кривая анодного растворения концентрированной амальгамы олова в 2N H_2SO_4

жать тем самым измеряемый ток. Длительное соприкосновение амальгамы олова с раствором не мешает опыту, так как ионы олова в растворе, содержащем SO_4^{2-} , не восстанавливаются [4]. Через ячейку водородного электрода периодически продувался водород.

Обычно в конце каждой серии измерений с одной концентрацией амальгамы мы вновь снимали поляризационную кривую анодного растворения и контролировали тем самым постоянство концентрации амальгамы.

Результаты измерений и их обсуждение

Уравнение (3) в общем виде может быть решено графически. Выводы из него, однако, значительно упрощаются в двух предельных случаях.

I. Концентрация металла в амальгаме мала по сравнению с концентрацией кислорода в растворе; следовательно,

$$|(I_d)_{\text{Me}}| \ll |(I_d)_{\text{O}_2}| \quad \text{и} \quad |I_s| \ll |(I_d)_{\text{O}_2}|.$$

В этом случае член $\ln \left[\frac{(I_d)_{\text{O}_2}}{I_s} - 1 \right]$ в уравнении (3) очень велик, а это означает, что $\ln \left[\frac{(I_d)_{\text{Me}}}{I_s} - 1 \right]$ — большая отрицательная величина, и следовательно,

$$\frac{(I_d)_{\text{Me}}}{I_s} \rightarrow 1. \quad (4)$$

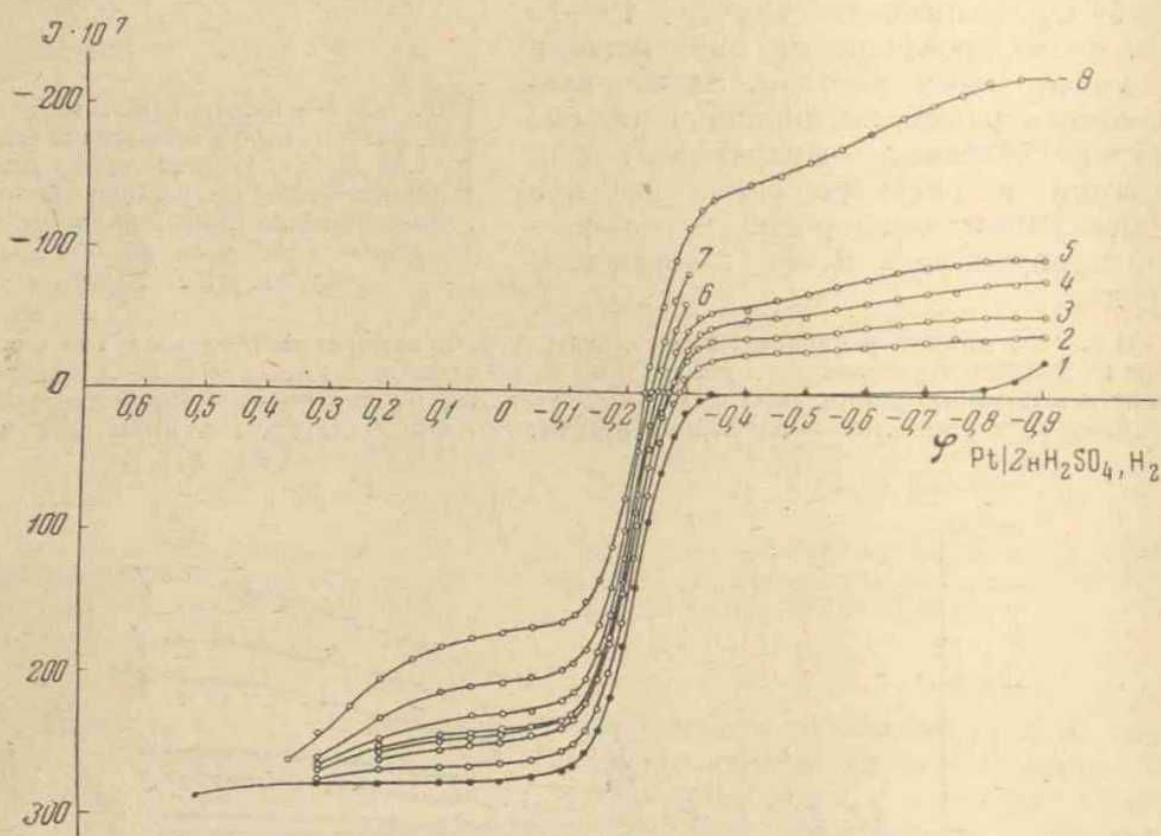


Рис. 5. $\circ$ — поляризационные кривые концентрированной амальгамы таллия в $2N \text{ H}_2\text{SO}_4$, содержащей разные концентрации кислорода; $\bullet$ — поляризационная кривая анодного растворения концентрированной амальгамы таллия в $2N \text{ H}_2\text{SO}_4$.

Применительно к рассматриваемому случаю уравнение (3) может быть преобразовано следующим образом:

$$\varphi_s = \varphi_{1/2}^{\text{O}_2} + \frac{RT}{\alpha_{\text{O}_2} F} \ln [(I_d)_{\text{O}_2}] - \frac{RT}{\alpha_{\text{O}_2} F} \ln I_s. \quad (5)$$

Из уравнения (5) следует, что с увеличением концентрации кислорода в растворе в 10 раз стационарный потенциал амальгамы должен сдвинуться на $b = \frac{RT}{\alpha_{\text{O}_2} F} \ln 10 \text{ V}$ в положительную сторону. При этом валентность растворяющегося металла не играет роли.

Величина b была определена нами ранее из поляризационных кривых восстановления кислорода в перекись водорода на капельном ртутном электроде в $2N \text{ H}_2\text{SO}_4$ и оказалась равной $0,132 \text{ V}$.

Смещение стационарного потенциала в положительную сторону должно было бы приводить к увеличению I_s , однако возрастание последнего, как следует из уравнения (4), ограничено предельным током растворяющегося металла.

2. Концентрация кислорода в растворе мала по сравнению с концентрацией металла в амальгаме; следовательно,

$$|(I_d)_{O_2}| \ll |(I_d)_{Me}| \quad \text{и} \quad |I_s| \ll |(I_d)_{Me}|.$$

В этом случае член $\ln \left[\frac{(I_d)_{Me}}{I_s} - 1 \right]$ в уравнении (3) оказывается большой положительной величиной, а это означает, что $\ln \left[\frac{(I_d)_{O_2}}{I_s} - 1 \right]$ — большая отрицательная величина и, следовательно,

$$\frac{(I_d)_{O_2}}{I_s} \rightarrow 1.$$

Уравнение (3) может быть преобразовано следующим образом:

$$\varphi_s = \varphi_{1/2}^{Me} - \frac{RT}{\alpha_{Me}F} \ln (I_d)_{Me} + \frac{RT}{\alpha_{Me}F} \ln I_s. \quad (6)$$

Как упоминалось выше, в пределе $|I_s| = |(I_d)_{O_2}|$ и

$$\varphi_s = \varphi_{1/2}^{Me} - \frac{RT}{\alpha_{Me}F} \ln (I_d)_{Me} + \frac{RT}{\alpha_{Me}F} \ln (I_d)_{O_2}.$$

Уравнение (6) устанавливает связь между стационарным потенциалом амальгамы и концентрацией кислорода в растворе. Из него следует, что с увеличением концентрации кислорода в растворе в 10 раз стационарный потенциал амальгамы сдвигается в положительную сторону на $\frac{RT}{\alpha_{Me}F} \ln 10$ вольт, а ток саморастворения, равный предельному току восстановления кислорода, соответственно возрастает.

Нами была изучена зависимость стационарного потенциала амальгам олова и таллия и скорости их саморастворения от концентрации кислорода в растворе в условиях, приближающихся к двум вышеразобраным предельным случаям. На рис. 2 и 3 приведены результаты измерений, проведенных на разбавленных амальгамах олова и таллия. Через кружки проведены поляризационные кривые, снятые в растворах разной концентрации кислорода. Поляризационные кривые анодного растворения соответствующих амальгам при отсутствии кислорода проведены на тех же графиках через заштрихованные кружки. В верхней части рис. 2 отдельно приведена поляризационная кривая анодного растворения разбавленной амальгамы олова, так как в масштабе основного графика ее нельзя изобразить из-за слишком маленькой концентрации олова в амальгаме.

Ток I , измеренный в атмосфере кислорода, складывался из тока растворения металла амальгамы I_{Me} , тока восстановления кислорода I_{O_2} и тока заряжения I_ϵ :

$$I = I_{Me} + I_{O_2} + I_\epsilon,$$

при этом I_{O_2} мы считали отрицательным, а I_{Me} — положительным. Так как в условиях наших опытов ток заряжения был мал по сравнению с I_{Me} и I_{O_2} , то мы принимали, что

$$I = I_{Me} + I_{O_2}.$$

Как упоминалось выше, при стационарном потенциале φ_s , $I_{O_2} = -I_{Me}$ и точка пересечения поляризационной кривой, снятой в атмосфере кислорода, с осью абсцисс дает нам значение φ_s в соответствующем растворе. Ток I_{Me} на анодной поляризационной кривой, соответствующий φ_s , есть ток саморастворения амальгамы I_s .

Значения тока саморастворения амальгамы таллия и стационарного потенциала амальгам олова и таллия при различных концентрациях кислорода в растворе, характеризующихся величиной $(I_d)_{O_2}$, приведены на рис. 6, 7.

Как видно из приведенных данных, в первом случае, когда $|(I_d)_{Me}| \ll \ll |(I_d)_{O_2}|$, при возрастании концентрации кислорода в растворе в 10 раз

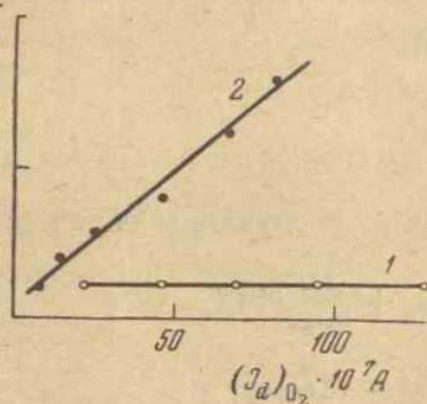


Рис. 6. Ток саморастворения амальгамы таллия I_s при различных концентрациях кислорода в растворе, характеризующихся величиной $(I_d)_{O_2}$: 1 — в условиях, когда $(I_d)_{Me} \ll (I_d)_{O_2}$; 2 — в условиях, когда $(I_d)_{Me} \gg (I_d)_{O_2}$.

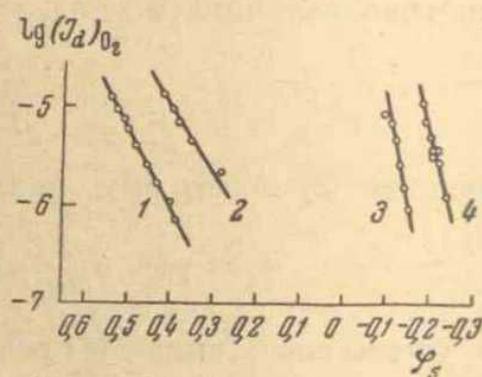


Рис. 7. Зависимость стационарного потенциала амальгамы φ_s от концентрации кислорода в растворе, характеризующейся величиной $(I_d)_{O_2}$: 1 — амальгамы олова и 2 — амальгамы таллия, в условиях, когда $(I_d)_{Me} \ll (I_p)_{O_2}$; 3 — амальгамы олова и 4 — амальгамы таллия, в условиях, когда $(I_d)_{Me} \gg (I_d)_{O_2}$.

стационарный потенциал амальгамы олова сдвигается на 0,125 V, а амальгамы таллия на 0,140 V в положительную сторону, в то время как определенное теоретически значение $b = 0,132$. При этом ток саморастворения остается постоянным.

В условиях, когда $|(I_d)_{O_2}| \ll |(I_d)_{Me}|$ при возрастании концентрации кислорода в 10 раз стационарный потенциал амальгамы олова сдвигается в положительную сторону на 0,040 V, а амальгамы таллия на 0,060 V. Теоретические значения соответственно равны 0,029 и 0,058 V, считая для олова $\alpha = 2$, так как при высокой концентрации олова в амальгаме стационарный потенциал последней находится в области потенциалов, соответствующей переходу $Sn \rightarrow Sn^{++}$, и $\alpha = 1$ для таллия. При этом мы принимали, что растворение металла амальгамы происходит обратимо, что является приближением в случае растворения амальгамы олова в 2N H_2SO_4 . Полученное совпадение теории с опытом можно считать удовлетворительным.

Сдвиг стационарного потенциала в положительную сторону с увеличением концентрации кислорода в растворе в рассматриваемом случае сопровождается возрастанием тока саморастворения амальгамы.

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

Выводы

Изучена зависимость стационарного потенциала и скорости саморастворения амальгамы олова и таллия от концентрации кислорода в раство-

ре. Показано, что в условиях, когда металла в амальгаме меньше, чем кислорода в растворе, стационарный потенциал амальгамы определяется кинетикой восстановления O_2 в H_2O_2 , а скорость саморастворения — скоростью диффузии металла в амальгаме к поверхности электрода, т. е. концентрацией амальгамы.

Если металла в амальгаме больше, чем кислорода в растворе, то стационарный потенциал определяется концентрацией ионов растворяющегося металла у поверхности электрода, и, следовательно, зависит от скорости диффузии их в глубь раствора, а скорость саморастворения амальгамы определяется скоростью диффузии растворенного кислорода к поверхности электрода.

Совпадение определенных на опыте электрохимических величин с вычисленными теоретически подтверждает электрохимический механизм растворения амальгам в атмосфере кислорода.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
9.IV.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Багодкая, Журн. физ. химии, 25, 459, 1951.
2. В. С. Багодкий, Журн. физ. химии, 22, 1466, 1948.
Н. Н. Мейман, Журн. физ. химии, 22, 1455, 1948.
3. И. А. Багодкая, Журн. физ. химии, 26, 659, 1952.
4. И. М. Кольтгоф и Д. Д. Лингейн, Поляррография, Госхимиздат, М—Л., 1948.