

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Я. ГОХШТЕЙН и академик А. Н. ФРУМКИН

**АВТОКОЛЕБАНИЯ ПРИ ВОССТАНОВЛЕНИИ АНИОНА $S_2O_8^{2-}$
НА РТУТИ**

В литературе описаны многочисленные случаи возникновения колебаний тока и потенциала в электрохимических системах с падающей поляризационной характеристикой. Обычно, однако, эти процессы осложнены пассивацией электрода или выделением твердой фазы. Представляло интерес изучить колебания в системах, свободных от осложнений такого рода.

Объектом исследования было избрано восстановление аниона персульфата на ртутном катоде. $S_2O_8^{2-}$ принадлежит к числу анионов, у которых в определенной области потенциалов наблюдается спад плотности тока при увеличении катодной поляризации (¹). В электрической цепи, включающей эту систему, авторами действительно были обнаружены самопроизвольные колебания тока и потенциала. Цепь состояла из стабилизированного источника напряжения (осциллографический полярограф ГЕОХИ либо батарея с реохордным мостом), ячейки с капельным ртутным катодом и электродом сравнения и последовательного сопротивления, вводимого в цепь. Исследования проводились как при постоянном напряжении на концах цепи, так и при напряжении, линейно изменяющемся во времени.

При исследовании процессов на осциллографическом полярографе целесообразно изменять потенциал электрода в таком направлении, чтобы ускорение реакции происходило в условиях избытка реагирующего вещества в приэлектродном слое. Поэтому при исследовании восстановления персульфата удобно исходить из области спада тока и положительный участок поляризационной характеристики изучать при напряжении, абсолютная величина которого убывает во времени (рис. 1). Начало этой осциллограммы (справа) соответствует потенциалу $-0,98$ в (н.к.э.) и находится в указанной области. При убывании напряжения (справа налево) на падающем участке поляризационной характеристики возникают колебания тока. При дальнейшем убывании напряжения колебания уменьшаются по амплитуде, пока не прекращаются совсем, после чего луч выходит на нисходящую ветвь, отвечающую диффузионному току (²). При уменьшении напряжения еще на $0,2$ в происходит подъем тока на положительный полярографический максимум. Так как сопротивление электролита велико, то колебания тока сопровождаются заметными колебаниями потенциала электрода. Убывание амплитуды справа налево (рис. 1) не свидетельствует о затухании колебаний со временем и обусловлено зависимостью амплитуды от напряжения на концах цепи.

Если остановить изменение напряжения, то при достаточном последовательном сопротивлении в цепи устанавливаются незатухающие колебания (рис. 2). Время, в течение которого колебания могут происходить не затухая, ограничено лишь периодом существования электрода. При работе с медленно капающими электродами этот период достигал 90 сек. Форма колебаний при различных амплитудах остается одной и той же (рис. 1, справа налево): очень крутой передний фронт, краткая остановка при максимальном значении тока, немного превышающем диффузионный

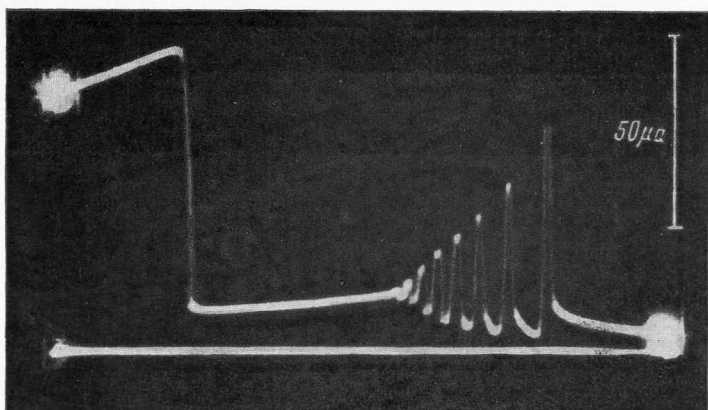


Рис. 1. Осциллограмма 10^{-2} М $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Скорость убывания напряжения 2,36 в/сек, амплитуда напряжения 0,61 в, начальное напряжение — 1,0 в (н. к. э.). Время с момента появления капли до подачи импульса 3 сек.

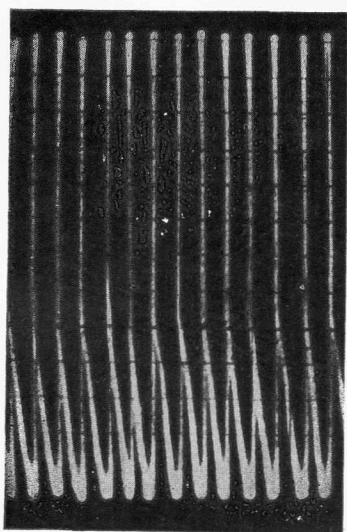


Рис. 2. Осциллограмма автоколебаний в 10^{-2} М $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ при напряжении — 1,2 в (относительно анодной Hg)

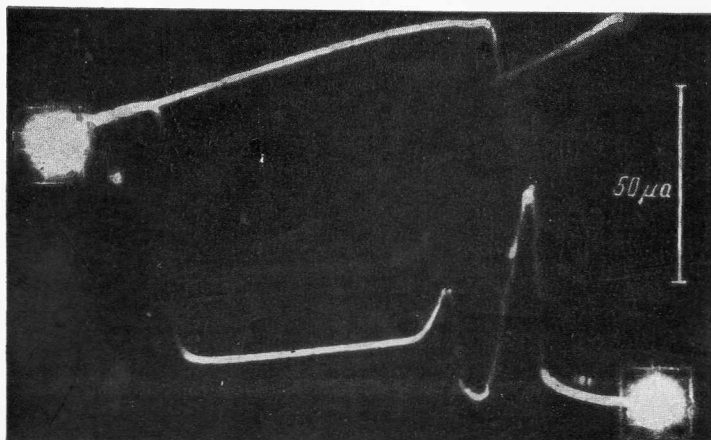


Рис. 3. Осциллограмма 10^{-2} М $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Скорость убывания напряжений 8,60 в/сек, остальные условия те же, что и для рис. 1

ток в отсутствие колебаний по истечении того же промежутка времени с начала уменьшения напряжения, более пологий спад и выдержка, во время которой ток, слегка подымаясь, остается ниже диффузионного. Частота автоколебаний зависит от условий опыта. В тех условиях, в которых снималась осциллограмма рис. 1, частота колебаний с наибольшей амплитудой составила 57,5 гц, с наименьшей 175 гц.

Обобщая экспериментальный материал, полученный при исследовании автоколебаний в системе ртуть — раствор персульфата, можно отметить следующее:

1. Необходимым условием возникновения колебаний является значительное последовательное сопротивление (1—20 ком). Оно складывается из сопротивления раствора и магазина, последовательно включенного в цепь. Если ввести в ячейку третий электрод, соединив его в осциллографическом полярографе с сеткой лампы компенсатора нагрузочного сопротивления, то контроль напряжения заменяется контролем потенциала у электрода, последовательное сопротивление теряет свое влияние и колебания не происходят.

2. В тех случаях, когда прочие условия не благоприятствуют колебаниям, последние могут быть вызваны увеличением скорости убывания напряжения. Использовались скорости в интервале 0—75 в/сек.

3. Колебания происходят как на растущем капельном ртутном электроде, так и на «неподвижных» ртутных электродах (амальгамированный конец золотой проволоки, впаянной в стекло).

4. Для колебаний существенно, чтобы значения тока в области спада были достаточно низкими. Присутствие в растворе веществ, ускоряющих реакцию в этой области, мешает появлению колебаний. Такое действие оказывают избыток постороннего электролита и соли ртути в концентрации, сравнимой с концентрацией персульфата.

5. Длительный электролиз (1 час) приводит к прекращению колебаний. Это связано с изменением состава раствора и появлением в нем солей ртути, образующихся на аноде и отрывающихся каплях. Искусственное введение солей ртути в свежий раствор дает те же результаты.

6. Когда последовательное сопротивление велико (5—20 ком), колебания происходят и при постоянном напряжении (рис. 2). Их амплитуда во времени не меняется.

7. Амплитуда колебаний при постоянном напряжении устанавливается сейчас же после его достижения и не зависит от того, какова была скорость изменения напряжения до его остановки.

8. С увеличением диаметра капли амплитуда уменьшается и для его значений, больших некоторой критической величины, обращается в нуль. Степень изменения амплитуды с диаметром и его критическая величина зависят от напряжения на концах цепи.

9. По истечении небольшого времени с момента отрыва капли при искусственном перемешивании или высоком последовательном сопротивлении поведение тока при убывании напряжения следующее: в начале области колебаний ток подымается, задерживается несколько миллисекунд, образуя зигзаг, снова подымается и остается на пологой линии, соответствующей положительному полярографическому максимуму (последнее подтверждается наблюдением электрода под микроскопом).

Такое поведение тока интересно потому, что при условиях предыдущих пунктов переход на полярографический максимум совершается на 0,20—0,25 в положительнее области колебаний. Существуют промежуточные условия, когда осциллограммы с преждевременным и своевременным восхождением на максимум чередуются. Две таких осциллограммы совмещены на рис. 3, откуда следует происхождение зигзага: это вершина и часть заднего фронта первого колебания.

10. Переход на максимум при потенциалах положительнее области колебаний происходит без промежуточной остановки. Потенциал перехода

максимумах тем, что оно нестационарно и происходит короткими периодическими импульсами. Остановка и перемена направления движения вскоре после его начала связаны, вероятно, с имеющейся в случае падающей поляризационной характеристики возможностью перераспределения потенциала по поверхности капли. Движение поверхности объясняет большие значения тока в вершинах колебаний. На переднем фронте колебания вещество подается к электроду конвекцией. Остановка движения соответствует началу спада тока. Действие поверхностноактивных веществ подтверждает эту точку зрения. В присутствии желатины движение становится менее интенсивным. То, что желатина, полностью останавливая движения при положительном полярографическом максимуме, лишь замедляет их при колебаниях, возможно, объясняется различием в режимах обоих движений (стационарный и периодический).]

Зная последовательное сопротивление цепи и зависимость амплитуды от постоянного напряжения (рис. 4, толстые вертикальные линии), можно построить процесс колебаний в координатах ток — потенциал. При заданном постоянном напряжении ток и потенциал колеблются, оставаясь на голстых наклонных линиях рис. 4. Эта схема дает простое объяснение некоторым свойствам колебаний, в частности зависимости амплитуды от величины поверхности электрода (п. 8): с увеличением поверхности нижняя граница колебаний возрастает. Интересно, что вершины колебаний в координатах ток — потенциал лежат на почти вертикальной кривой, абсциссы точек которой близки к потенциалу $-0,6$ в (н.к.э.). Это показывает, что конец первой стадии связан с некоторым состоянием, которое сообщается электроду в районе указанного потенциала. Исследование обнаруженных явлений продолжается.

Институт электрохимии
Академии наук СССР

Поступило
11 II 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, М., 1952, стр. 207. ² Y. P. Gokhshtein, A. Y. Gokhshtein, Proc. Second Intern. Congress of Polarography, Cambridge, August 1959.