

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ПОЛОЖИТЕЛЬНОЙ ВЕТВИ НЕРАВНОВЕСНОЙ ЭЛЕКТРОКАПИЛЛЯРНОЙ КРИВОЙ НА РТУТИ В ПРИСУТСТВИИ АНИОНОВ ГАЛОИДОВ

Г. Н. Гирина, А. Н. Фрунжин, Л. Г. Феоктистов

Институт электрохимии Академии наук СССР, Москва

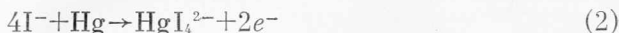
Как было показано Гуи, на границе ртуть/водный раствор анионы галогенидов специфически адсорбируются и сильно снижают поверхностное натяжение на положительной ветви электрокапиллярной кривой (ЭКК) [1]. Во всех последующих работах электрокапиллярные измерения проводились также в отсутствие постороннего электролита. Лишь в работах [2, 3] получены зависимости периода капания ртути от потенциала в растворах, содержащих помимо галогенидов нитраты и ацетаты. Эти зависимости представляют собой ЭКК с двумя максимумами.

Нами получены ЭКК на ртути в 1 N Na₂SO₄ с добавками KI, KBr и KCl в области потенциалов -1,00-0,35 в (нас.к.э.). Использованы метод капиллярного электрометра Гуи и метод измерения периода капания ртути, вытекающей из капилляра (последний - только в случае KI).

ЭКК, представляющие собой зависимости периода капания от потенциала в растворах 1 N Na₂SO₄, содержащих различные концентрации KI, представлены на рис. 1, где для сопоставления даны зависимости тока от потенциала, снятые в тех же растворах и на том же капилляре. Из рис. 1 следует, что в области потенциалов, где скорость растворения ртути в соответствии с уравнениями



или



незначительна, период капания в присутствии I⁻ существенно меньше, чем в растворе сульфата, что находится в соответствии с литературными данными о специфической адсорбции I⁻ на ртути [4]. Однако в области потенциалов предельного тока растворения ртути, когда концентрация I⁻ у поверхности электрода стремится к нулю, наблюдается уменьшение разности периодов капания в растворах, содержащих и не содержащих I⁻. Вероятно, образующиеся в соответствии с уравнениями (1) и (2) продукты электролиза обладают меньшей поверхностной активностью по сравнению с I⁻. Концентрацию HgI₄²⁻ в присутствии осадка Hg₂I₂ можно оценить: при исходной концентрации I⁻ в растворе 1·10⁻³ N и значениях произведения растворимости Hg₂I₂ 4·10⁻²⁹ [5], константы нестойкости комплекса HgI₄²⁻ 5·10⁻³¹ [5] и соотношении [Hg₂²⁺]/[Hg²⁺]=100 [6] концентрация HgI₄²⁻ при потенциале полуволны равна примерно 10⁻⁷ N.

В указанной области потенциалов при относительно высоких (больше 2,5·10⁻⁴ N) концентрациях KI наблюдаются возрастание периода капания и увеличение разброса его значений. Последнее может быть связано как с неравномерностью поляризации поверхности капли, так и с образованием осадка Hg₂I₂. Аналогичные явления наблюдались в [2].

Результаты, полученные при помощи капиллярного электрометра Гуи, качественно согласуются с результатами, полученными из измерений периода капания. Однако здесь сильнее проявляются особенности, связанные с наличием обратимой редокс-системы, нестационарностью протекающих процессов и образованием нерастворимого Hg₂I₂. При работе с капиллярным электрометром Гуи мы были вынуждены ограничиться областью потенциалов -1,00-+0,25 в, так как при более положительных потенциалах ртутный мениск теряет свою подвижность из-за образования Hg₂I₂. Факт отклонения от привычной формы ЭКК KI, наблюдаемый на капиллярном электрометре Гуи при больших концентрациях KI, чем при измерениях по периоду капания, может быть связан с медленностью диффузии в капилляре.

ЭКК на капиллярном электрометре Гуи снимали двумя способами. В первом случае поверхность электрода обновляли перед каждой точкой отсчета, а опреде-

ление поверхностного натяжения (σ) проводили через 2 мин с момента обновления поверхности. Во втором случае поверхность мениска в капилляре обновляли только при потенциале $-1,00$ в, а спустя 2 мин проводили измерение σ , после чего потенциал смещали в положительную сторону на 0,10 или 0,05 в до значения $+0,25$ в и обратно — от $+0,25$ в до $-1,00$ в; при каждом новом значении потенциала измерения проводили спустя 2 мин после наложения потенциала.

В той области потенциалов, где можно пренебречь анодным растворением ртути в присутствии I^- , ЭКК, снятые на обновляющейся и необновляющейся (при изменении потенциала к положительным значениям) поверхности ртути, практически совпадают. В области потенциалов, при которых с заметной скоростью протекает анодный процесс, эти кривые

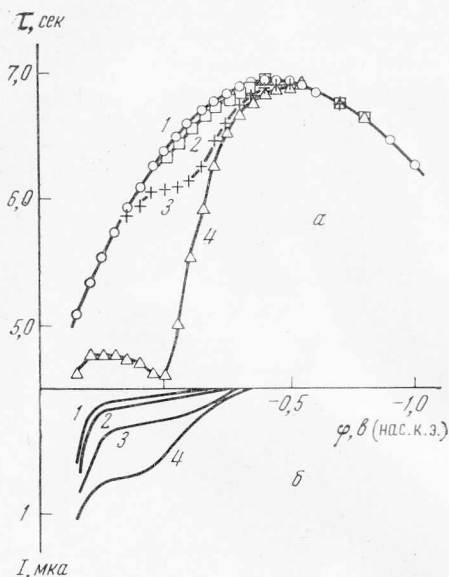


Рис. 1. Зависимости периода капания (а) и величины протекающего тока (б) от потенциала: 1 — $1\text{ N Na}_2\text{SO}_4$; 2 — $+2 \cdot 10^{-5}\text{ N KI}$; 3 — $+1 \cdot 10^{-4}\text{ N KI}$; 4 — $+2,5 \cdot 10^{-4}\text{ N KI}$

Рис. 2. Электрокапиллярные кривые в присутствии иодидов: 1 — $1\text{ N Na}_2\text{SO}_4$; 2 — $+5 \cdot 10^{-4}\text{ N KI}$, снятая на необновляющейся поверхности ртути при изменении потенциала в анодную сторону; 3 — $+5 \cdot 10^{-4}\text{ N KI}$, снятая на необновляющейся поверхности ртути непосредственно после кривой 2 при смещении потенциала в катодную сторону

Рис. 3. Электрокапиллярные кривые в присутствии бромидов: 1 — $1\text{ N Na}_2\text{SO}_4$; 2, 3 — $+1 \cdot 10^{-3}\text{ N KBr}$ (сняты в режимах 2, 3 соответственно, рис. 2)

Рис. 1

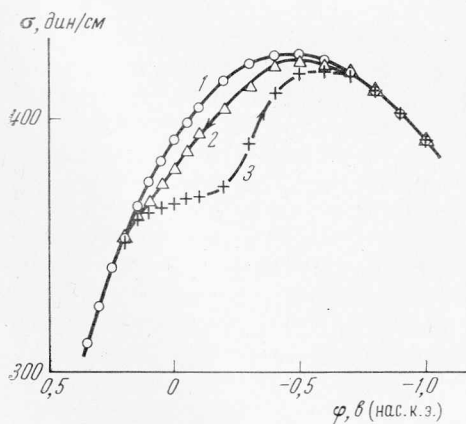


Рис. 2

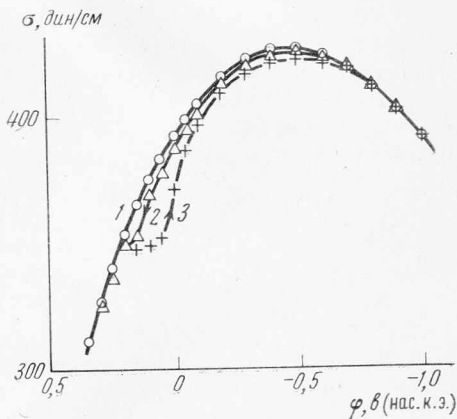


Рис. 3

расходятся и тем значительнее, чем больше концентрация KI в объеме раствора. Значения σ , полученные на необновляющейся поверхности при изменении потенциала в катодную сторону, всегда ниже значений σ на обновляющейся поверхности (рис. 2, кривая 3). Кроме того, на σ , φ -кривой на необновляющейся поверхности при концентрациях KI выше 10^{-3} N наблюдается более глубокий минимум, происхождение которого связано с обратимостью

реакции (1). При сдвиге потенциала в анодную сторону количество Hg_2I_2 растет во времени. При сдвиге потенциала в катодную сторону (после достижения потенциала $+0,25$ в) приэлектродная концентрация I^- будет возрастать вследствие восстановления накопившегося Hg_2I_2 . Из-за медленности диффузии из капилляра в заключенном в нем объеме раствора некоторое время будет сохраняться повышенная по сравнению с остальным раствором концентрация I^- . В результате этого ЭКК окажется сдвинутой в сторону более отрицательных потенциалов по сравнению с ЭКК, полученными на обновляющейся и на необновляющейся (при сдвиге потенциала в анодную сторону) поверхности ртути.

Сходные, но соответственно менее ярко выраженные (вследствие более слабой специфической адсорбции и более положительных потенциалов процесса растворения ртути) явления наблюдаются и в присутствии Br^- (рис. 3) и Cl^- . Наблюдаемые особенности ЭКК в присутствии галогенидных ионов можно трактовать в рамках представлений, развитых в работах [7-9].

Обозначив компоненты редокс-системы так, что $\text{O} \equiv \text{Hg}_2\text{I}_2 (\text{HgI}_4^{2-})$, $\text{R} \equiv \text{I}^- + \text{Hg}$, применим к данному случаю уравнение 46а из работы [9] (см. также примечание к работе [10])

$$\frac{\partial \sigma}{\partial (-\varphi)} = \alpha Q' + (1-\alpha) Q'', \quad (3)$$

где $\alpha = [\text{O}]/[\text{O}] + [\text{R}]$ — мольная доля окс-компоненты в приэлектродном (но не в адсорбционном) слое, Q' — полный заряд при постоянстве химического потенциала окс-компоненты, Q'' — полный заряд при постоянстве химического потенциала ред-компоненты редокс-системы. Уравнение (3) применимо лишь качественно, поскольку в системе протекают нестационарные процессы и не выполняется условие $[\text{O}] + \gamma[\text{R}] = \text{const}$ (см. [8-9]) из-за образования нерастворимого Hg_2I_2 . Так как Q' и Q'' связаны со свободным зарядом электрода ε и поверхностными избытками ред- и окс-компонент A_R и A_O соотношениями $Q' = \varepsilon - A_R$ и $Q'' = \varepsilon + A_O$, то из уравнения (2) следует

$$\frac{\partial \sigma}{\partial (-\varphi)} = \varepsilon + (1-\alpha) A_O - \alpha A_R. \quad (4)$$

При наиболее положительных потенциалах $\alpha = 1$, т. е. приэлектродная концентрация R , а следовательно, и A_R , равна нулю на предельном токе волны, отвечающей процессу растворения ртути. В этих условиях производная $\partial \sigma / \partial (-\varphi) = \varepsilon > 0$, что означает нормальный рост σ с уменьшением положительного значения φ . Этот участок ЭКК часто плохо выражен из-за ненадежности измеренных значений σ по указанным выше причинам. По мере сдвига φ в отрицательную сторону α уменьшается и в приэлектродном слое появляется сильно адсорбирующийся иодид-ион, в результате чего A_R сильно увеличивается; если при этих условиях член αA_R возрастает быстрее, чем сумма $\varepsilon + (1-\alpha) A_O$ (что по-видимому, имеет место в нашем случае), то производная $\partial \sigma / \partial (-\varphi)$ убывает, проходит через нуль и делается отрицательной. Это соответствует левому максимуму и первой нисходящей ветви ЭКК. При дальнейшем сдвиге потенциала в отрицательную сторону из-за вызванного началом десорбции ионов I^- уменьшения члена αA_R производная $\partial \sigma / \partial (-\varphi)$ второй раз обращается в нуль (минимум на ЭКК), после чего начинает расти (второй восходящий участок ЭКК). Положительное значение суммы $\varepsilon + (1-\alpha) A_O - \alpha A_R$ на втором восходящем участке определяется положительным значением ε при уменьшающемся значении αA_R . Однако при еще более отрицательных потенциалах вследствие убывания и перемены знака ε производная $\partial \sigma / \partial (-\varphi)$ вновь проходит через нуль (правый максимум). Дальнейший ход ЭКК отвечает нормальному снижению σ с ростом отрицательных значений φ .

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Gouy., Ann. chim. phys., **29**, 236 (1903).
 2. J. M. Kolthoff, C. S. Miller, J. Amer. Chem. Soc., **63**, 1405 (1941).
 3. K. Hasebe, T. Kambara, Rev. Polarography (Kyoto), **19**, 44 (1973).
 4. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов. Изд. Моск. ун-та, М., 1952.
 5. Краткий справочник физико-химических величин, «Химия», Л., 1967, стр. 118.
 6. J. M. Kolthoff, C. S. Miller, J. Amer. Chem. Soc., **63**, 2732 (1941).
 7. А. Н. Фрумкин, О. А. Петрий, Б. Б. Дамаскин, Электрохимия, **6**, 614 (1970).
 8. A. Frumkin, O. Petry, B. Damaskin, J. Electroanalyt. Chem., **27**, 81 (1970).
 9. А. Н. Фрумкин, О. А. Петрий, Б. Б. Дамаскин, Сб. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах, II, Изд. Тартуск. ун-та, 1970, стр. 5.
 10. Г. П. Гирина, А. Н. Фрумкин, Л. Г. Феоктистов, Электрохимия, **11**, 762 (1975).
-