К ВОПРОСУ ОБ АНОДНОМ РАСТВОРЕНИИ АМАЛЬГАМЫ ЦИНКА

В. В. Лосев

В опубликованной недавно работе А. И. Зебревой, М. Т. Козловского и С. И. Бухман [1] при кулометрическом определении анодного выхода цинка по току при анодном растворении амальгамы цинка в подкисленном растворе 0,1 *M* NaCl наблюдались высокие выхода по току, достигавшие 193—197% при концентрациях амальгамы 138—460 *ммоль* Zn/*л* Hg. По мнению авторов, это свидетельствует о протекании параллельно с анодным процессом растворения цинка процесса «непосредственного растворения частиц цинка за счет взаимодействия его с ионами водорода» [1]. Указанный результат не согласуется с представлениями об электрохимическом механизме растворения амальгам [2]; действительно, согласно этим представлениям повышение анодного выхода по току металла свыше 100% может происходить лишь за счет протекания какого-либо катодного процесса, скорость которого должна равняться скорости саморастворения металла. В случае применявшегося в упомянутой работе [1] раствора (0,1 *M* NaCl, атмосфера водорода) таким катодным процессом может быть лишь выделение водорода. Приближенный расчет показывает, что скорость выделения водорода на ртутном или амальгамном электроде в этих условиях [3] на несколько порядков ниже, чем наблюдавшаяся в работе [1] скорость саморастворения цинка (1—1,5 mA/*см*^{2}). В указанных условиях высокий анодный выход цинка по току, значительно превышающий 100%, можно было бы объяснить с точки зрения теории сопряженных электрохимических реакций лишь при допущении, что при анодном растворении амальгамы цинка образуются ионы одновалентного цинка, которые реагируют с водой с выделением водорода.

С целью уточнения вопроса о величине выхода цинка по току мы провели определение этой величины* путем измерения количества цинка, переходящего в раствор при анодной поляризации амальгамы цинка, меченной радиоактивным изотопом Zn^{65}, по нарастанию активности раствора в сочетании с измерением количества пропущенного электричества медным микрокулометром**. Применялся раствор 0,1 *M* NaCl + + 0,01 *N* H_2SO_4, концентрация амальгамы составляла 200 *ммоль/л*; NaCl был перекристаллизован и прокален, применялась тщательно очищенная ртуть. Получение амальгамы, ее анодное растворение и определение активности раствора производились в описанном ранее приборе [4] в атмосфере очищенного азота. Концентрация ионов цинка в растворе определялась при помощи калибровочной кривой, которая снималась в этом приборе с использованием того же меченого раствора соли цинка, который применялся для приготовления меченой амальгамы. Анодный выход цинка по току при плотности тока 1 mA/*см*^{2}*** составлял 102,4% ± 2,2% (среднее из восьми опытов), т. е. в отличие от работы [1] весьма близок к 100%. Следует отметить, что при длительном соприкосновении меченой амальгамы с раствором в отсутствие анодной поляризации нарастания активности раствора не наблюдалось, т. е. саморастворение цинка практически отсутствует. Это показывает, что скорость выделения водорода в данных условиях ничтожно мала. Аномально высокие значения выхода цинка по току, наблюдавшиеся в работе [1], могут быть связаны либо с наличием загрязнений, снижающих перенапряжение водорода, либо с тем, что амальгама цинка была частично окислена.

Авторы цитированной статьи [1] используют представление о саморастворении цинка за счет его взаимодействия с ионами водорода также для объяснения наблюдавшегося ими сильного сдвига потенциала полуволны анодной полярограммы амальгамы цинка в положительную сторону с ростом концентрации амальгамы [этот сдвиг сопровождался увеличением углового коэффициента зависимости $\left(\Delta E - \lg \frac{i_d - i}{i}\right)$ от 0,031 до 0,228 V]****. Однако нам представляется, что такого рода возрастание

* Экспериментальная часть работы выполнялась Н. А. Симоновой.

** Радиохимическое определение концентрации цинка в растворе не только является практически удобным, но и позволяет (благодаря высокой чувствительности) проводить определение выхода по току за короткий промежуток времени, в течение которого не происходит существенного изменения концентрации амальгамы и состава раствора.

*** Потенциал амальгамы при поляризации лежал в пределах от —0,7 до —0,8 V по нормальному водородному электроду.

**** Аналогичный эффект наблюдался также при снятии анодной полярограммы с применением амальгам олова различных концентраций [5]; в этом случае потенциалы полуволны лежат примерно на 0,5 V положительнее, чем для амальгамы цинка, и, следовательно, скорость выделения водорода еще на несколько порядков ниже.

полярографической необратимости анодного процесса с ростом концентрации амальгамы можно объяснить иначе, если учесть, что рост концентрации амальгамы оказывает различное влияние на анодный предельный ток (i_d) и на ток обмена амальгамы (i_0). В то время, как i_d прямо пропорционален концентрации амальгамы, зависимость тока обмена от концентрации амальгамы выражается соотношением [6, 7]

$$i_0 = kc_a^{\alpha} c_p^{\beta},$$

где c_a и c_p — концентрация металла в амальгаме и растворе, α и β — коэффициенты, соответствующие процессам разряда и ионизации (в данном случае принято обычное соотношение $\alpha + \beta = 1$, так как мы не рассматриваем вопрос о механизме процесса ионизации [4]). Следовательно, i_d с ростом c_a возрастает быстрее, чем i_0, что может при некоторых условиях (близость величин i_0 и i_d) привести к переходу от полярографически обратимого процесса к необратимому. В случае амальгамы цинка появлению этого эффекта благоприятствует низкое значение α. Так по данным В. А. Плескова и Н. Б. Миллер [8] $\alpha = 0{,}25$, по данным Геришера [7] $\alpha = 0{,}28$.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
31. XII. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Зебрева, М. Т. Козловский, С. П. Бухман, Журн. физ. химии, 29, 1193, 1955.
2. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, гл. 8, Изд-во Моск. университета, 1952.
3. В. С. Багоцкий, ДАН, 58, 387, 1947.
4. В. В. Лосев, ДАН, 100, 111, 1955.
5. W. C. Cooper, Journ. Amer. Chem. Soc., 77, 207, 1955.
6. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, стр. 173, Изд-во Моск. университета, 1952.
7. H. Gerischer, Zs. phys. Chem., 202, 292, 302, 1953.
8. В. А. Плесков, Н. Б. Миллер, Труды Совещания по электрохимии стр. 165, Изд-во АН СССР, 1953.