

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. Ф. ИВАНОВ и З. А. ИОФА

**ОБ ОБРАЗОВАНИИ АМАЛЬГАМ МЕТАЛЛОВ ГРУППЫ ЖЕЛЕЗА
НА РТУТНОМ КАПЕЛЬНОМ ЭЛЕКТРОДЕ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 19 V 1961)

Возможность образования амальгам труднорастворимых в ртути металлов в процессе их восстановления на ртутном капельном электроде (р. к. э.) обсуждается в литературе до настоящего времени. В работах (1-3) авторы предполагают, что металлы группы железа (Сг, Мп) не образуют амальгам и покрывают ртуть слоем осаждаемого металла. С другой стороны, в работах (4) причина высокого перенапряжения металлов группы железа на р. к. э. объясняется затруднением при образовании амальгам. Из данных, полученных на ртутном стационарном электроде (р. с. э.), известно, что электролизом солей Fe, Ni и Co можно получить соответствующие амальгамы с концентрацией до 1% (5). Полученные системы, однако, не являются однофазными и представляют собой коллоидные растворы металлов в ртути.

По данным работы (6), использование метода висячей ртутной капли и непрерывной записи обратного хода полярографической кривой дает возможность судить об анодной растворимости Ni и Co. Но в работе (7) осциллографическим методом с обратным ходом развертки указывается, что при восстановлении металлов группы железа анодные пики их растворения не образуются. Таким образом, данные опубликованных работ не согласуются друг с другом.

В настоящей работе сделана попытка выяснить характер восстановленного на ртути металла в зависимости от условий катодного процесса.

Ориентировочные наблюдения, проведенные на р. с. э. при плотности тока 0,1 а/см², показали, что электроосаждение железа из 0,05 N FeSO₄ на фоне насыщенного раствора Na₂SO₄ в первые 10 — 15 мин. после включения тока не сопровождается видимым выделением водорода. Ток, следовательно, расходует на образование амальгамы, которая, по-видимому, находится в коллоидном состоянии. По истечении указанного времени начинается выделение водорода. Одновременно поверхность ртути вспучивается и становится бугристой. После опыта масса катодной ртути имеет вязкость пасты, но сохраняет характерный для ртути блеск. При замене сульфатных растворов на хлоридные (10 N CaCl₂ или 10 N LiCl) при той же кислотности, концентрации Fe²⁺ и плотности тока видимое выделение водорода начинается почти сразу после включения тока. После опыта катодная ртуть сравнительно легко отделяется от темно-серой, порошкообразной массы восстановленного железа. Опыты с подкисленными растворами 10 N Ca(ClO₄)₂ дали результат, не отличающийся от результатов, полученных с растворами сульфатов.

Таким образом, характер восстановленного металла зависит от природы и концентрации аниона фона, влияющего на строение двойного слоя и состав разряжающегося иона (8). К такому же выводу приводят измерения зависимости потенциала восстановления металла от природы фона и времени электролиза на р. с. э. В случае разряда на фоне концентрирован-

ных хлоридов (рис. 1, 1, 2) отмечается более низкая поляризация и более короткая задержка до момента выделения водорода, чем на фоне концентрированных сульфатов (кривая 3) при одной и той же плотности тока. Стрелками на рисунке отмечено время начала видимого выделения водорода*.

Для решения вопроса о характере продуктов восстановления металлов группы железа на р. к. э. нами был применен метод одноциклической обратной развертки на осциллографическом полярографе типа ЦЛА-01 системы Цфасмана. На растущую каплю ртути (период капания 5—6 сек.) подавался в течение 2—3 сек. (период задержки t) потенциал $-1,8$ в (потенциал задержки φ_3). Скорость развертки V варьировалась от 1 до 8 в/сек.

На рис. 2, 1 представлена осциллограмма Ni в 1 N KCl при обратном ходе развертки от $-1,8$ до 0 в, включенной после указанной задержки. На осциллограмме видны катодная волна восстановления ($\varphi_{1/2} = -1,2$) и анодный пик растворения никеля ($\varphi = -0,3$ по н. к. э.). В 10 N CaCl₂ (кривая 2) катодная волна плавно переходит в анодный пик в области потенциалов $-0,6$ — $-0,4$. Следовательно, процесс восстановления Ni становится практически обратимым, что согласуется с данными⁽⁹⁾. Для

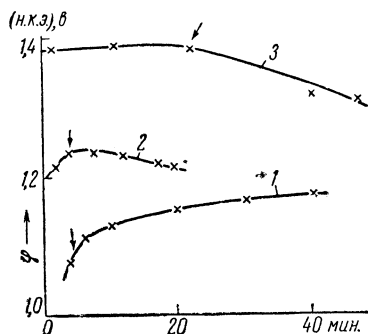


Рис 1. Зависимость потенциала восстановления Fe^{2+} и времени начала видимого выделения водорода от природы фона и длительности электролиза на р. с. э. $[\text{Fe}^{2+}] = 0,05$ N; pH ~ 1 ; $i = 4 \cdot 10^{-4}$ а/см². 1 — 10 N CaCl₂; 2 — 5 N CaCl₂; 3 — насыщенный раствор Na₂SO₄

железа и кобальта при $\varphi_3 = -1,8$ в не удалось получить анодную волну растворения металлов, осажденных на ртути.

С помощью описанного выше осциллографического метода были проведены опыты и на ртутной висячей капле (р. в. к.) — электроде Кемуля. Концентрация исследуемых растворов была порядка $1 \cdot 10^{-3}$ — $5 \cdot 10^{-3}$ N. Фоном служили 0,01 и 0,1 N растворы KCl, осциллограммы для которых снимались предварительно; t варьировалось от 2 сек. до 2 мин., $V = 0,125$ в/сек.

Как и на р. к. э., при $\varphi_3 = -1,6 \div -1,8$ в и t от 14 сек. до 1 мин. осциллограммы обратного хода развертки в случае Fe на р. в. к. не обнаружи-

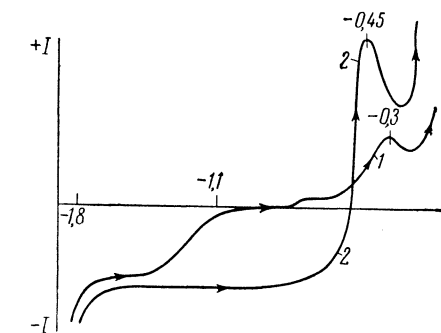


Рис. 2. Осциллограммы обратного хода развертки в случае восстановления Ni^{2+} на р. к. э. pH $\sim 4,7$; $t = 2$ сек.; $V = 1,0$ в/сек. 1 — фон 1,0 N KCl; 2 — фон 10 N CaCl₂

вали пика анодного растворения металла, кроме зубца на отрицательной ветви пика растворения ртути ($\varphi = +0,06$ в), который, возможно, принадлежит железу (рис. 3, 1). Было отмечено, что высота и площадь пика растворения ртути зависят от $[\text{Fe}^{2+}]$ и t . Это можно объяснить совместным растворением Fe и Hg (кривая 2). Полученные данные согласуются с данными работы⁽⁶⁾.

Однако, если φ_3 был установлен равным $-1,1 \div -1,2$ в, то на осциллограмме (рис. 3, 4) обнаруживался пик анодного растворения железа при $\varphi = -0,47$ в. Этот пик нельзя обнаружить, если φ_3 отрицательнее $-1,4$ в. Величина пика зависит от $[\text{Fe}^{2+}]$ и t (кривые 3, 4). Пик может

* При поляризации неподвижной ртутной капли под микроскопом можно наблюдать образование микрокристаллов и выделение из них H₂.

быть обнаружен и при $t = 2-3$ сек. Проверка показала возможность воспроизведения этих пиков на р. к. э. Необходимо отметить, что в подкисленных растворах этот пик не наблюдается. При нейтрализации раствора пик

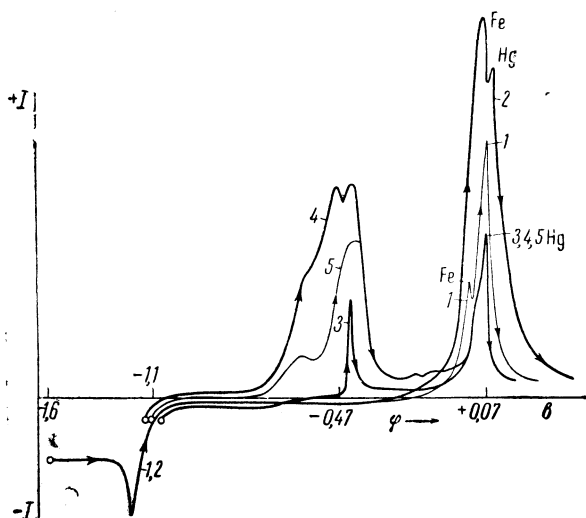


Рис. 3. Осциллограммы обратного хода развертки в случае восстановления Fe^{2+} на электроде Кемуля. Фон $0,1 \text{ N}_2\text{KCl}$; $V = 0,125 \text{ в/сек.}$; $t = 14 \text{ сек.}$; 1 — $\varphi_3 = -1,6 \text{ в.}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 1 \cdot 10^{-3} \text{ N}$; 2 — $\varphi_3 = -1,6 \text{ в.}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ N}$; 3 — $\varphi_3 = -1,1 \text{ в.}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 1 \cdot 10^{-3} \text{ N}$; 4 — $\varphi_3 = -1,1 \text{ в.}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ N}$; 5 — то же, что 4, но после отключения ячейки на 10 сек.

можно обнаружить вновь. Пик исчезает, если после задержки при $\varphi_3 = -1,2 \text{ в}$ установить $\varphi_3 = -1,8 \text{ в}$. Если ячейку отключить от прибора, то пик уменьшается соответственно продолжительности отключения (сравнить кривые 4, 5).

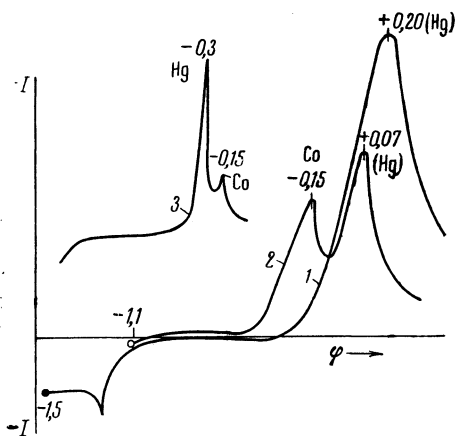


Рис. 4. Осциллограммы обратного хода развертки в случае восстановления Co^{2+} на электроде Кемуля. Фон $0,1 \text{ N KCl}$; $V = 0,125 \text{ в/сек.}$, $t = 14 \text{ сек.}$; $[\text{Co}^{2+}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ N}$; 1 — $\varphi_3 = -1,5 \text{ в.}$; 2 — $\varphi_3 = -1,1 \text{ в.}$; 3 — то же, что 2, но фон 5 N CaCl_2

Пик анодного растворения кобальта появляется при более положительном потенциале ($\varphi = -0,15 \text{ в.}$). Условия его образования такие же, как и для железа (рис. 4, 1, 2).

При очень отрицательных потенциалах задержки ($\varphi_3 = -1,5 \text{ в.}$) указанный пик не появляется, а высота и площадь пика, соответствующего растворению ртути, увеличиваются и его потенциал смещается в положительную сторону. Как и для железа, последнее, по видимому, связано с одновременным растворением Co и Hg. Если сначала установить $\varphi_3 = -1,1 \text{ в.}$, затем проверить наличие пика при $\varphi = -0,15 \text{ в.}$, а потом установить $\varphi = -1,6 \text{ в.}$, то можно наблюдать

его постепенное исчезновение после нескольких последовательных разверток. Осаждение никеля на р. в. к. имеет некоторые особенности. На свежей капле анодный пик ($\varphi = -0,3 \text{ в.}$) появляется и при достаточно отрицательных φ_3 (рис. 2, 1). На р. в. к. после ряда последовательных разверток

с интервалом 10 — 14 сек. пик исчезает. Выявить его вновь на той же капле можно только при более низких φ_3 и t , не менее 1 мин.

Таким образом, полученные данные показывают, что металлы, осажденные при низких катодных поляризациях, анодно растворяются при потенциалах более отрицательных, чем потенциал растворения ртути: — 0,47; — 0,3; — 0,15 в для Fe, Ni, Co, соответственно. Можно считать, что указанные пики являются пиками анодного растворения твердой фазы соответствующего металла. Доказательством существования в этих условиях твердой фазы может служить отсутствие подобных пиков при достаточно отрицательных φ_3 . В последнем случае металл, по-видимому, переходит в ртуть, образуя коллоидные растворы или взвеси, и его анодное растворение протекает при потенциалах, близких к потенциалам растворения ртути. Отсюда следует, что условия, определяющие величину катодной поляризации процесса восстановления металлов группы железа по р. к. э. (природа и концентрация фона, возможность комплексообразования, смещение ψ_1 -потенциала, наличие поверхностноактивных веществ и т. д.), в значительной мере могут обусловить и характер конечных продуктов осаждения этих металлов.

Результаты опытов могут быть объяснены, если предположить, что сперва при электроосаждении металлов группы железа на поверхности р. к. э. вне зависимости от величины поляризации происходит образование твердой фазы — микрокристаллов Fe, Ni или Co. Дальнейший процесс перехода металлов в ртуть зависит от смачиваемости микрокристаллов ртутью и, следовательно, от увеличения разности поверхностных натяжений на границах микрокристалл | раствор и ртуть | раствор, что может быть связано с некоторым различием потенциалов на ртути и на микрокристаллах, так как на последних восстановление ионов металла и водорода протекает легче, чем на ртути, а также с различием в положении нулевых точек Fe и Hg. Значительную роль в процессе смачивания играет, вероятно, степень окисленности микрокристаллов, которая увеличивается с понижением катодной поляризации и кислотности раствора. С увеличением кислотности или поляризации катодного процесса поверхность кристаллов очищается от окисной пленки, а их смачивание ртутью усиливается, что приводит к исчезновению анодных пиков на осциллограммах обратного хода развертки. При использовании данных поляризационных измерений необходимо учитывать возможность отличия состояний осажденного на р. к. э. металла при различных значениях потенциала.

Авторы выражают глубокую благодарность акад. А. Н. Фрумкину за постоянный интерес к работе и ряд ценных советов.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
8 V 1961

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. Кольтгоф, Д. Лингейн, Полярография, 1948. ² А. Г. Стромберг, К. Р. Воронова, ЖФХ, **33**, 318 (1959). ³ А. Трофимов, С. Кобарелова, Изв. Хим. инст. Бълг. АН, **7**, 133 (1960). ⁴ Я. Гейровский, Полярографический метод, М., 1937; J. Heyrovsky, R. Kalvoda, Oszillographische Polarographie mit Wechselstrom, Berlin, 1960. ⁵ М. Т. Козловский, Ртуть и амальгамы в электрохимических методах анализа, Алма-Ата, 1956. ⁶ W. Kemula, Proceedings of the 2-nd International Congress of Polarography, Cambridge, 1959. ⁷ H. Davis, H. Shalagovsky, J. Polarographic Soc., № 1, 12 (1960). ⁸ В. Ф. Иванов, З. А. Иофа, ДАН, **137**, 1149 (1961). ⁹ N. Tanaka, R. Tamamushi, M. Kodama, Bull. Chem. Soc. Japan, **33**, № 1 (1959).