

Г. М. БУДОВ и В. В. ЛОСЕВ

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ НА АМАЛЬГАМЕ ЦИНКА МЕТОДОМ РАДИОАКТИВНЫХ ИНДИКАТОРОВ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 30 IV 1958)

Основная трудность, с которой приходится сталкиваться при изучении процессов анодного растворения и электроосаждения металлов, связана с тем, что для многих металлов скорость собственно электрохимической стадии, а именно стадии разряда — ионизации реагирующих частиц, настолько велика, что в обычных условиях скорость всего процесса, как правило, лимитируется стадией переноса реагирующих частиц к поверхности электрода или продуктов реакции от электрода. Естественно, что снятые в этих условиях стационарные поляризационные кривые не отражают непосредственно кинетических закономерностей стадии ионизации и разряда. Поэтому для изучения механизма быстрых электродных процессов особое значение приобретает измерение одного из важных параметров, характеризующих стадию ионизации и разряда, а именно тока обмена, в таких условиях, когда можно исключить влияние всех других стадий, кроме собственно электрохимической, на кинетику электродного процесса. Рассмотрим кинетические закономерности процессов ионизации и разряда на примере реакции анодного растворения амальгамы металла в растворе, содержащем простые ионы того же металла: $Me \rightarrow Me^{n+} + ne$. На основании теории замедленного разряда ⁽¹⁾ зависимость плотности тока от потенциала при анодной поляризации выражается уравнением*

$$i = k' C_a e^{\beta F \varphi / RT} - k'' C_p e^{-\alpha F \varphi / RT}, \quad (1)$$

где C_a и C_p — объемные концентрации амальгамы и раствора, α и β — коэффициенты переноса, причем принято $\alpha + \beta = n$. При равновесном потенциале φ_p скорости анодного и катодного процессов равны току обмена:

$$i_0 = k' C_a e^{\beta F \varphi_p / RT} = k'' C_p e^{-\alpha F \varphi_p / RT}. \quad (2)$$

Если учесть отличие концентраций у поверхности от соответствующих объемных значений при больших i , получаем из уравнений (1) и (2):

$$i = i_0 \left[(1 - i/i_a^a) e^{\beta F \Delta \varphi / RT} - (1 + i/i_a^k) e^{-\alpha F \Delta \varphi / RT} \right], \quad (3)$$

где i_a^a и i_a^k — анодный и катодный предельные токи, $\Delta \varphi = \varphi - \varphi_p$. Путем сочетания (2) с уравнением Нернста нетрудно получить выражение для зависимости тока обмена от концентраций амальгамы и раствора**

$$i_0 = k C_a^{\alpha/n} \cdot C_p^{\beta/n}. \quad (4)$$

Как видно из (4), путем измерения i_0 при различных концентрациях амальгамы и раствора можно найти характеризующие замедленную стадию коэф-

* Принято допущение, что суммарная электродная реакция состоит из ряда последовательных одноэлектронных стадий, причем наиболее медленная из этих стадий лимитирует скорость всей реакции ^(2,3). Предполагается также, что в растворе присутствует избыток индифферентного электролита, и, следовательно, можно не учитывать наличия ψ_1 -потенциала ⁽¹⁾ и считать коэффициенты активности ионов металла постоянными.

** Уравнение такого типа было впервые получено для реакции разряда ионов водорода и ионизации атомов водорода ⁽¹⁾. Уравнение (4) отличается от обычно применяемых выражений для зависимости тока обмена от концентраций амальгамы и раствора ^(4,5) тем, что последние выведены в предположении, что замедленной стадией электродного процесса является одновременное отщепление n электронов и принята нормировка $\alpha + \beta = 1$, тогда как в приведенном выше выводе принято $\alpha + \beta = n$. Нетрудно убедиться, что физический смысл коэффициентов α и β в обоих случаях неодинаков ^(2,3).

коэффициенты α и β , которые в случае быстрого электродного процесса не могут быть определены непосредственно из обычных поляризационных кривых. Кроме того, определение параметров i_0 , α и β , в сочетании с измерением предельных токов, позволяет рассчитать полную поляризационную кривую, выражаемую уравнением (3), которое учитывает не только медленность стадии разряда — ионизации, но и концентрационную поляризацию.

Для измерения токов обмена на амальгамных электродах наряду с различными нестационарными методами (переменноточный (^{4,6-8}) гальваностатический (^{9,10}) и потенциостатический (^{11,12})) применяется также метод радиоактивных индикаторов (^{13,14}). Последний метод отличается тем, что измерения тока обмена производятся в условиях, максимально приближенных к равновесным*.

Целью настоящей работы является измерение токов обмена на амальгаме цинка методом радиоактивных индикаторов в сочетании с поляризационными измерениями и определением анодного и катодного предельных токов. Такое сочетание дает возможность четко выделить тот интервал концентраций амальгамы и раствора, в котором скорость обмена лимитируется стадией разряда — ионизации, а не диффузией радиоактивных частиц, и, кроме того, позволяет сопоставить экспериментальные поляризационные кривые с рассчитанными по уравнению (3) с использованием параметров i_0 , α , β и i_d , определенных в идентичных экспериментальных условиях.

Нами была использована описанная ранее методика (²) с некоторыми усовершенствованиями**. Измерения тока обмена проводились в атмосфере азота при 25°C в интервале концентраций амальгамы 0,00008—0,97 М, в растворах 0,0001—0,20 М ZnSO_4 , подкисленных H_2SO_4 (0,005 М), с добавкой MgSO_4 для сохранения постоянной ионной силы (2 М). Предварительные измерения показали, что ток обмена в широкой области концентраций ZnSO_4 (0,01—0,20 М) мало зависит от числа оборотов мешалки (200—500 об/мин). Наблюдавшееся при увеличении скорости перемешивания небольшое увеличение тока обмена обусловлено, по-видимому, возрастанием поверхности амальгамы. Все опыты были проведены при скорости перемешивания 400 об/мин.

Результаты измерений тока обмена, а также анодного и катодного предельных токов представлены на рис. 1 и 2. Наклоны прямых $\lg i_d^a - \lg C_a$ и $\lg i_d^k - \lg C_p$ равны соответственно 0,96 и 0,97, т. е. предельные токи прямо пропорциональны соответствующим концентрациям. Как видно из рис. 1 и 2, кривые $\lg i_0 - \lg C_a$ и $\lg i_0 - \lg C_p$ состоят из двух участков с различными наклонами, причем в области низких концентраций коэффициенты наклона близки к единице, и соответствующие участки параллельны прямым для предельных токов. По-видимому, в этой области концентраций скорость перехода радиоактивных частиц в раствор лимитируется не стадией разряда—ионизации, а диффузией этих частиц и соответствующие опытные значения i_0 занижены по сравнению с истинными токами обмена. При более высоких концентрациях наблюдается более медленный рост тока обмена с концентрацией: при увеличении концентрации ZnSO_4 от 0,01 до 0,20 М (при $C_a = 0,13$ М) ток обмена возрастает от 2,8 до 22,5 ма/см²; при увеличении концентрации амальгамы от 0,013

* Конечно, в случае очень высоких токов обмена даже при интенсивном перемешивании амальгамы и раствора может нарушиться равномерное распределение радиоактивных частиц в обеих фазах, которое является основным условием правильного измерения тока обмена; при этом может оказаться, что измеряемая на опыте скорость перехода радиоактивных частиц через поверхность раздела фаз будет определяться скоростью диффузии этих частиц внутри одной из фаз (¹⁴).

** В ячейку была введена стеклянная магнитная мешалка пропеллерного типа для перемешивания амальгамы и раствора, а также бюретка с приспособлением для предварительного насыщения азотом добавляемых порций раствора. С одной порцией амальгамы, меченой радиоактивным изотопом Zn^{65} , можно было измерять несколько значений токов обмена, отвечающих различным концентрациям раствора или различным температурам.

до 0,970 М (при $C_p = 0,025$ М) ток обмена возрастает от 2,9 до 8,3 ма/см². В этой области концентраций из наклонов прямых $\lg i_0 - \lg C_a$ и $\lg i_0 - \lg C_p$ по уравнению (4) нами найдены коэффициенты $\alpha = 0,52 \pm \pm 0,04$ и $\beta = 1,40 \pm \pm 0,05$.

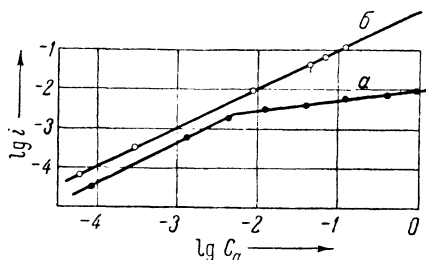


Рис. 1. Зависимость тока обмена (а) и анодного предельного тока (б) от концентрации амальгамы при концентрации $C_p = 0,025$ М $ZnSO_4$

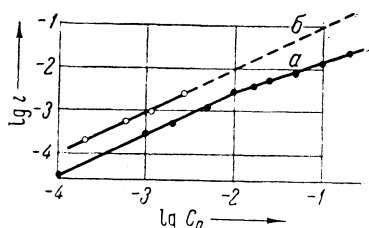


Рис. 2. Зависимость тока обмена (а) и катодного предельного тока (б) от концентрации $ZnSO_4$ при концентрации $C_a = 0,13$ М Zn

Полученные нами значения токов обмена удовлетворительно согласуются с данными В. А. Плесскова и Н. Б. Миллер⁽¹³⁾, однако несколько ниже величин, найденных другими авторами при помощи нестационарных методов^{(4, 6, 9, 10, 11)*}. Значения коэффициентов переноса α и β хорошо согласуются с данными Геришера⁽⁴⁾. Близость суммы экспериментальных значений α и β к 2, а также независимость величины i_0 от скорости перемешивания раствора свидетельствуют о том, что в этой области концентраций скорость обмена лимитируется стадией разряда — ионизации, а не диффузией радиоактивных частиц. Этот вывод подтверждается результатами изучения температурной зависимости тока обмена для двух концентраций амальгамы (при $C_p = 0,025$ М), соответствующих разным участкам кривой $\lg i_0 - \lg C_a$ (рис. 1). На рис. 3 изображена зависимость $\lg i_0 - 1/T$ для $C_a = 0,13$ М в интервале 3—45°. Вы-

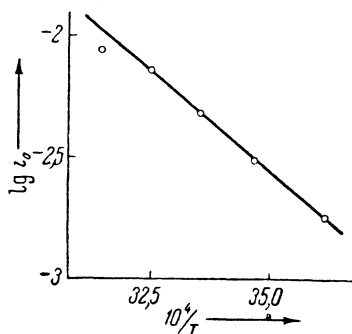


Рис. 3. Зависимость тока обмена от температуры при $C_p = 0,025$ М $ZnSO_4$ и $C_a = 0,13$ М Zn

численная из наклона этой прямой энергия активации составляет 7,4 ккал, тогда как для концентрации $C_a = 0,00013$ М, соответствующей диффузионной области, энергия активации составляет примерно 5 ккал.

Наряду с измерениями тока обмена мы снимали в этой же ячейке и при том же режиме перемешивания поляризационные кривые. На рис. 4 результаты этих измерений представлены в виде кружков и крестиков и кроме того нанесены соответствующие этим концентрациям токи обмена**; сплошными линиями нанесены теоретические поляризационные кривые, рассчитанные по уравнению (3) с использованием найденных нами значений i_0 , коэффициентов α и β , а также предельных токов***. Как видно из рис. 4, экспериментальные точки хорошо совпадают с теоретическими кривыми.

* Возможно, что эти расхождения обусловлены различиями в анионном составе и ионной силе применявшихся растворов.

** Значения i_0 , отвечающие разбавленным амальгамам, определены экстраполяцией того участка кривой $\lg i_0 - \lg C_a$ (рис. 1), который отвечает кинетической области.

*** Для расчета анодных кривых было использовано приближенное уравнение, полученное из уравнения (3):

$$i = i_d^a \frac{e^{\beta F \Delta \phi / RT} - e^{-\alpha F \Delta \phi / RT}}{i_d^a / i_0 + e^{\beta F \Delta \phi / RT}} \quad (5)$$

Это является дополнительным подтверждением того, что использованные при расчетах величины i_0 , α и β (найденные независимым радиохимическим методом) являются достоверными, т. е. действительно характеризуют стадию разряда — ионизации, и не искажены в заметной степени диффузионными эффектами.

Анализ уравнения (5) для анодных поляризационных кривых показывает, что в случае кривой 3 $i_a^0/i_0 \sim 0,1$ и первый член

в знаменателе мал по сравнению со вторым (скорость анодного процесса лимитируется диффузией), тогда как для кривой 1 $i_a^0/i_0 \sim 10$ и при не очень высоких $\Delta\phi$ можно отбросить второй член в знаменателе (лимитирующей стадией является уже разряд — ионизация). Следовательно, только за счет увеличения концентрации амальгамы (примерно в 200 раз), при прочих равных условиях, произошел переход из диффузионной области в кинетическую. Этот эффект обусловлен различной зависимостью тока обмена и анодного предельного тока от концентрации амальгамы C_a : в то время, как предельный ток линейно зависит от C_a , ток обмена возрастает с увеличением C_a гораздо медленнее (уравнение (4) и рис. 1)*.

Как явствует из полученных нами результатов, этот эффект может быть использован для такого подбора концентраций реагирующих веществ, при котором можно существенно уменьшить влияние диффузионной стадии на скорость быстрых электродных процессов, и в частности на измерение тока обмена.

Выражаем глубокую благодарность акад. А. Н. Фрумкину за ценные советы при обсуждении результатов данной работы.

Институт электрохимии Академии наук СССР
Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова

Поступило
29 IV 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, М., 1952. ² В. В. Лосев, ДАН, **100**, 111 (1955); Тр. Инст. физ. хим., в. 6, 20 (1957). ³ В. В. Лосев, А. М. Хопин, Тр. 4-го электрохимического совещания (в печати). ⁴ H. Gerischer, Zs. phys. Chem., **202**, 292, 302 (1953). ⁵ А. Г. Стромберг, ЖФХ, **29**, 409 (1955). ⁶ Б. В. Эршлер, К. И. Розенталь, Тр. совещ. по электрохимии, 1953, стр. 446. ⁷ J. E. B. Randles, K. W. Somerton, Trans. Farad. Soc., **48**, 951 (1952). ⁸ G. C. Barker, R. L. Faircloth, A. W. Gardner, Nature, **181**, 247 (1958). ⁹ P. Delahay et al., J. Am. Chem. Soc., **75**, 2486, 4205 (1953); **76**, 874 (1954); **77**, 6448 (1955). ¹⁰ H. Gerischer, Zs. Elektrochem., **59**, 604 (1955); Zs. Phys. Chem., **10**, 264 (1957). ¹¹ H. Gerischer, W. Vielstich, Trans. Phys. Chem., **3**, 16 (1955); **4**, 10 (1955). ¹² W. Vielstich, P. Delahay, J. Am. Chem. Soc., **79**, 1874 (1957). ¹³ Н. Б. Миллер, В. А. Плесков, ДАН, **74**, 323 (1950); Тр. совещ. по электрохимии, 1953, стр. 165. ¹⁴ S. Froneus, Acta Chem. Scand., **7**, 764 (1953); **8**, 412, 961 (1954); **10**, 490 (1956). ¹⁵ В. В. Лосев, ЖФХ, **30**, 1402 (1956).

* Подобное явление может, по-видимому, приводить к переходу от обратимых волн к необратимым при снятии анодных полярограмм на амальгамах (¹⁵).

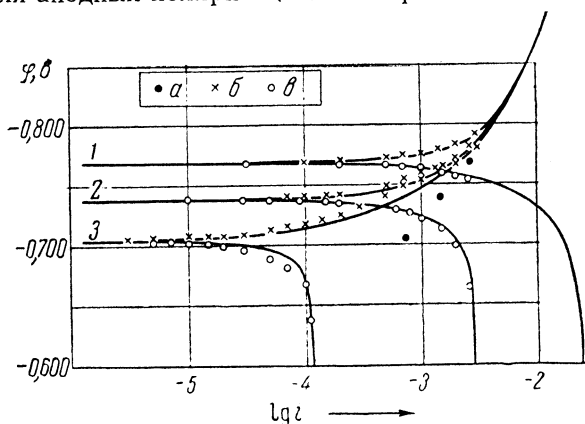


Рис. 4. Поляризационные кривые для различных концентраций амальгамы: 1 — $C_a = 0,026$ M Zn, 2 — $C_a = 0,0029$ M Zn, 3 — $C_a = 0,00011$ M Zn ($C_p = 0,025$ M $ZnSO_4$).

a — ток обмена, b — точки катодной ветви поляризационной кривой, c — точки анодной ветви поляризационной кривой. Сплошные кривые рассчитаны по уравнению (3)