

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ЭЛЕКТРОДНЫХ РЕАКЦИЙ С ПОМОЩЬЮ ПЕРЕМЕННЫХ ТОКОВ

РАЗРЯД ИОНОВ РТУТИ. ОБРАЗОВАНИЕ АДсорбированного слоя хлора и кислорода на ртутном электроде. ОБРАЗОВАНИЕ ОКИСИ РТУТИ. II

К. Розенталь и Б. Эршлер

В настоящей работе предполагалось на примере ртутного электрода проверить применимость формул, выведенных ранее [1], для поляризации обратимых электродов слабыми переменными токами. Поведение ртутного электрода в растворе своих ионов при такой поляризации уже изучалось Крюгером [2], но малая точность его измерений и отсутствие данных о величине поверхности электрода затрудняет сравнение его результатов с результатами теоретических расчетов. Данные, необходимые для такого сопоставления, были получены в настоящей работе.

С другой стороны, было желательно проверить формулы для случая поляризации электрода, имеющего, помимо обычного двойного слоя, еще и адсорбированный слой с большой емкостью. Для этой цели также был использован ртутный электрод в растворе, содержащем хлор-ионы в присутствии избытка других анионов, не адсорбируемых специфически. Ионы хлора, адсорбированные на ртути при потенциалах образования каломели, повидимому, сильно деформированы, поскольку емкость электрода при этом значительно выше емкости обычного двойного слоя. Таким образом, эту систему можно рассматривать как электрод с обычным двойным слоем, состоящем из посторонних анионов, и с адсорбированным слоем хлора. При небольших концентрациях хлор-ионов здесь может одновременно наблюдаться поляризация из-за медленности образования слоя хлора на ртути и концентрационная поляризация по иону хлора. Аналогичный случай уже разбирался на примере платиноводородного электрода [3, 4], для которого, наряду с концентрационной поляризацией по молекулярному водороду, наблюдалась поляризация, связанная с образованием адсорбированного слоя водорода. Такой электрод, однако, представляет значительно более сложную систему, и для количественной проверки теории менее пригоден, чем хлорнортутный электрод.

Кроме того, в этой работе изучен ртутный электрод, находящийся в равновесии с насыщенным щелочным раствором окиси ртути. Это — пример электрода с адсорбированным слоем кислорода при одновременном наличии процесса растворения металла с образованием окиси.

1. Методика

Омическое сопротивление электролита

При измерении поляризации в переменном токе необходимо уменьшить сопротивление раствора, поскольку омическое падение напряжения в нем добавляется к величине поляризации. В случае твердого электрода это достигается расположением последнего в виде тонкой проволоки вдоль оси металлического цилиндра.

являющегося вспомогательным электродом [3]. При работе же с ртутным электродом удобно пользоваться ртутной каплей, по Грэму [5], расположив ее в центре платинового цилиндра, который служит вспомогательным электродом для поляризации переменным током. В этом случае сопротивление электролита, рассчитанное на 1 см² поверхности ртути, будет приближенно определяться выражением:

$$r_{\text{раст.}} = \frac{1}{K} \cdot \frac{S}{4\pi r} = \frac{1}{K} \cdot r, \quad (1)$$

где K — удельная электропроводность раствора, S — поверхность капли, r — ее радиус. Из формулы (1), которая верна, если радиус цилиндра много больше радиуса капли, следует, что сопротивление электролита на 1 см² поверхности должно быть прямо пропорционально радиусу капли. Мы работали с каплями, радиус которых колебался от 0,3 до 0,4 мм, а поверхность от 0,01 до 0,02 см². Расстояние между ртутной каплей и цилиндром было 2—3 мм. Измерения производились в растворе 2 N HClO₄, удельная электропроводность которого K равнялась $0,58 \frac{1}{\text{ом} \cdot \text{см}^2}$. Экспериментальное значение сопротивления электролита в нашем случае равнялось в среднем 0,06—0,08 ом·см², что близко к значениям 0,05—0,07 ом·см², находимым из (1).

Измерительная установка

Схема измерительной установки изображена на рис. 1. Мостик N , в котором производилось измерение емкости и проводимости ртутного электрода, состоял из двух постоянных сопротивлений R_1 и R_2 , переменного сопротивления R и переменной емкости C . Нулевым прибором в мостике служил катодный вольтметр V с чувствительностью 0,03 мВ на 1°. Переменное напряжение на мостик подавалось от генератора D с таким расчетом, чтобы амплитуда колебаний потенциала на электроде не превышала 10 мВ. Измерительная ячейка состояла из сосуда A . Капля M , служившая электродом, выдавливалась из резервуара со ртутью T

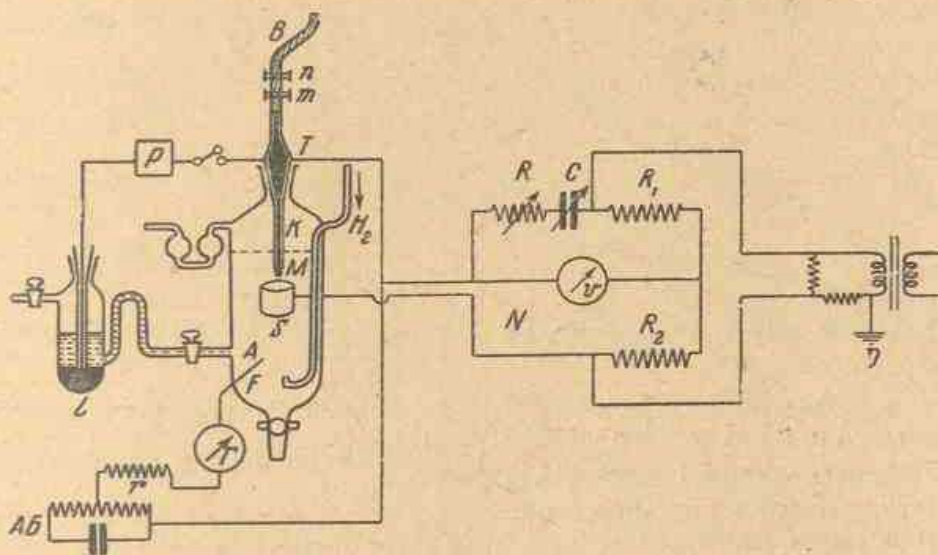


Рис. 1. Измерительная схема

через капилляр K , имевший на конце сужение, диаметром 0,08 мм. Заполнение резервуара T производилось путем всасывания ртути через капилляр K до тех пор, пока уровень ее в каучуковой трубке B не поднимался выше винтового зажима n , после чего последний завинчивался доотказа. Сжимая слегка каучук B , с помощью второго зажима m , можно было выдавить через капилляр K каплю желаемого размера. Вспомогательным электродом для поляризации переменным током служил платинированный платиновый цилиндр S диаметром 4 мм и высотой 5 мм. Поляризация постоянным током производилась при помощи вспомогательного платинового электрода F от батареи AB через сопротивление $r = 10^5 \Omega$. Сила постоянного тока измерялась гальванометром Γ с чувствительностью $3 \cdot 10^{-8}$ А на 1°. Потенциал электрода M измерялся относительно электрода сравнения L с помощью потенциометра P . Перед началом опыта через раствор в сосуде A продувался очищенный водород, пропускавшийся предварительно через ловушку

с жидким воздухом. Поверхность капли вычислялась по ее диаметру, найденному с помощью горизонтального микроскопа. За диаметр капли принималось среднее значение ее горизонтального и вертикального диаметров. Найденную таким образом величину поверхности приходилось умножать на поправочный коэффициент вследствие некоторого искажения размеров капли стенками прибора. Последний определяли путем многократного измерения истинной поверхности капли двумя независимыми методами: по весу капли и по емкости двойного слоя на ней. Оба метода приводили к одинаковому значению величины поверхности.

2. Ртутный электрод в растворе своих ионов

Измерения велись в растворах $0,01N \text{ Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + 2N \text{ HClO}_4$, $0,003N \text{ Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + 2N \text{ HClO}_4$, $0,001N \text{ Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + 2N \text{ HClO}_4$, $0,0005N \text{ Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + 2N \text{ HClO}_4$, $0,001N \text{ Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + 0,2N \text{ HClO}_4$ и $0,001N \text{ Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + 0,02N \text{ HClO}_4$. Все растворы готовились из химически чистых реактивов. Ртуть дважды перегонялась в вакууме. Измерения проводились в интервале частот от 200 до 15 тыс. герц и в интервале потенциалов от $-1,0 \text{ V}$ до 0.

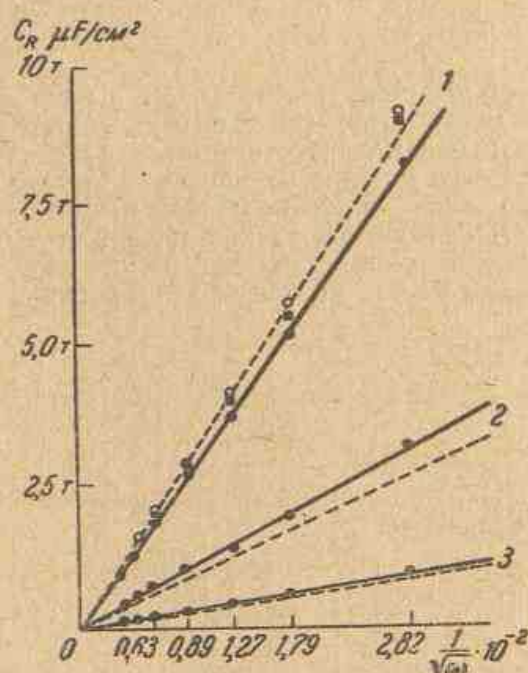


Рис. 2. Экспериментальные значения C_R (сплошные кружки) и теоретические (пунктирные линии) значения $\bar{C}_R$ для ртутного электрода в растворе своих ионов как функция

$$\frac{1}{V\omega}$$

1 — $0,01N \text{ Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + 2N \text{ HClO}_4$; 2 — $0,003N \text{ Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + 2N \text{ HClO}_4$; 3 — $0,001N \text{ Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + 2N \text{ HClO}_4$, $0,001N \text{ Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + 0,2N \text{ HClO}_4$ (пустые кружки), то же $+0,02N \text{ HClO}_4$ (квадраты)

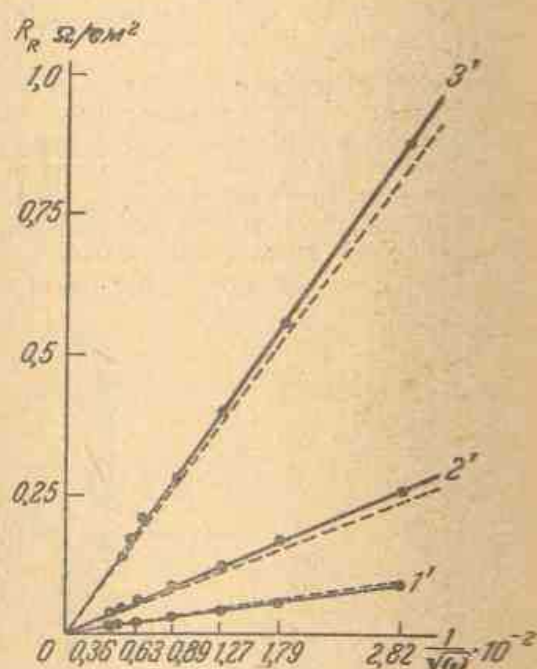


Рис. 3. Экспериментальные значения R_R (сплошные кружки) и $\frac{1}{\omega C_R}$ (пунктирные линии) для ртутного электрода в растворе своих ионов

как функция $\frac{1}{V\omega}$

1' — $0,01N \text{ Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + 2N \text{ HClO}_4$; 2' — $0,003N \text{ Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + 2N \text{ HClO}_4$; 3' — $0,001N \text{ Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + 2N \text{ HClO}_4$

В табл. 1 приведены результаты измерений емкости C_R и сопротивления R_R ячейки, полученные для каждого раствора при соответствующем равновесном потенциале. На рис. 2 и 3 нанесены точки соответственно значения емкости C_R (кривые 1, 2, 3 рис. 2) и сопротивления R_R электрода (кривые 1', 2', 3' рис. 3) против $\frac{1}{V\omega}$. Для разбавленных растворов HClO_4 C_R и R_R также нанесены на рисунки

Таблица 1

Емкость $C_{\text{я}}$ и сопротивление $R_{\text{я}}^*$, рассчитанные на 1 см² ртутного электрода в растворах: 0,01N Hg₂(NO₃)₂ + 2N HClO₄, 0,003N Hg₂(NO₃)₂ + 2N HClO₄, 0,001N Hg₂(NO₃)₂ + 2N HClO₄ и 0,0005N Hg₂(NO₃)₂ + 2N HClO₄ (при равновесных потенциалах)

Hz	0,01N Hg ₂ (NO ₃) ₂ + + 2N HClO ₄		0,003N Hg ₂ (NO ₃) ₂ + + 2N HClO ₄		0,001N Hg ₂ (NO ₃) ₂ + + 2N HClO ₄		0,0005N Hg ₂ (NO ₃) ₂ + + 2N HClO ₄	
	$C_{\text{я}}$ в $\mu\text{F}/\text{см}^2$	$R_{\text{я}}$ в ом·см ²	$C_{\text{я}}$ в $\mu\text{F}/\text{см}^2$	$R_{\text{я}}$ в ом·см ²	$C_{\text{я}}$ в $\mu\text{F}/\text{см}^2$	$R_{\text{я}}$ в ом·см ²	$C_{\text{я}}$ в $\mu\text{F}/\text{см}^2$	$R_{\text{я}}$ в ом·см ²
200	8 200	0,17	3 250	0,34	950	0,99	375	1,8
500	5 220	0,134	2 090	0,25	600	0,57	234	1,04
1 000	3 750	0,126	1 470	0,2	424	0,4	180	0,68
2 000	2 800	0,115	1 020	0,16	318	0,28	134	0,46
4 000	2 050	0,11	800	0,135	212	0,23	100	0,3
6 000	1 680	0,1	620	0,124	188	0,2	85	0,22
8 000	1 320	0,1	530	0,12	166	0,17	80	0,18
12 000	940	0,1	487	0,11	148	0,14	75	0,16

Сопротивление раствора 0,08 ом·см²

* Последовательное соединение $C_{\text{я}}$ и $R_{\text{я}}$ дает схему, обладающую сопротивлением ячейки при данном растворе.

кружками и квадратами. Величины эти соответствуют активному и реактивному слагаемому сопротивления электрода, которым он обладает, если не учитывать наличие двойного слоя [1].

Они вычисляются по данным табл. 1 следующим образом. Из общего сопротивления ячейки $\left(R_{\text{я}} - \frac{j}{\omega C_{\text{я}}}\right)$ векторно вычитают сопротивление раствора, равное здесь 0,08 ом·см²; из оставшегося сопротивления, после пересчета его на проводимость, векторно вычитывают проводимость двойного слоя, емкость которого принимается равной 40 $\mu\text{F}/\text{см}^2$. Активное и реактивное слагаемые оставшегося сопротивления равны соответственно R_R и C_R .

Для величин C_R и R_R должны соблюдаться соотношения

$$C_R = \bar{C}_R, \quad (2)$$

$$R_R = R_{\text{реак}} + \bar{R}_R, \quad (3)$$

причем

$$\begin{aligned} \bar{C}_R &= \frac{2n^2 F^2}{RT} c_0 \sqrt{\frac{D}{2\omega}}, \\ \bar{R}_R &= \frac{1}{2} \frac{RT}{n^2 F^2 c_0} \sqrt{\frac{2}{D\omega}}, \end{aligned} \quad (4)$$

где D — коэффициент диффузии потенциал-определяющей частицы n и C_0 — ее валентность и концентрация, выраженная в молях на см³; F , R и T имеют обычное значение. Поскольку $\bar{R}_R = \frac{1}{\omega \bar{C}_R}$, то из (3) находим для сопротивления реакции разряда и образования ионов ртути $R_{\text{реак}}$:

$$R_{\text{реак}} = R_R - \bar{R}_R = R_R - \frac{1}{\omega \bar{C}_R} \quad (5)$$

Согласно этим формулам, сопротивление электрода (при отсутствии двойного слоя) является величиной, которая, с одной стороны, обусловлена «сопротивлением» электродной реакции, а с другой — сопротивлением, возникающим из-за медленной диффузии $\left(\bar{R}_R - \frac{j}{\omega \bar{C}_R}\right)$, где

величины $\bar{R}_R$ и $\bar{C}_R$ можно назвать соответственно «сопротивлением» и «емкостью» диффузии. Этому сложению сопротивлений реакции и диффузии отвечает схема 1 рис. 6. Из формул (2), (3) и (4) видно, что C_R и R_R должны быть линейными функциями $\frac{1}{V\omega}$, при этом прямые для C_R проходят через начало координат, а прямые для R_R должны быть параллельны первым, но сдвинуты относительно них вверх на величину $R_{\text{реакц.}}$.

Действительно, из рис. 2 видно, что экспериментальные значения C_R при нанесении их против $\frac{1}{V\omega}$ хорошо укладываются на прямые. Значения C_R не зависят, как и следовало ожидать, от концентрации HClO_4 . Величину $\bar{C}_R$, равную по (2) C_R , можно вычислить независимо по (4). Результаты такого расчета, при котором D для ионов Hg_2^{++} принималось равным (см. Кольтоф, (5а)) $9,2 \cdot 10^{-6}$ и $n=2$, нанесены на рис. 2 в виде пунктирных линий. Расхождение между вычисленными и экспериментальными значениями C_R , как видно из рисунка, невелико и может объясняться неточностью в определении концентрации и неточностью самых измерений.

Наибольший интерес представляет определение сопротивления реакции по формуле (5). Для этого величины R_R , найденные для трех растворов, нанесены точками против $\frac{1}{V\omega}$ на рис. 3. Во всех случаях точки в согласии с теорией укладываются на прямые; последние проведены сплошными линиями. Далее, на тот же чертеж по значениям $C_R = \bar{C}_R$, взятым из рис. 2, нанесены значения $\frac{1}{\omega \bar{C}_R}$ и получившиеся

точки соединены пунктирными линиями. Расстояние по вертикали между сплошными и пунктирными прямыми, относящимися к одному и тому же раствору, должно по (5) равняться $R_{\text{реакц.}}$. Из рисунка видно, что для $0,001N$ и $0,003N$ $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ расстояние между этими прямыми не превышает $0,03 \Omega \cdot \text{см}^2$. Однако пунктирные и сплошные прямые не идут параллельно друг другу, как того требует теория.

3. Ртутный электрод с адсорбированным слоем хлора

Измерения производились в растворах $2N \text{HClO}_4 + 0,1N \text{NaCl}$, $2N \text{HClO}_4 + 0,01N \text{NaCl}$ и $2N \text{HClO}_4 + 0,005N \text{NaCl}$ в интервале потенциалов от $-0,8V$ до 0 против каломельного электрода, приготовленного в том же растворе, и в интервале частот от 200 до 15 тыс. герц.

В табл. 2 приведены опытные данные, полученные при нулевом потенциале. В $0,1N \text{NaCl} + 2N \text{HClO}_4$ дисперсия емкости с частотой при всех потенциалах практически не наблюдалась, хотя при нулевом потенциале значения емкости составляли $740 \mu F / \text{см}^2$. Измерения, проведенные при тех же потенциалах в $2N \text{HClO}_4$ в отсутствие HCl , дали обычную для значения емкости двойного слоя величину $30-40 \mu F / \text{см}^2$. В растворах $0,01N \text{NaCl} + 2N \text{HClO}_4$ и $0,005N \text{NaCl} + 2N \text{HClO}_4$ при нулевом потенциале, напротив, наблюдалась сильная дисперсия емкости и сопротивления с частотой. Для анализа экспериментальных данных величины из табл. 2 пересчитывались по методу, упомянутому

Таблица 2

Емкость C_H и сопротивление R_H *, рассчитанные на 1 см² ртутного электрода в растворах: 0,1 N NaCl + 2 N HClO₄, 0,01 N NaCl + 2 N HClO₄ и 0,005 N NaCl + 2 N HClO₄ при потенциалах каломельного электрода

Hz	0,1 N NaCl + 2 N HClO ₄		0,01 N NaCl + 2 N HClO ₄		0,005 N NaCl + 2 N HClO ₄	
	C_H мФ/см ²	R_H ом·см ²	C_H мФ/см ²	R_H ом·см ²	C_H мФ/см ²	R_H ом·см ²
200	740	0,14	635	~0,2	365	0,62
500	740	0,11	585	0,18	330	0,33
1 000	740	0,11	510	0,15	298	0,20
2 000	740	0,11	454	0,13	258	0,18
4 000	740	0,11	375	0,12	225	0,14
6 000	740	0,11	356	0,11	211	0,12
8 000	740	0,11	318	0,1	186	0,12
12 000	740	0,11	294	0,1	171	0,12

Сопротивление раствора 0,08 ом·см².

* См. примечание к табл. 1

выше, на величины C_R и R_R . Для последних в этом случае должны наблюдаться соотношения (3) и соотношение

$$\frac{1}{C_R} = \frac{1}{C_{адс}} + \frac{1}{C_R} \dots \quad (6)$$

где $R_{реакц}$ — «сопротивление» реакции образования адсорбированного слоя хлора и $C_{адс}$ — равновесная емкость этого слоя, т. е. величина $nF \frac{\partial \Gamma_{Cl}}{\partial \varphi}$, где Γ_{Cl} — адсорбированное количество и n — валентность [1].

Физический смысл (3) и (6) в этом случае легко уяснить по отвечающей им электрической схеме 2 рис. 6, которая является последовательным соединением сопротивлений реакции, диффузии и реактивного сопротивления, обусловленного емкостью адсорбированного слоя.

Согласно (3) и (6), при откладывании $\frac{1}{C_R}$ против $\sqrt{\omega}$ и R_R против $\frac{1}{\sqrt{\omega}}$ должны получиться прямые линии, отсекающие на оси ординат отрезки, равные соответственно $\frac{1}{C_{адс}}$ и $R_{реакц}$. На рис. 4 нанесены зна-

чения $\frac{1}{C_R}$ против $\sqrt{\omega}$ для растворов 0,1N NaCl + 2N HClO₄ (кривая 3), 0,01N NaCl + 2N HClO₄ (кривая 2) и 0,005N NaCl + 2N HClO₄ (кривая 1). При этом, в согласии с теорией, точки уложились на прямые линии, отсекающие на оси ординат отрезки, по величинам которых для равновесной емкости адсорбированного слоя получаются значения 740 мФ/см² в растворе 0,1N NaCl', 700 мФ/см² в 0,01N NaCl' и 418 мФ/см² в 0,005N NaCl'.

Как и следовало ожидать, эти значения весьма близки к значениям емкости электрода, измеренным при низких частотах (см. табл. 2),

когда концентрационная поляризация по иону хлора практически отсутствует. На рис. 5 отложены значения R_R против $\frac{1}{V\omega}$ в растворах $0,01N \text{ NaCl} + N \text{ HClO}_4$ (кривая 2) и $0,005N \text{ NaCl} + 2N \text{ HClO}_4$ (кривая 1); при этом получились прямые линии, проходящие через начало координат. Согласно (3) это означает, что $R_{\text{реакц}} \sim 0$ и, следовательно, R_R равно сопротивлению диффузии $\bar{R}_R$. Последнее можно проверить, вычислив $\bar{C}_R$ из (6) по величине C_R и $C_{\text{адс}}$. Из (4) следует, что значения $\frac{1}{\omega \bar{C}_R}$ должны совпадать с $\bar{R}_R$, а в данном случае и с R_R . Это и видно из рис. 5, на котором значения $\frac{1}{\omega \bar{C}_R}$ нанесены кружками.

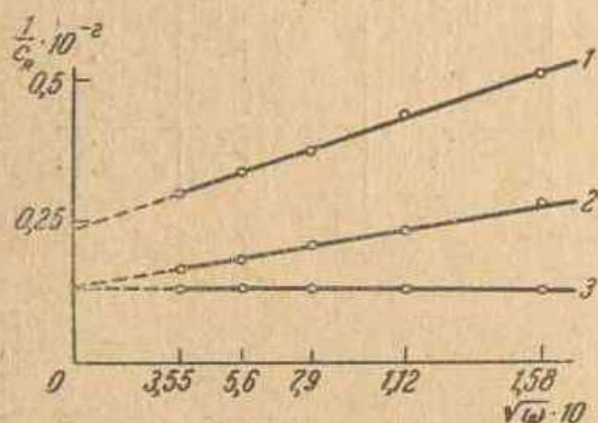


Рис. 4. Экспериментальные значения $\frac{1}{C_R}$ для ртутного электрода в присутствии ионов хлора при потенциале каломельного электрода, как функция $V\omega$.
1— $0,005 N \text{ NaCl} + 2 N \text{ HClO}_4$; 2— $0,01 N \text{ NaCl}$;
3— $0,1 N \text{ NaCl} + N \text{ HClO}_4$.

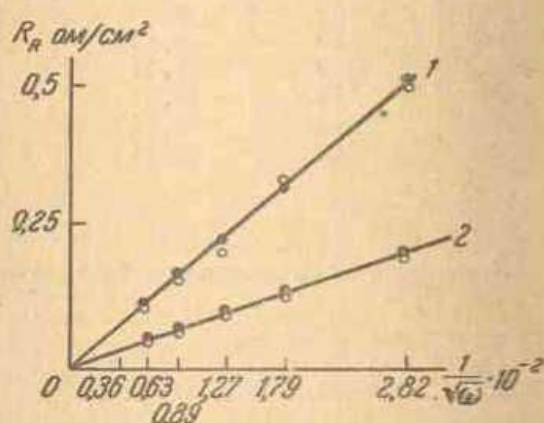


Рис. 5. Значения R_R (светлые кружки) и $\frac{1}{\omega \bar{C}_R}$ (сплошные кружки) для ртутного электрода в присутствии ионов хлора при потенциале каломельного электрода, как функции $\frac{1}{V\omega}$.
1— $0,005 N \text{ NaCl} + 2 N \text{ HClO}_4$; 2— $0,01 N \text{ NaCl} + 2 N \text{ HClO}_4$.

Необходимо отметить некоторые особенности вычисления по (4) диффузионных емкости и сопротивления ртутного электрода в растворе, содержащем хлор-ионы. Если исходить из коэффициента диффузии хлор-иона* $D=2,03 \cdot 10^{-5}$ и валентности хлора $n=1$, то получатся значения $\bar{C}_R$ приблизительно в два раза больше, чем $\bar{C}_R$, вычисленные из опытных данных по уравнению (6). Как уже отмечалось [1], n в (3) иногда может быть меньше валентности иона, образующего адсорбированный слой, вследствие того, что заряд адсорбированных анионов $nF\Gamma_A$, где Γ_A — адсорбция в молях, может превышать положительный заряд ε поверхности металла. Поэтому приблизительно $n \sim \frac{\varepsilon}{F\Gamma_A}$.

По данным Фрумкина и Иофа [6] для адсорбции хлор-ионов на ртути $n \cong 0,6$; подстановка $n=0,6$ в (3) приводит к значениям $\bar{R}_R$ и $\bar{C}_R$, близким к экспериментальным.

4. Ртутный электрод в насыщенном щелочном растворе окиси ртути

Результаты измерений, проведенных в растворах $1,5N \text{ KNO}_3 + nN \text{ KOH}$, насыщенных HgO , где $n=0; 1; 0,1; 0,01$, приведены

* См. Кольтгоф [5a], стр. 57.

в табл. 3. Ртутный электрод находится в этих условиях в равновесии с растворенной окисью ртути, вместе с тем на его поверхности, очевидно, имеется адсорбированный слой кислорода. Следовательно, переменный ток переносится здесь через границу электрод/раствор тремя путями, которым соответствуют следующие процессы: 1) заряджение двойного слоя, 2) образование и распад адсорбированного слоя кислорода, 3) образование и восстановление окиси ртути. Соединив параллельно сопротивления, обусловленные каждым из этих процессов, мы получим для электрода схему 3 или 4 рис. 6. Здесь $C_{\text{дв. сл}}$ — емкость двойного слоя, $(R_{\text{реакц}})_1$ — сопротивление реакции образования окисного слоя на ртути и $C_{\text{адс}}$ — емкость последнего, $(R_{\text{реакц}})_2$ — скорость образования окиси ртути и $\bar{R}_R$ и $\bar{C}_R$ — сопротивление и емкость для процесса диффузии окиси в раствор. Схема 4 отличается от 3 другим изображением сопротивления диффузии с помощью величин $\bar{C}_n = \frac{1}{2} \bar{C}_R$, $\bar{R}_n = 2\bar{R}_R$ (см. [1]), более удобных для уяснения по-

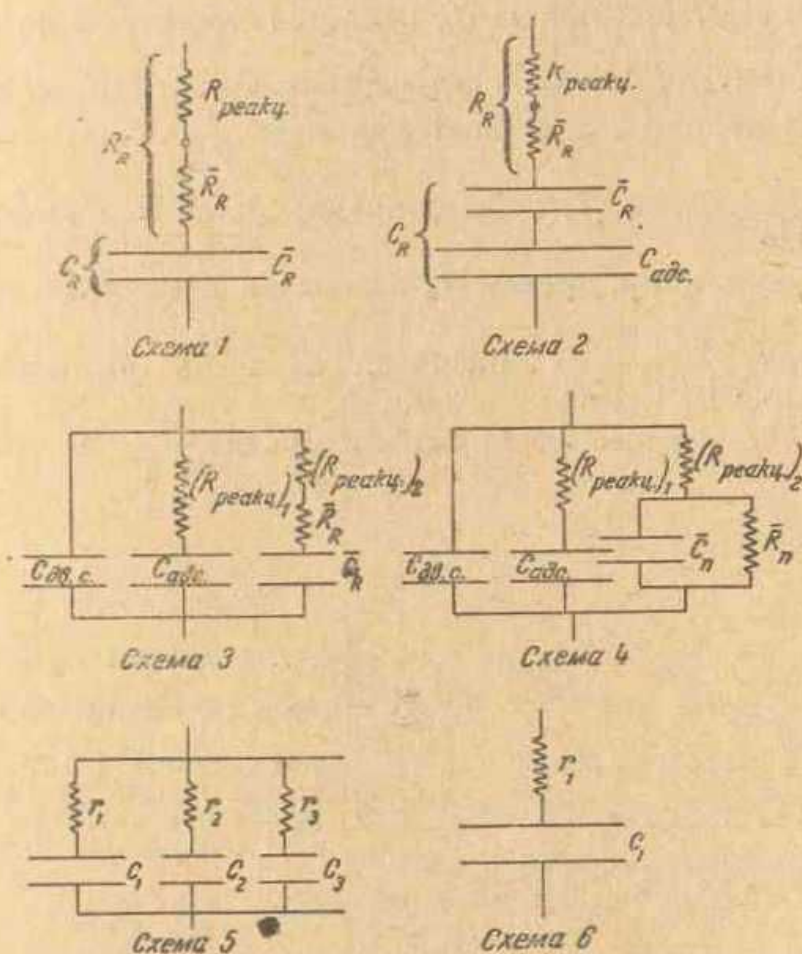


Рис. 6. Электрические схемы для различных электродов:

1. Электрод в растворе своих ионов; проводимость двойного слоя не учитывается. $R_{\text{реакц}}$ — сопротивление реакции образования и разряда ионов ртути; $\bar{R}_R$ и $\bar{C}_R$ — сопротивление и емкость диффузии ионов ртути. 2. Электрод с адсорбированным слоем хлор-ионов; проводимость двойного слоя не учитывается. $R_{\text{реакц}}$ — сопротивление реакции образования слоя хлора; $\bar{R}_R$ и $\bar{C}_R$ — сопротивление и емкость диффузии иона хлора; $C_{\text{адс}}$ — емкость адсорбированного слоя хлора. 3—4. Электрод с адсорбированным слоем кислорода в щелочном растворе 1,5 N KNO₃, насыщенном окисью ртути; проводимость двойного слоя учитывается. $C_{\text{дв.сл}}$ — емкость адсорбированного слоя кислорода; $(R_{\text{реакц}})_1$ — сопротивление реакции образования адсорбированного слоя кислорода; $(R_{\text{реакц}})_2$ — сопротивление реакции образования окиси ртути; $\bar{C}_R$, $\bar{R}_R$, $\bar{C}_n$ и $\bar{R}_n$ — емкости и сопротивления для процесса диффузии окиси. 5. Электрод, обладающий только емкостью проводимостью при наличии экипированных участков на его поверхности. 6. Незакрепленная часть поверхности электрода из схемы 3.

следующих рассуждений. Емкость $\bar{C}_n$ и проводимость $\bar{P}_n^*$, отвечающие реактивному и активному слагаемым проводимости схемы 4, являются арифметической суммой соответственно трех емкостей и трех проводимостей, обусловленных каждой из ее трех ветвей. Анализ поведения такой сложной схемы в переменном токе упрощается, если

$$\begin{aligned}(R_{\text{реакц}})_1 &= 0, \\ (R_{\text{реакц}})_2 &= 0.\end{aligned}\quad (7)$$

Тогда, как легко видеть,

$$\begin{aligned}\bar{C}_n &= C_{\text{дв.сл}} + C_{\text{адс}} + (\bar{C}_n), \\ \bar{P}_n &= \bar{P}_n\end{aligned}\quad (8)$$

где $(\bar{C}_n) = \frac{1}{2} \bar{C}_R$; $\bar{P}_n = \frac{1}{2 \bar{R}_R}$, а $\bar{C}_R$ и $\bar{R}_R$ определяются из (4). Следовательно, в этом случае величина $\bar{C}_n$ является линейной функцией $\frac{1}{V_{\omega}}$ и прямая отсекает на оси емкости отрезок $C_{\text{дв.сл}} + C_{\text{адс}}$; величина же $\bar{R}_n = \frac{1}{\bar{P}_n}$ также является линейной функцией $\frac{1}{V_{\omega}}$, но обращается в нуль вместе с $\frac{1}{V_{\omega}}$. Если (7) не выполнено, то $\bar{C}_n$ и $\bar{R}_n$ меняются с $\frac{1}{V_{\omega}}$ не по линейному закону, причем $\bar{R}_n$ стремится к пределу при $\frac{1}{V_{\omega}} \rightarrow 0$, равному $\frac{1}{(P_{\text{реакц}})_1 + (P_{\text{реакц}})_2}$. Значения $\bar{C}_n$ и $\bar{R}_n$ были вычислены по данным табл. 3** и нанесены кружками против $\frac{1}{V_{\omega}}$ на рис. 7 и 8.

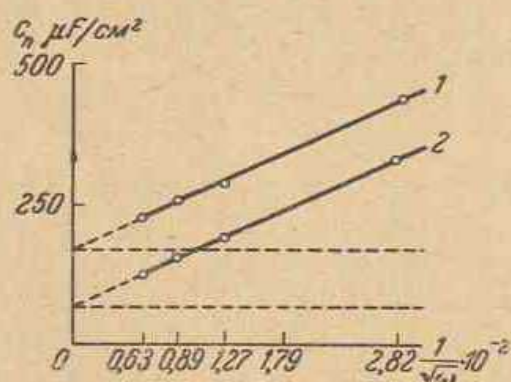


Рис. 7. Величины $\bar{C}_n$ как функция $\frac{1}{V_{\omega}}$ для ртутного электрода в щелочном растворе 1,5 N KNO_3 , насыщенном окисью ртути: 1—1,5 N $\text{KNO}_3 + 1$ N KOH; 2—1,5 N $\text{KNO}_3 + 0,01$ N KOH

Как видно, точки укладываются на прямые линии, при этом линии для $\bar{R}_n$ проходят через начало. Это говорит о выполнении условий (7) и применимости в этом случае (8). Таким образом, отрезки,

* $\bar{C}_n$ и $\bar{P}_n = \frac{1}{\bar{R}_n}$ — емкость и проводимость, параллельное соединение которых дает схему, обладающую проводимостью электрода, с учетом двойного слоя [1].

** Для этого из сопротивления ячейки векторно вычиталось сопротивление раствора и оставшееся сопротивление пересчитывалось на проводимость. Активное и реактивное слагаемые последнего дают соответственно $\bar{P}_n = \frac{1}{\bar{R}_n}$ и $\bar{C}_n$.

Таблица 3

Емкость C_n и сопротивление R_n *, рассчитанные на 1 см^2 ртутного электрода в растворах $1,5 \text{ N KNO}_3$, насыщенных окисью ртути с концентрацией щелочи 1 N , $0,1 \text{ N}$, $0,01 \text{ N KOH}$ при равновесных потенциалах

Hz	1 N KOH + 1,5 N KNO ₃ , нас. HgO		0,1 N KOH + 1,5 N KNO ₃ , нас. HgO		0,01 N KOH + 1,5 N KNO ₃ , нас. HgO		1,5 N KNO ₃ , нас. HgO	
	$C_n \mu\text{F}/\text{см}^2$	$R_n \text{ ом}\cdot\text{см}^2$	$C_n \mu\text{F}/\text{см}^2$	$R_n \text{ ом}\cdot\text{см}^2$	$C_n \mu\text{F}/\text{см}^2$	$R_n \text{ ом}\cdot\text{см}^2$	$C_n \mu\text{F}/\text{см}^2$	$R_n \text{ ом}\cdot\text{см}^2$
200	620	0,96	650	1,07	560	1,45	75	0,73
500	460	0,48	420	0,75	365	0,88	73,5	0,46
1 000	354	0,36	326	0,5	277	0,66	73	0,4
2 000	300	0,27	280	0,39	218	0,51	72,5	0,38
4 000	270	0,22	235	0,32	177	0,42	72	0,38
6 000	250	0,19	210	0,3	160	0,38	71	0,38
8 000	230	0,19	200	0,28	150	0,35	70	0,38
12 000	208	0,19	187	0,28	136	0,33	69	0,38
	Сопротивление раствора 0,16 ом·см ²		Сопротивление раствора 0,27 ом·см ²		Сопротивление раствора 0,28 ом·см ²		Сопротивление раствора 0,35 ом·см ²	

* См. примечание к табл. 1.

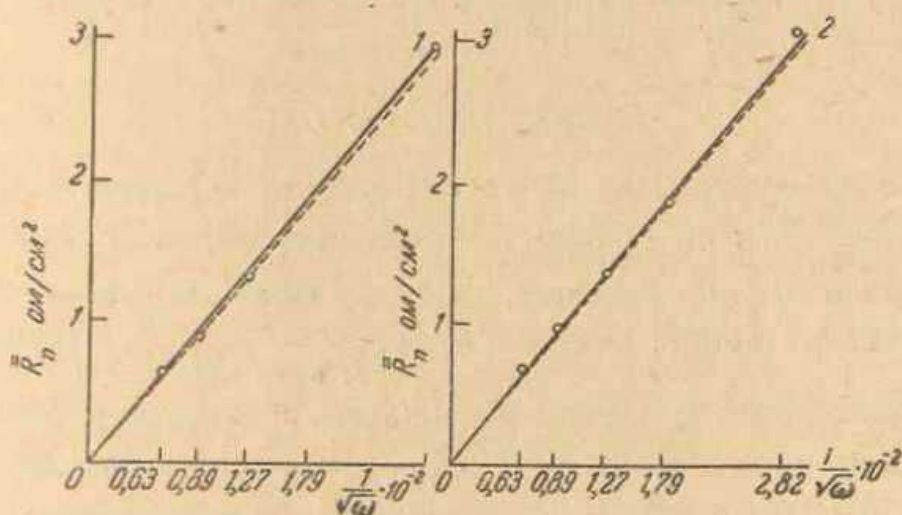


Рис. 8. Величины $\bar{R}_n$ (круги) как функции $\frac{1}{\sqrt{\omega}}$ для ртутного электрода в щелочном растворе KNO_3 , насыщенном окисью ртути. 1— $1,5 \text{ N KNO}_3 + 1 \text{ N KOH}$; 2— $1,5 \text{ N KNO}_3 + 0,01 \text{ N KOH}$; пунктир дает значения $\frac{1}{\omega C_n}$, вычисленные по данным рис. 7; сплошные линии дают $\bar{R}_n$, вычисленные теоретически

отсекаемые на оси емкости прямыми 1 и 2 рис. 7, дают сумму $C_{\text{дв. сл.}} + C_{\text{диф.}}^{\text{с.}}$, которая для 1 N KOH оказывается равной $175 \mu\text{F}/\text{см}^2$ и для $0,01 \text{ N KOH}$ $70 \mu\text{F}/\text{см}^2$. Величины же $\bar{R}_n = \bar{R}_n = \frac{1}{\Pi_n}$.

С помощью (8) легко определить из экспериментальных данных для $\bar{C}_n$ величину $\bar{C}_n$, т. е. емкость, обусловленную диффузией окиси ртути. Величину эту удобно находить графически, проведя из точки

пересечения линий 1 и 2 с осью емкости прямые, параллельные оси $\frac{1}{V\omega}$, как это сделано на рис. 7 (пунктирные линии). Восставив перпендикуляр к оси $\frac{1}{V\omega}$ в какой-либо ее точке, мы найдем $\bar{C}_n$ для данной частоты как расстояние между точками его пересечения с прямой 1 или 2 и соответствующей параллельной прямой. Как видно из рис. 7, значения $\bar{C}_n$ одинаковы для растворов 1 N и 0,01 N КОН, как этого и следовало ожидать, поскольку величины эти зависят только от концентрации и коэффициента диффузии окиси ртути, и, следовательно, мало зависят от концентрации щелочи*. С другой стороны, величина $C_{адс}$ должна зависеть от концентрации щелочи и уменьшаться с последней, как это и наблюдается на рис. 7. Для величин $\bar{C}_n$ и $\bar{R}_n$, определяемых процессом диффузии окиси ртути, должно соблюдаться равенство $\bar{R}_n = \frac{1}{\omega \bar{C}_n}$. Действительно, экспериментальные значения $\bar{R}_n$ на рис. 8 хорошо укладываются на прямые $\frac{1}{\omega \bar{C}_n}$, вычисленные по величинам $\bar{C}_n$ с помощью рис. 7, как это и должно быть, если $\bar{R}_n = \bar{R}_n$. Величины $\bar{C}_n = \frac{1}{2} \bar{C}_R$ и $\bar{R}_n = 2 R_R$ могут быть, кроме того, вычислены независимо по (4). Не найдя в литературе данных для коэффициента диффузии D и растворимости HgO в применявшихся нами щелочных растворах KNO₃, мы определили эти величины экспериментально по предельному току, идущему через капельный ртутный электрод, поляризуемый катодно в наших растворах. Из теории полярографии известно, что сила i_d этого тока в μA равна

$$i_d = 605nD^{1/2}cm^{1/2}t^{1/2},$$

где D — коэффициент диффузии в см²сек⁻¹, c — концентрация окиси ртути в $\frac{\text{миллимолях}}{\text{литр}}$, m — скорость вытекания ртути в миллиграммах сек.⁻¹, t — время образования капли в секундах, n — валентность диффундирующих ионов. Отсюда $D^{1/2}cn = \frac{i_d}{605m^{1/2}t^{1/2}}$. Значения этой

величины, найденные путем измерения i_d для различных растворов, применявшихся нами, приведены в табл. 4. Зная $D^{1/2}cn$ можно по (4) найти $\bar{R}_R$ и $\bar{R}_n = 2 \bar{R}_R$. Прямые $\bar{R}_n = \frac{1}{V\omega}$, вычисленные для растворов 1 и 3 табл. 4, нанесены сплошными линиями на рис. 8. Экспериментальные точки для $\bar{R}_n$ хорошо укладываются на эти прямые.

Обсуждение результатов

Здесь мы хотим главным образом оценить точность определения $R_{\text{реакц}}$ по измерению емкости и сопротивления в переменном токе.

* Однако при достаточно малых концентрациях последней скорость образования окиси будет лимитироваться скоростью диффузии гидроксила, и величины $\bar{C}_n$ должны будут уменьшаться, как это видно из данных табл. 3 для раствора 1,5 N KNO₃; действительно, в последнем измерение емкости электрода с частотой, зависящее от наличия диффузионного слагаемого в общей емкости, становится очень незначительным по сравнению с величиной изменения емкости в растворах, содержащих 1 N и 0,01 N КОН.

Таблица 4

№ п/п.	Р а с т в о р	$D^{1/2}cn$
1	1,5 N KNO ₃ + 1 N KOH	$1,68 \cdot 10^{-3}$
2	1,5 N KNO ₃ + 0,1 N KOH	$1,76 \cdot 10^{-3}$
3	1,5 N KNO ₃ + 0,01 N KOH	$1,78 \cdot 10^{-3}$

При выводе формул поляризации в переменном токе предполагалось, что сопротивление раствора, отнесенное к 1 см² поверхности электрода, является одинаковой величиной для всех точек его поверхности. На неправильность этого допущения в случае электрода в форме капли указал Грэм [5], обнаруживший влияние частичной экранировки поверхности капли стенками капилляра на распределение поляризующего тока. Последнее должно приводить к тому, что в измеряемом сопротивлении ячейки появятся слагаемые, обусловленные экранировкой и не имеющие отношения к электрохимическим и диффузионным процессам. Физическую природу этого эффекта можно уяснить, рассматривая схему 5 рис. 6, где большой конденсатор C_1 означает основную часть поверхности электрода, по которой имеется равномерное распределение тока, попадающего к C_1 через сопротивление раствора r_1 . Буквами $C_2, C_3 \dots$ обозначены емкости экранированных участков поверхности, значительно меньшие чем C_1 , к которым ток попадает через сопротивления $r_2, r_3 \dots$, значительно большие чем r_1 . Легко убедиться, что при частоте $\omega \rightarrow 0$ емкость такой схемы* стремится к $C_1 + C_2 + C_3 \dots$, сопротивление же растет и стремится к величине, которая может значительно превысить r_1 . При $\omega \rightarrow \infty$ емкость ее стремится к C_1 , сопротивление же — к величине, близкой к r_1 .

Действительно, такие явления можно обнаружить по нашим измерениям. Для этого рассмотрим ход экспериментальных значений R_n и C_n с частотой в растворах 2 N HClO₄ в отсутствие ионов ртути, приведенный на рис. 9 при различных потенциалах. Измеряемые емкость и сопротивление, как видно из рисунка, мало меняются при изменении частоты от 4000 до 12000 Hz и, следовательно, ячейку при этих частотах можно заменить схемой 6 рис. 6, элементы которой можно идентифицировать с величинами r_1 и C_1 схемы 5. При снижении частоты, начиная с 4000 Hz, увеличивается измеряемое сопротивление при почти постоянной емкости. Из рис. 9 видно, что в интервале потенциалов от 0,1 до 0,8 V этот ход сопротивления с частотой почти не зависит от потенциала. С другой стороны, из рис. 10 видно, что ход этот уменьшается с ростом сопротивления раствора, а также и с увеличением емкости электрода. Эти факты указывают, что зависимость сопротивления R_n от частоты, обнаруживаемая при низких частотах в этих случаях, не обусловлена наличием каких-либо медленных электродных процессов и поэтому для ее объяснения естественно привлечь схему 5 рис. 6. Вычитая из об-

щей проводимости ячейки $\left(\frac{1}{R_n + \frac{j}{\omega C_n}} \right)$, проводимость схемы 6, для которой r_1 и C_1 найдены по измерениям при высоких частотах, мы

* Здесь предполагается, что эта схема уравнивается в мостике против последовательно соединенных емкости и сопротивления, величины которых принимают соответственно за «емкость» и «сопротивление» нашей схемы 3.

найдем суммарное слагаемое проводимости, обусловленное экранированными участками $C_2, C_3 \dots$ при каждой частоте.

Результаты расчета, приведенные в табл. 5, показывают, что слагаемое, вносимое экранированными участками, оказывается активным и составляет в среднем около 3% от проводимости неэкранированной части электрода, причем абсолютная величина его несколько возрастает с проводимостью электрода.

На основе этих данных можно составить представление о природе экранированных участков, влияющих на измеряемое сопротивление

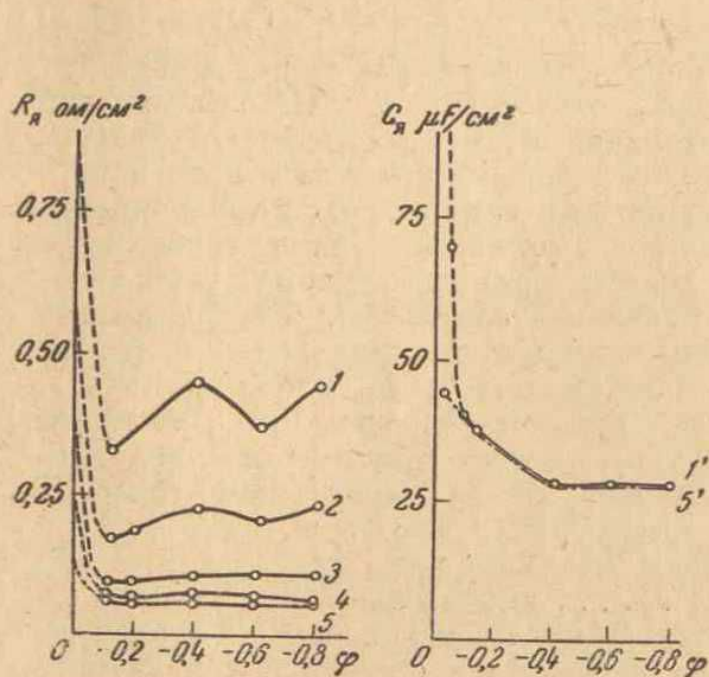


Рис. 9

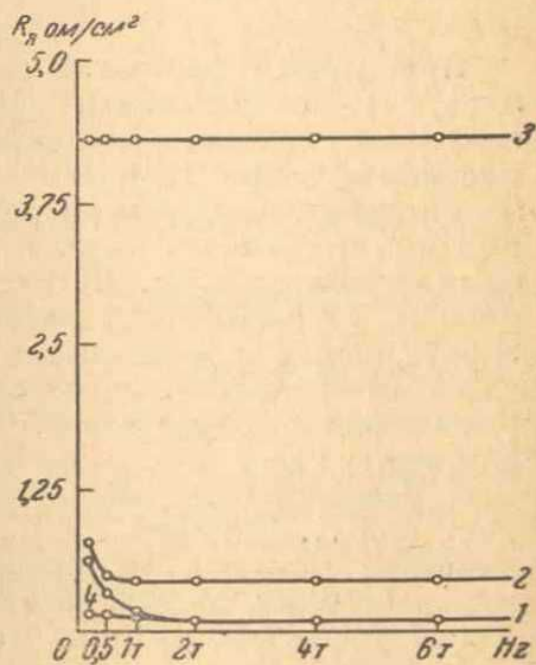


Рис. 10

Рис. 9. Зависимость R_a и C_a для ртутного электрода в 2 N HClO_4 от потенциала и частоты тока. Потенциалы измерены против ртутного электрода в растворе 0,005 N $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$; кривая 1 для R_a снята при частоте 500 Hz; 2 — 1000 Hz; 3 — 2000 Hz; 4 — 4000 Hz, 5 — 12 000 Hz. Кривая 1' для C_a снята при частоте 500 Hz, 5' — 12 000 Hz.

Рис. 10. Зависимость активного компонента сопротивления R_a в HClO_4 различной концентрации при потенциале 0,4 V, от частоты тока; 1 — 2 N HClO_4 — сопротивление раствора 0,08 $\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$; 2 — 0,2 N HClO_4 — сопротивление раствора 0,46 $\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$; 3 — 0,02 N HClO_4 — сопротивление раствора 4,3 $\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$; 4 — 0,1 N $\text{NaCl} + 2$ N HClO_4 — сопротивление раствора 0,08 $\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$ *

в случае ртутной капли. Повидимому, вследствие смачивания стенок капилляра раствором часть поверхности ртути внутри капилляра может работать как электрод. Даже при проникании раствора на 0,3—0,5 мм вверх по капилляру, имеющему диаметр 0,08 мм, поверхность экранированных участков составит только 5% от поверхности капли и этим объясняется малое влияние этих участков на измеряемую емкость электрода даже при низких частотах. С другой стороны, сопротивление тонкого слоя раствора, втянутого между стеклом и ртутью, будет велико по сравнению с сопротивлением свободного раствора, омывающего каплю, чем объясняется значительное влияние экранированных участков на измеряемое сопротивление ячейки именно при низких частотах. Для уяснения обнаруженной нами зависимости слагаемого, возникающего от экранированных участков, от общей проводи-

* Емкость электрода $740 \mu\text{F/cm}^2$.

Таблица 5

Зависимость слагаемого проводимости, обусловленного экранированными участками, от общей проводимости для ртутного электрода в растворе 2 N HClO₄ при потенциале 0,6 В и в растворе 0,1 N NaCl + 2 N HClO₄ при разных потенциалах

Раствор	Потенциал в В	Емкость электрода	Частота Hz	Проводимость электрода	Слагаемое проводимости от экраниров. участков в Ω	Процентное отно- шение слагаемого проводимости от экранированн. участков к общей проводимости ωC
		$\mu/F\text{см}^2$		ωC в Ω		
2 N HClO ₄	0,4	26	200	$3,3 \cdot 10^{-2}$	$7,6 \cdot 10^{-4}$	2,3
	0,4	26	500	$8,2 \cdot 10^{-2}$	$10,7 \cdot 10^{-4}$	1,3
	0,4	26	1000	$16 \cdot 10^{-2}$	$5,6 \cdot 10^{-4}$	0,3
2 N HClO ₄ + + 0,1 N NaCl	0,01	580	200	$73 \cdot 10^{-2}$	$25 \cdot 10^{-3}$	3,4
	0,02	454	200	$57 \cdot 10^{-2}$	$28 \cdot 10^{-3}$	4,9
	0,03	212	200	$27 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-3}$	2,2
	0,045	162	200	$20 \cdot 10^{-2}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$	1,4

мости электрода*, учтем, что, при малых проводимостях $\frac{1}{\omega C_2}$, $\frac{1}{\omega C_3}$..., участки, лежащие ближе к входу в капилляр, будут вести себя как чистая емкость, поскольку, например, $r_2 \ll \frac{1}{\omega C_2}$. При продвижении в глубь капилляра величины сопротивлений растут и, например, r_3 может стать больше $\frac{1}{\omega C_3}$... Эти отдаленные участки внесут активное слагаемое в проводимость ячейки, величина которого будет определяться расстоянием между ними и входом в капилляр. Чем выше проводимость электрода, тем ближе к входу расположатся участки, дающие активное слагаемое проводимости, и тем оно окажется выше.

Увеличение удельного сопротивления раствора должно выключать экранированные участки, т. е. уменьшать эффект. Все это и наблюдается на опыте.

Как видно из табл. 5, при работе с ртутной каплей можно приближенно учесть слагаемое проводимости, возникающее от экранированных участков, отнимая векторно от общей проводимости электрода активную проводимость, составляющую в среднем 30% от первой. Этой поправкой мы пренебрегали при построении кривых рис. 2, 3, 4 и 5, 6, 7 и 8 по величинам C_R и R_R из табл. 1, 2 и 3, принимая, что последние целиком обусловлены неэкранированной поверхностью электрода. Введя такую поправку, мы получали некоторое уменьшение разности между величинами R_R и $\frac{1}{\omega C_R}$, т. е. уменьшение $R_{\text{реакц}}$; при этом

ошибка, вносимая в величину находимой по (5) $R_{\text{реакц}}$, из-за наличия экранированных участков может составить в этих опытах около 30% от величины R_R , что дает, например, для кривых 1 рис. 2 $0,03 \Omega \cdot \text{см}^2$. С другой стороны, и точность измерения сопротивления не превышает здесь $0,03 \Omega \cdot \text{см}^2$. Поскольку сама $R_{\text{реакц}}$, находимая по данным рис. 3 и 5, близка к $0,03 \Omega \cdot \text{см}^2$, то последнюю величину нужно рассматривать как нижний предел для величины сопротивления соответствующих реакций, и, следовательно, скорость их при равновесных потенциалах в растворах с концентрацией этих ионов

* Равной здесь ωC , где C берется из 3 столбца табл. 5.

$10^{-3} N$, выраженная в электрических единицах, должна быть больше чем $\frac{RT}{nF} \frac{1}{0,03 \Omega}$, что составляет $0,4 \text{ A/cm}^2$ для разряда ионов ртути, и $0,8 \text{ A}$ для адсорбции хлора. Те же значения можно принять и для нижних пределов скорости электрохимической адсорбции кислорода и образования окиси ртути. Скорости эти, таким образом, лежат на пределе точности измерений по этому методу. Точность метода в случае электрода в форме капли можно, вероятно, повысить, устранив экранированные участки, например, применяя капилляр из материала, не смачиваемого раствором. Обращает внимание тот факт, что скорость адсорбции хлора и кислорода на ртути оказывается, согласно этим измерениям, значительно выше, чем скорость адсорбции этих веществ на платине [3]. Это различие, как указал авторам А. Н. Фрумкин, можно истолковать, учтя, что адсорбция галоида и кислорода на поверхностном атоме металла должна ослаблять его связь с соседями [7]. Поэтому скорость адсорбции должна падать с увеличением прочности решетки металла.

Выражаем благодарность А. Н. Фрумкину за постоянный интерес к этой работе и ценные советы.

Выводы

1. Измерены емкость и сопротивление ртутного электрода, имевшего форму капли при частотах от 200 до 12000 Hz, при равновесном потенциале в растворе 2 N HClO_4 , содержавшем $0,01 \text{ N}$, $0,003 \text{ N}$, $0,001 \text{ N}$ и $0,0005 \text{ N Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ и в растворах $0,2 \text{ N}$ и $0,02 \text{ N HClO}_4$, содержавших $0,001 \text{ N Hg}_2(\text{NO}_3)_2$. Те же измерения произведены в 2 N HClO_4 , содержавшей $0,1 \text{ N}$, $0,01 \text{ N}$ и $0,005 \text{ N NaCl}$ при потенциалах от 0 до 1 V против каломельного электрода в том же растворе, и в $1,5 \text{ N KNO}_3$, насыщенном HgO , содержавшем 1 N , $0,1 \text{ N}$ и $0,01 \text{ N KOH}$.

2. По найденным данным были вычислены «сопротивление» и «емкость» диффузии и «сопротивление» реакции для изученных случаев, т. е. для реакции разряда ионов ртути, анодного растворения ртути с образованием окиси и для образования адсорбированных слоев хлора и кислорода на ртути. Диффузионные сопротивления были вычислены независимо по коэффициенту диффузии, концентрации и валентности реагирующих частиц. Экспериментальные и теоретические значения диффузионных сопротивлений совпали между собой в пределах точности измерений, что свидетельствует о правильности применяемых формул для поляризации в переменном токе.

3. Сопротивления реакций оказались для всех изученных случаев близкими к величине погрешности при измерении сопротивлений, составлявшей в этих опытах $0,03 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Это дает для нижнего предела скорости этих реакций величину $0,4\text{—}0,8 \text{ A/cm}^2$.

4. Рассмотрено влияние неравномерности распределения поляризующего тока на результаты измерений и ориентировочно оценены ошибки, вносимые в экспериментальные данные этим фактором.

5. Значительно большая скорость адсорбции хлора и кислорода на ртути, найденная здесь, по сравнению со скоростью их адсорбции на Pt была истолкована при допущении, что адсорбция сопровождается ослаблением связи атома металла, на котором адсорбируется хлор или кислород, с металлической решеткой. При этом скорость адсорбции должна уменьшаться с прочностью решетки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эршлер, Исследование кинетики электродных реакций с помощью переменных токов, Журн. физ. хим. **22**, 683, 1948.
 2. F. K $\ddot{u}$ ger, Zschr. f. phys. Chem., **45**, 1, 1903.
 3. Долин, Эршлер, Журн. физ. хим., **14**, 886, 1940.
 4. Фрумкин, Долин, Эршлер, Журн. физ. хим., **14**, 916, 1940.
 5. C. Grahame, J. Amer. Chem. Soc., **68**, 2, 301, 1946.
 - 5a. Кольтгоф, Полярография, стр 252.
 6. Фрумкин, Иофа, Журн. физ. хим., **13**, 931, 1939.
 7. Эршлер, Журн. физ. хим., **18**, 134, 1944.
-