

К ВОПРОСУ ОБ АНОДНОМ РАСТВОРЕНИИ АМАЛЬГАМЫ ЦИНКА

В. В. Лосев

В опубликованной недавно работе А. И. Зебревой, М. Т. Козловского и С. П. Бухман [1] при кулометрическом определении анодного выхода цинка по току при анодном растворении амальгамы цинка в подкисленном растворе 0,1 М NaCl наблюдались высокие выходы 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 цинка 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 М NaCl, атмосфера водорода) таким катодным процессом может быть лишь выделение водорода. Приближенный расчет показывает, что скорость выделения водорода на ртутном или амальгамном электроде указывает, что скорость выделения водорода ниже, чем наблюдавшаяся в работе [1] скорость саморастворения цинка (1—1,5 мА/см²). 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 Zn⁶⁵, по нарастанию активности раствора в сочетании с измерением количества пропущенного электричества медным микрокулометром**. Применялся раствор 0,1 М NaCl + 0,01 N H₂SO₄, 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 мА/см²*** 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 сопряжении 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 полувольты анодной полярограммы амальгамы цинка в положительную сторону с ростом концентрации амальгамы (этот сдвиг сопровождался увеличением углового коэффициента зависимости $(\Delta E - I g \frac{i_d - i}{i})$ от 0,031 до 0,228 В)****. 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 В по нормальному водородному электроду.

**** Аналогичный эффект наблюдался также при снятии анодной полярограммы с применением амальгам олова различных концентраций [5]; в этом случае потенциалы полувольты лежат примерно на 0,5 В 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]

$$i_0 = k c_a^\alpha c_p^\beta,$$

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. Плесскова и Н. Б. Миллер [8] $\alpha = 0,25$, по данным Герингера [7] $\alpha = 0,28$.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
31. XII. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Зибрева, 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. Coorner, 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. Плессков, Н. Б. Миллер, Труды Совещания по электрохимии стр. 165, Изд-во АН СССР, 1953.