

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. Б. МИЛЛЕР и В. А. ПЛЕСКОВ

**ИЗМЕРЕНИЕ ТОКОВ ОБМЕНА НА АМАЛЬГАМНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ
ПРИ ПОМОЩИ РАДИОАКТИВНЫХ ИНДИКАТОРОВ**

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 4 VII 1950)

Величина тока обмена, выражающая скорость обмена ионами между электродами и раствором, играет существенную роль в механизме многих электродных процессов, поскольку с ней тесно связаны обратимость электрода, перенапряжение и тому подобные явления.

Однако, так как большинство электродных реакций идет относительно быстро, наши знания в этой области еще очень недостаточны. Б. В. Эршлером ⁽¹⁾ был разработан метод исследования кинетики электродных реакций при помощи наложения переменного тока на поляризованный электрод; этим методом К. И. Розенталь и Б. В. Эршлер ⁽²⁾ определили порядок величины тока обмена между ртутью и ее ионами в растворе. По их данным, ток обмена был равен около 0,4—0,8 а/см², что лежало, однако, на пределе точности измерений.

Другую, более прямую возможность нахождения токов обмена открывает применение радиоактивных индикаторов. Идея этого метода заключается в том, что металл в одной из фаз „помечается“ его радиоактивным изотопом, после чего измеряется скорость нарастания радиоактивности в другой фазе. Очевидно, что при этом необходимо устранение диффузионных затруднений в обеих фазах, вследствие чего этот метод применим к жидким электродам, внутри которых возможно осуществление достаточного перемешивания.

Впервые подобные измерения были проведены Гро ⁽³⁾, однако они были выполнены при помощи несовершенной методики и не являются достоверными.

В настоящем сообщении излагаются данные, полученные нами для токов обмена на электродах из жидких амальгам висмута, свинца и цинка в растворах их солей.

Амальгамы готовились электролитически (в случае висмута часть металла вводилась в амальгаму непосредственно), причем в электролит добавлялось определенное количество раствора радиоактивного изотопы: Bi²¹⁰ (RaE, T_{1/2} = 5 дней), Pb²¹⁰ (RaD, T_{1/2} = 22 года) или Zn⁶⁵ (T_{1/2} = 250 дней).

После окончания электролиза амальгамы отфильтровывались через узкий капилляр в эвакуированные ампулы. Концентрации амальгам (в атомных %) были равны: 0,703 для Bi, 0,983 для Zn и 0,587 для Pb; во всех случаях они не очень далеко отступали от насыщения. Растворы солей в бидистиллате тщательно обезгаживались и также переводились в ампулы.

Амальгама (6 мл) и раствор (12 мл) приводились в соприкосновение в стеклянном эвакуированном приборе, снабженном внутренней

магнитной мешалкой, с числом оборотов 50—500 в минуту. Конструкция мешалки позволяла осуществлять энергичное перемешивание как амальгамы, так и раствора при значительной тангенциальной скорости раствора относительно амальгамы.

Наращение радиоактивности раствора во время опыта в случае висмута измерялось непосредственно, при помощи алюминиевого β -счетчика Гейгера, помещенного около небольшого тонкостенного окошка в боковой стенке прибора. Для цинка (радиоактивный изотоп которого Zn^{65} дает проникающее γ -излучение) и свинца радиоактивность измерялась путем отбора проб раствора во время опыта (без нарушения вакуума); количество RaD определялось по равновесному количеству RaE . Поверхность соприкосновения амальгамы с раствором во всех случаях была равна $5,5 \text{ см}^2$.

При вращении мешалки со скоростями в пределах 150—350 об/мин, результаты почти не зависели от скорости вращения; при больших скоростях происходило явное увеличение работающей поверхности амальгамы. Все основные измерения были проведены при скорости вращения мешалки 250 об/мин.

Изменение радиоактивности раствора со временем хорошо выражалось кинетическим уравнением

$$\ln \frac{n_{\infty}}{n_{\infty} - n} = \frac{A + B}{AB} s \cdot r t,$$

где n — активность в момент времени t , n_{∞} — активность после установления равновесия распределения радиоактивного изотопа между обеими фазами, A и B — количества исследуемого металла в амальгаме и в растворе, r — ток обмена (в $\text{г/см}^2 \text{ сек.}$), s — поверхность электрода.

Найденные на опыте равновесные величины n_{∞} в пределах экспериментальных ошибок совпадали с вычисленными, что доказывало отсутствие побочных реакций (например, растворения или окисления металла).

1. В и с м у т. Исследовался обмен в растворах $\text{BiCl}_3 + \text{HCl}$ (1*N*). Были получены следующие данные:

c_{BiCl_3}	(г·экв / л) =	0,7	0,14	0,07	0,018	0,007	0,0012	0,0006
I	(ма / см^2) =	119	31	14,2	3,7	1,4	0,3	0,09

2. Ц и н к. Измерялся обмен в растворах ZnSO_4 , ZnCl_2 и $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$. Для первых двух солей результаты практически совпали, для $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ надежных данных получить не удалось из-за побочной реакции окисления амальгамы нитратом. Данные для ZnSO_4 :

c_{ZnSO_4}	(г·экв / л) =	2,0	0,66	0,2	0,1	0,05	0,02	0,01	0,005
I	(ма / см^2) =	80	46	27,5	14,0	7,4	3,2	1,7	0,87

3. С в и н е ц. Измерения были проведены только с тремя концентрациями $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$:

$c_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2}$	(г·экв / л) =	0,4	0,1	0,01
I	(ма / см^2) =	42,0	14,0	1,6

Как следует из рассмотрения приведенных данных, ток обмена в крепких растворах для всех трех исследованных нами амальгам имеет порядок 0,1—0,04 а/см². С понижением концентрации раствора ток обмена, естественно, падает, причем для Zn и Bi наблюдается почти строгая пропорциональность между I и c при $c < 0,2N$. При большей концентрации ток обмена растет медленнее.

Эти результаты свидетельствуют о том, что для изученных нами металлов реакции обмена $Me \rightleftharpoons Me^{n+}$ протекают хотя и с большой, но с конечной скоростью, доступной непосредственному измерению; для насыщенных амальгам или твердых металлов ток обмена должен быть, естественно, несколько выше, о чем свидетельствуют и упоминающиеся уже данные К. И. Розенталя и Б. В. Эршлера (²).

В связи с этим необходимо упомянуть, что в недавно опубликованной работе Хасинского и Коттен (⁴), изучавших обмен в системе Hg/Hg_2 при помощи радиоактивного изотопа Hg^{203} , была найдена относительно гораздо меньшая скорость обмена, не совместимая как с нашими данными, так и с данными Розенталя и Эршлера. Причина этого расхождения заключается, возможно, в том, что, как показало наше исследование, в некоторых случаях (например, для амальгамы цинка) ток обмена резко падает в присутствии даже следов капиллярно-активных загрязнений, адсорбирующихся на поверхности электрода; наличие подобных загрязнений в опытах Хасинского и Коттен не было исключено.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступило
4 VII 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. В. Эршлер, ЖФХ, **22**, 683 (1948). ² К. И. Розенталь и Б. В. Эршлер, ЖФХ, **22**, 1344 (1948). ³ J. Groh, Zs. phys. Chem., **128**, 449 (1927).
⁴ M. Hassinky et M. Cottin, Journ. chim. phys., **46**, 476 (1949).