

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 изотопа: 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 бидистилляте 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.

Нарастание 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 см².

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

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

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 г/см² 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. Висмут. Исследовался обмен в растворах $BiCl_3 + HCl$ (1N). 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. Цинк. Измерялся обмен в растворах $ZnSO_4$, $ZnCl_2$ и $Zn(NO_3)_2$. Для первых двух солей результаты практически совпадали, для $Zn(NO_3)_2$ 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. Свинец. Измерения были проведены только с тремя концентрациями $Pb(NO_3)_2$:

$c_{Pb(NO_3)_2}$ (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. Розенталь 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 Розенталь 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).