

А. Г. СТРОМБЕРГ и А. З. БРАЙНИНА

СТАЦИОНАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ, ТОК ОБМЕНА И ТОК ЗАРЯЖЕНИЯ АМАЛЬГАМНОГО КАПЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 21 IV 1954)

В предыдущих работах одного из авторов (¹⁻³) установлен новый опытный факт — отклонение стационарного* потенциала амальгамного капельного электрода в растворе ионов этого же металла от равновесного потенциала, измеренного на неподвижной амальгаме. В данной работе дается количественная теория амальгамного капельного электрода и ее экспериментальная проверка.

На рис. 1 приведено схематическое изображение электрокапиллярной кривой на ртути в растворе данного индифферентного электролита ($\sigma = f(\varphi)$), ток заряжения ртутного капельного электрода в этом растворе (2) и необратимая анодно-катодная волна (3) на амальгамном капельном электроде в растворе ионов этого металла и того же индифферентного электролита. В точке b пересечения поляризационной кривой 3 с кривой тока заряжения 2 имеем равновесный потенциал φ_p , так как весь внешний ток расходуется на зарядку двойного слоя вновь образующейся поверхности амальгамы на капельном электроде (4), стр. 108). В точке a пересечения поляризационной кривой 3 с линией 1 нулевого тока гальванометра имеем стационарный потенциал φ_c , так как, хотя внешний ток отсутствует, но на электроде протекает анодный процесс ионизации металла из амальгамы (например, $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e$), доставляющий отрицательные заряды вновь образующейся поверхности амальгамы в соответствии с термодинамической электрокапиллярной кривой. Разница между потенциалами точек a и b дает сдвиг стационарного потенциала $\eta_c = \varphi_p - \varphi_c$. Истинный (фарадеевский) ток i , идущий на электрохимический процесс, мы можем получить, если из внешнего тока $i_{оп}$, измеренного гальванометром, вычтем часть тока i_3 , расходуемую на зарядку вновь образующейся поверхности амальгамы на капельном электроде: $i = i_{оп} - i_3$ (кривая 5).

Изложенные выше качественные соображения можно рассмотреть количественно при помощи математических соотношений, полученных

* Стационарный потенциал на амальгамном капельном электроде определяется другой физической причиной, чем стационарный потенциал при саморастворении металлов ((⁴), стр. 284). Но общим в обоих явлениях является одностороннее течение электрохимического процесса при отсутствии внешнего тока.

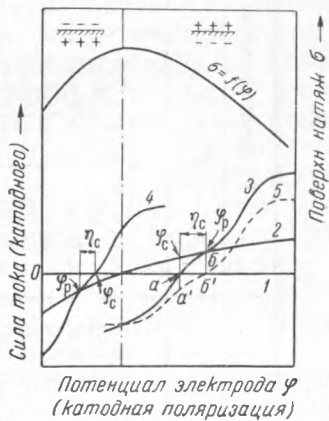


Рис. 1

Таблица 1

№ кривых	Металл	Опытные данные				Графические данные				$i_0, \mu\text{a}$	α	β	$i_c, \mu\text{a}$	Выч. $\eta_c, \text{ в}$
		$\varphi_p, \text{ в}$	$\varphi_c, \text{ в}$	$\eta_c, \text{ в}$	$\varphi_p, \text{ в}$	$\varphi_c, \text{ в}$	$\eta_c, \text{ в}$							
3	Медь	+0,050	+0,031	+0,019	+0,050	+0,030	+0,020	$14 \cdot 10^{-3}$	0,8	0,18	—	—0,032	+0,018	
4	Висмут	—0,090	—0,090	0,000	—0,090	—0,090	0,000	100	—	—	—	—	—	
5	Олово	—0,455	—0,398	—0,057	—0,456	—0,400	—0,056	$9 \cdot 10^{-3}$	0,30	0,42	—	+0,060	—0,058	
6	Олово*	—0,441	—0,427	—0,014	—0,442	—0,424	—0,018	$6 \cdot 10^{-2}$	—	—	—	—	—	
7	Кадмий	—0,620	—0,520	—0,100	—0,596	—0,506	—0,090	$5 \cdot 10^{-3}$	0,12	0,33	—	+0,080	—0,108	
8	Цинк	—1,010	—0,780	—0,230	—1,010	—0,790	—0,220	$9 \cdot 10^{-3}$	0,13	0,14	—	+0,108	—0,229	

* Концентрация ионов и атомов олова в 10 раз больше, чем в других опытах.

из теории замедленного разряда-ионизации. Для необратимой анодно-катодной волны на амальгамном капельном электроде одним из авторов (1) получено на основе теории замедленного разряда-ионизации ((4), стр. 172) следующее выражение:

$$\frac{i}{i_0} = \frac{I_k - i}{I_k} e^{\frac{\alpha}{b'} \eta} - \frac{I_a + i}{I_a} e^{-\frac{\beta}{b'} \eta}, \quad (1)$$

где i — сила тока (фарадеевского) при поляризации η (i и η считаются положительными для катодной поляризации); i_0 — ток обмена ((4), стр. 134); I_k и I_a — катодный и анодный предельные токи; α и β — коэффициенты теории замедленного разряда-ионизации (при данном потенциале $\alpha + \beta = 1$); $b' = 0,0257/z$ (z — заряд ионов металла). Показано ((1), что это уравнение удовлетворительно описывает необратимые электродные процессы на амальгамном капельном электроде.

В случае правильности изложенного выше качественного объяснения стационарный потенциал должен, очевидно, удовлетворять этому уравнению при силе тока, равной и противоположной по направлению току заряжения при стационарном потенциале (см. рис. 1). При этом мы получаем следующее соотношение между сдвигом стационарного потенциала η_c , током обмена i_0 и током заряжения i_c :

$$\frac{i_c}{i_0} = \frac{I_k - i_c}{I_k} e^{\frac{\alpha}{b'} \eta_c} - \frac{I_a + i_c}{I_a} e^{-\frac{\beta}{b'} \eta_c}. \quad (2)$$

Если предельные токи (анодный и катодный) значительно превышают ток заряжения, а сдвиг стационарного потенциала превышает величину $0,05/\alpha z$ (или $0,05/\beta z$), то уравнение (2) упрощается:

$$\eta_c = \frac{b}{\alpha} \lg \frac{i_c}{i_0}. \quad (3)$$

В уравнениях (2) и (3) η_c и i_c считаются положительными при катодной поляризации, т. е. когда стационарный потенциал расположен положительнее потенциала нулевого заряда ($\varphi_c > \varphi_n$) (рис. 1, 4). Если $\varphi_c < \varphi_n$, то в уравнении (2) нужно η_c и i_c считать отри-

пательными (а в уравнении (3) множителем перед логарифмом будет коэффициент b/β вместо b/α ; $b = 0,059/z$ при 25°).

Для проверки этих теоретических соображений нами получены поляризационные кривые на амальгамном капельном электроде в растворе $0,1 \text{ M K}_2\text{SO}_4$ и камфоры (насыщ.) для пяти металлов: медь, висмут*, олово, кадмий и цинк. Концентрация атомов металла в амальгаме и ионов металла в растворе во всех опытах, кроме особо оговоренных, равна 10^{-3} моль/л. Камфора добавлялась в раствор для уменьшения тока обмена и увеличения необратимости электродного процесса. С тем же капельным электродом был снят также ток заряжения на ртути. Кроме того, при помощи компенсационного метода непосредственно измерялся стационарный потенциал на амальгамном капельном электроде и равновесный потенциал на амальгамном неподвижном электроде. Результаты опытов приведены в табл. 1 и на рис. 2**.

Из таблицы видно, что сдвиг стационарного потенциала, вычисленный непосредственно по опытным данным для равновесного и стационарного потенциала, хорошо согласуется с величиной, найденной графическим способом из пересечения поляризационной кривой с кривыми тока заряжения и нулевого тока гальванометра и с величиной, вычисленной по уравнениям (2) и (3) при значениях тока обмена i_0 , коэффициентов α и β и тока заряжения i_c , приведенных в таблице. В свете изложенных выше теоретических соображений получают разъяснение также рассмотренные ниже опытные данные (см. также (2) и (3)).

1. Стационарный потенциал в случае меди сдвинут в отрицательную сторону, а в случае олова, кадмия и цинка — в положительную сторону (кривые 3, 5, 7 и 8 на рис. 2). Это объясняется тем, что стационарный потенциал в случае меди расположен положительнее, а в случае олова, кадмия и цинка — отрицательнее потенциала нулевого заряда (см. также кривые 3 и 4 на рис. 1 и пояснение, данное нами).

2. В случае висмута сдвиг стационарного потенциала отсутствует (кривая 4 на рис. 1). Это объясняется тем, что равновесный потенциал висмута почти совпадает с потенциалом нулевого заряда ртути. Кроме того, ток обмена висмута очень велик.

3. При увеличении в 10 раз концентрации ионов и атомов олова сдвиг стационарного потенциала уменьшается (кривые 5 и 6 на рис. 2). Это объясняется тем, что при этом увеличивается ток обмена (см. уравнения (2) и (3)).

4. В ряду металлов олово, кадмий и цинк сдвиг стационарного потенциала увеличивается (кривые 6, 7, 8) с увеличением отрицательного значения равновесного потенциала. Это объясняется тем, что хотя ток обмена в рассматриваемых трех случаях почти одинаков (см. табл. 1), но ток заряжения при стационарном потенциале увели-

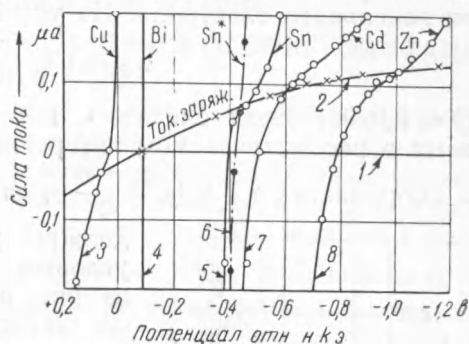


Рис. 2

* В случае висмута в качестве индифферентного электролита применялся раствор 6 M HCl для предупреждения гидролиза соли висмута в растворе.

** Все электродные потенциалы в таблице, на рисунках и в тексте приведены по отношению к насыщенному каломельному электроду. Характеристика капилляра: $m = 4,18 \text{ мг/сек}$; $\tau = 2,6 \text{ сек}$; средняя во времени поверхность амальгамного электрода равна $0,025 \text{ см}^2$.

чивается в ряду олово, кадмий и цинк в связи с удалением стационарного потенциала от потенциала нулевого заряда. Эти качественные соображения можно проверить количественно при помощи формул, приведенных выше, если выразить ток заряжения по формуле (⁴), стр. 108):

$$i_c = C(\varphi_n - \varphi_c) v, \quad (4)$$

где C — емкость 1 см² двойного слоя амальгамы (или ртути); v — средняя скорость образования новой поверхности амальгамы, вытекающей из капельного электрода. Из уравнений (3) и (4) получаем:

$$\eta_{c\beta} = b \lg Cv + b \lg \frac{\varphi_n - \varphi_c}{i_0} \quad (5)$$

($b = 0,0296$). Если считать C и v приближенно постоянными величинами в рассматриваемом интервале потенциалов, то точки на графике в координатах $\eta_{c\beta}$ и $\lg \frac{\varphi_n - \varphi_c}{i_0}$ для указанных выше трех металлов

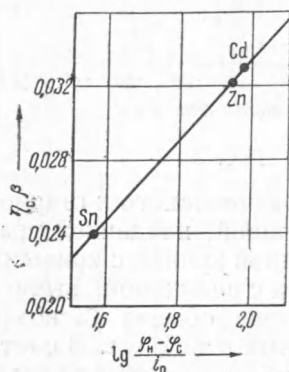


Рис. 3.

должны расположиться на прямой линии с угловым коэффициентом 0,0296. Как видно из рис. 3, это предсказание теории хорошо подтверждается опытными данными. Все три точки располагаются на прямой линии с угловым коэффициентом 0,022.

5. В предыдущей работе (³) показано, что с уменьшением концентрации камфоры сдвиг стационарного потенциала амальгамы кадмия уменьшается. Это объясняется тем, что при этом увеличивается ток обмена и, в соответствии с формулами (2) и (3), уменьшается сдвиг стационарного потенциала.

6. В той же работе (³) показано, что с увеличением скорости капания амальгамы сдвиг стационарного потенциала амальгамы кадмия увеличивается. Это объясняется тем, что при этом увеличивается скорость образования новой поверхности амальгамы и, соответственно, увеличивается ток заряжения (см. формулу (4)).

Таким образом, теория стационарного потенциала амальгамного капельного электрода, развитая в данной работе, и приведенные опытные данные подтверждают теорию замедленного разряда-ионизации. Кроме того, эта работа показывает применимость теории замедленного разряда-ионизации для объяснения механизма действия поверхностно-активных веществ в соответствии со взглядами А. Н. Фрумкина (⁵).

В заключение считаем своим приятным долгом поблагодарить акад. А. Н. Фрумкина и В. В. Лосева за ряд ценных замечаний при подготовке рукописи к печати.

Уральский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступило
4 III 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Г. Стромберг, Докт. диссерт., Свердловск, 1951. ² А. Г. Стромберг, М. С. Гутерман, ЖФХ, 27, 993 (1953). ³ А. Г. Стромберг, Р. А. Питателева, ДАН, 89, 1071 (1953)*. ⁴ А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий и др., Кинетика электродных процессов, М., 1952. ⁵ А. Н. Фрумкин, ДАН, 85, 377 (1952).

* В статью (³) необходимо внести следующие исправления: 1) На рис. 1 по оси абсцисс напечатано +0,04; 0; -0,04; -0,08; -0,12; -0,16; должно быть +0,4; 0; -0,4; -0,8; -1,2; -1,6. 2) В табл. 1, строка 1 напечатано -0,016; должно быть +0,016; напечатано -0,007; должно быть +0,007. 3) На стр. 1072, строка 10 напечатано 5,6·10; должно быть 5,6·10⁻³.