Доклады Академии наук СССР
1955. Том 100, № 1

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. В. ЛОСЕВ

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ИОНИЗАЦИИ И РАЗРЯДА ИОНОВ МЕТАЛЛОВ ПРИ ПОМОЩИ РАДИОАКТИВНЫХ ИНДИКАТОРОВ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 6 VII 1954)

При изучении скоростей электрохимических процессов путем поляризационных измерений поддается определению лишь разность скоростей анодного и катодного процессов. Так например, сила катодного поляризующего тока выражает с достаточной степенью точности истинную скорость катодного процесса лишь при потенциалах, достаточно удаленных от равновесного потенциала, тогда как вблизи последнего, когда скорость протекающего одновременно анодного процесса становится сравнимой со скоростью катодного процесса, сила катодного тока уже не является мерой истинной скорости катодного процесса разряда ионов металла ([1]). В этих условиях истинная скорость данного электродного процесса может быть измерена только при помощи изотопных индикаторов. В сочетании со снятием поляризационных кривых измерения при помощи изотопных индикаторов дают возможность определять скорость не только прямого, но и обратного электродного процесса при данном потенциале, что имеет существенное значение для выяснения механизма стадии, определяющей скорость всего электрохимического процесса.

Одним из условий использования изотопных и, в частности, радиоактивных индикаторов для количественного определения скорости истинного электродного процесса, например скорости ионизации металла, является равномерное распределение как радиоактивных, так и устойчивых частиц металла в обеих фазах. При соблюдении этого условия, которое может быть легко осуществлено в случае системы, состоящей из амальгамы и раствора соли данного металла, скорость ионизации металла ($Me \rightarrow Me^{n+} + ne$) может быть найдена следующим образом. Пусть меченая амальгама, содержащая n_a г-ат. металла и обладающая активностью I_0, приведена в соприкосновение с неактивным раствором, содержащим n_p г-ат. соли того же металла и подвергнута катодной поляризации. Тогда нарастание активности раствора dI за время dt выражается уравнением

$$dI = \frac{(I_0 - I)}{n_a} \frac{i_a S dt}{nF} - \frac{I}{n_p} \frac{i_к S dt}{nF}, \qquad (1)$$

где I — активность раствора в момент времени t; i_a и $i_к$ — истинные скорости анодного и катодного процессов при данном потенциале в $а/см^2$; n — число электронов, участвующих в суммарной электрохимической реакции; S — поверхность амальгамы в $см^2$.

Если n_a и n_p остаются в ходе опыта неизменными, то после элементарного преобразования и интегрирования уравнения (1) получаем решение в виде:

$$\ln\left[1-\left(1+\frac{n_a}{n_p}\,\frac{i_к}{i_a}\right)\frac{I}{I_0}\right]=-\frac{i_a S}{n_a n F}\left(1+\frac{n_a}{n_p}\,\frac{i_к}{i_a}\right)t. \qquad (2)$$

Уравнение (2) значительно упрощается, если создать такие условия опыта, когда можно пренебречь как изменением активности амальгамы в ходе опыта, так и разрядом активных ионов цинка. Это упрощение возможно в том случае, если I на несколько порядков меньше I_0 и второй член в левой части уравнения (2) мал по сравнению с единицей. Тогда после разложения левой части уравнения (2) в ряд можно ограничиться первым членом, и получается следующее выражение для скорости нарастания активности раствора:

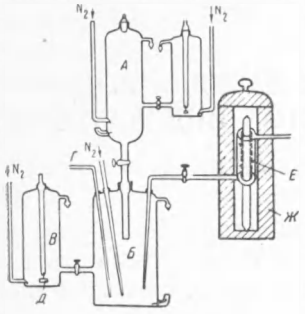


Рис. 1

$$I=\frac{i_a I_0 S}{n_a n F}\,t. \qquad (3)$$

Следовательно, для вычисления истинной скорости анодного процесса i_a надо определить наклон прямой линии, выражающей зависимость I от t.

Путем сочетания радиохимических и поляризационных измерений нами были изучены процессы ионизации и разряда ионов цинка на амальгаме цинка при помощи прибора, изображенного на рис. 1. В ячейке A путем электролиза раствора $ZnSO_4$, содержащего изотоп Zn^{65}, готовилась меченая амальгама цинка. Затем амальгама сливалась в ячейку $Б$ и туда же вводился неактивный раствор $ZnSO_4$ из B. Потенциал амальгамы измерялся относительно электрода сравнения $Hg\,/\,Hg_2SO_4$, $1н\,H_2SO_4$, соединенного с ячейкой $Б$ посредством сифона $Г$. Приготовление амальгамы и все измерения проводились в атмосфере очищенного от кислорода азота, который служил также для перемешивания раствора. В момент соприкосновения с раствором амальгама подвергалась катодной поляризации при помощи вспомогательного платинового электрода $Д$. При этом, наряду с катодным процессом разряда ионов цинка, протекает также, хотя и со значительно меньшей скоростью, анодный процесс ионизации цинка, мерой скорости которого является скорость нарастания активности раствора. Для измерения активности раствора из него периодически отбирались небольшие пробы в кольцевую стеклянную кювету E с двойными стенками, надетую на счетную трубку и помещенную в свинцовую защитную камеру $Ж$. После каждого измерения активности проба возвращалась обратно в $Б$.

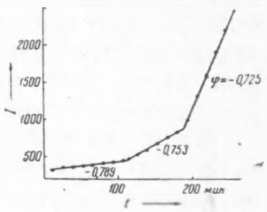


Рис. 2

Значения активности раствора при постоянном потенциале φ изображались графически в виде функции от времени (см. рис. 2), и согласно уравнению (3) вычислялась истинная скорость анодного процесса i_a при данном значении φ. Таким же путем определялась величина i_a при другом постоянном значении φ и т. д. Найденные таким образом значения i_a представлены на рис. 3 в виде функции от потенциала амальгамы ($а$) наряду с поляризационными кривыми, снятыми в ходе того же опыта по току ($б$). Сочетая снятую радиохимическим путем анодную кривую с поляризационными кривыми, нетрудно построить также кривую истинной скорости катодного процесса ($в$) и, следовательно, получить полную поляризационную диаграмму амальгамы металла.

При помощи описанной методики нами была изучена зависимость истинной скорости анодного и катодного процессов от потенциала для амальгамы цинка в растворе $ZnSO_4$ в области, включающей равновесный потенциал φ_p (ввиду высокого перенапряжения водорода на амальгаме Zn ее стационарный потенциал практически совпадает с равновесным, потенциалом), при различных концентрациях цинка в амальгаме (от 0,02 до 0,6 ат. %) и в растворе (от 0,02 до 1 *н*). Поскольку скорость обмена ионов цинка между амальгамой и раствором $ZnSO_4$ весьма велика*, то для заметного смещения φ от φ_p приходится поляризовать электрод большими токами, при которых в обеих фазах может наступать концентрационная поляризация, искажающая результаты радиохимических и поляризационных измерений. На основании литературных данных ([4,5]) мы использовали во всех опытах добавки к раствору небольшого количества сернокислого тетрабутиламмония ($5 \cdot 10^{-5}$ *М*) для снижения тока обмена**.

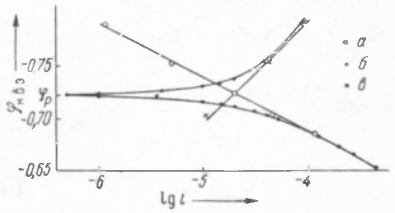


Рис. 3

При этом ток обмена снижался более чем в 100 раз и концентрационная поляризация практически отсутствовала. Результаты одного из опытов представлены на рис. 3 (0,1 *н* $ZnSO_4$; 0,6% амальгама). Точки кривой, снятой радиохимическим методом, ложатся на анодную поляризационную кривую при достаточном удалении от φ_p в положительную сторону, что может служить проверкой правильности результатов, полученных радиохимическим методом.

Из рис. 3 видно, что даже при сильной катодной поляризации амальгамы, например при сдвиге φ на 60—70 мв в отрицательную сторону от φ_p, процесс ионизации цинка продолжает протекать с заметной скоростью. Во всей изученной области концентраций амальгамы и раствора в интервале потенциалов свыше 100 мв, включающем φ_p, между φ и логарифмом i_a существует линейная зависимость: $\varphi = a_A + b_A \lg i_a$. Коэффициент наклона анодной кривой для 0,6% амальгамы и 1 *н* $ZnSO_4$ составляет 0,051 в, что соответствует значению $\beta = 2{,}3\, RT / b_A F = 1{,}16$***. Между φ и логарифмом $i_к$ также наблюдается линейная зависимость, причем коэффициент наклона катодной кривой составляет 0,090 —0,095 в, что соответствует значению $\alpha = 0{,}64$****.

Результаты изучения зависимости скорости истинного анодного процесса от концентрации амальгамы представлены на рис. 4. Как видно

---

* При измерении тока обмена между амальгамой цинка (0,6 ат.%) и 1 *н* $ZnSO_4$ (расчеты производились с учетом протекания обратного процесса и изменения активности амальгамы, т. е. по уравнению типа (2)) нами была получена величина $2 \cdot 10^{-2}$ а / см², что по порядку величины согласуется с литературными данными ([2,3]).

** Судя по электрокапиллярным данным, а также по результатам изучения влияния ионов тетрабутиламмония на перенапряжение водорода на ртутном электроде ([6]), в изученном нами интервале потенциалов адсорбция ионов тетрабутиламмония на ртути практически не меняется. Следует также отметить, что хотя ионы тетрабутиламмония сильно повышают перенапряжение водорода на ртути, а также перенапряжение разряда ионов Zn^{++} на цинковом электроде, они не влияют на наклон соответствующих кривых перенапряжения ([5–7]); можно предположить, что и в наших условиях ионы тетрабутиламмония вызывают лишь торможение электродных процессов, не меняя их механизма.

*** Обычно в это выражение вводят n, что соответствует $\alpha + \beta = 1$, однако мы считаем более целесообразным в данном случае принять $\alpha + \beta = 2$, чтобы не предрешать вопроса о механизме процесса ионизации.

**** Для построения истинной катодной кривой практически нельзя использовать те точки, которые сняты при потенциалах более положительных, чем φ_p; поэтому результаты определения наклона этих кривых менее точны, чем результаты определения наклона анодных кривых.

при заданной концентрации Zn^{++} в растворе (1 *н* $ZnSO_4$) и при уменьшении концентрации амальгамы анодные кривые сдвигаются в положительную сторону, причем коэффициент их наклона остается неизменным. Судя по предварительным данным, зависимость i_a от концентрации амальгамы является линейной. При постоянной концентрации амальгамы изменение концентрации раствора в пределах от 0,02 до 0,3 *н* не влияет на положение анодных кривых, что указывает на независимость скорости анодного процесса от концентрации ионов цинка в растворе. Полученные нами результаты свидетельствуют о том, что наиболее медленной стадией процесса анодного растворения амальгамы является ионизация металлического цинка; полученная зависимость может быть выражена следующим уравнением: $i_a = k\,[Zn]_{ам}\, e^{\beta F\varphi/RT}$.

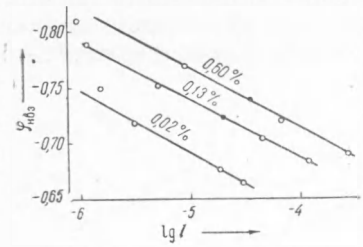


Рис. 4

Ионизация атомов цинка может протекать либо путем одновременного отщепления 2 электронов, либо путем 2 последовательных одноэлектронных стадий: $Zn \rightarrow Zn^+ + e$; $Zn^+ \rightarrow Zn^{++} + e$. Как было отмечено ранее ([8]), наиболее вероятно допущение, что первая стадия является равновесной*; в этом случае скорость всего анодного процесса определяется скоростью второй стадии.

$$i_a = k'\,[Zn^+]\, e^{\beta' F\varphi/RT} = k''\,[Zn]_{ам}\, e^{(1+\beta')F\varphi/RT} = k''\,[Zn]_{ам}\, e^{\beta F\varphi/RT},$$

где $\beta = 1 + \beta'$ и, следовательно, $\beta > \alpha$ (поскольку $\alpha + \beta = 2$), что согласуется с нашими опытными данными. Допущение, что наиболее медленной стадией анодного процесса является первая, приводит аналогичным образом к соотношению $\alpha > \beta$, которое противоречит нашим данным. Следует отметить, что наши данные не исключают также возможность того, что медленной стадией электродного процесса является одновременное отщепление двух электронов.

Выражаю благодарность акад. А. Н. Фрумкину за ценные советы при обсуждении результатов данной работы.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
24 VI 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Н. Фрумкин, Труды 2-й конф. по коррозии металлов, **1**, 5 (1940). [2] Н. Б. Миллер, В. А. Плесков, ДАН, **74**, 323 (1950). [3] Б. В. Эршлер, К. И. Розенталь, Тр. совещ. по электрохим., 1953, стр. 446. [4] В. А. Плесков, Н. Б. Миллер, там же, стр. 165. [5] З. А. Иофа, Е. П. Андреева, Н. В. Николаева, там же, стр. 294. [6] З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов и др., ЖФХ, **13**, 1105 (1939). [7] А. И. Левин, Е. А. Укше, В. С. Колеватова, ЖФХ, **28**, 116 (1954). [8] А. Н. Фрумкин, ДАН, **85**, 373 (1952). [9] K. Vetter, Zs. f. Naturforsch., 7a, 328 (1952); Zs. f. Elektrochem., **56**, 797 (1952).

* Если скорости обеих стадий сравнимы по величине, то токи обмена, получаемые путем экстраполяции анодной и катодной поляризационных кривых до φ_p должны быть различны ([9]). Поскольку в наших условиях токи обмена, определяемые путем экстраполяции поляризационных кривых до φ_p, с достаточной степенью точности совпадают и равны истинному току обмена (см. рис. 3) и к тому же кривая зависимости $\lg i_a$ от φ во всех опытах сохраняет линейный характер в области φ_p, то скорости двух последовательных одноэлектронных переходов не могут быть близки по порядку величины, и, следовательно, одну из этих стадий можно рассматривать как равновесную.