

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Г. СТРОМБЕРГ и М. К. ИВАНЦОВА

**ТОК ОБМЕНА НА АМАЛЬГАМНОМ КАПЕЛЬНОМ ЭЛЕКТРОДЕ
И СОСТАВ РАЗРЯЖАЮЩИХСЯ КОМПЛЕКСОВ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 15 VII 1954)

Одним из нас (А. Г. Стромберг) показано, что если процесс разряда — ионизации протекает достаточно медленно, то на амальгамном капельном электроде получается раздвоенная анодно-катодная волна, которая при определенных упрощающих предположениях удовлетворительно описывается уравнением, выведенным на основе теории замедленного разряда — ионизации (1):

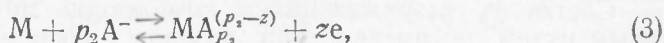
$$\frac{i}{i_0} = \frac{I_k - i}{I_k} e^{\frac{\alpha}{b'} \eta} - \frac{I_a + i}{I_a} e^{-\frac{\beta}{b'} \eta}, \quad (1)$$

где i — сила тока при поляризации η (i и η считаются положительными при катодной поляризации); I_k и I_a — катодная и анодная предельные точки; α и β — коэффициенты разряда и ионизации (их сумма при данном потенциале равна единице: $\alpha + \beta = 1$); $b' = b/2,3 = RT/zF$; i_0 — ток обмена. Как известно, ток обмена — это количество электричества, которое участвует в электродной реакции в единицу времени при равновесном потенциале. Ток обмена на амальгамном капельном электроде можно вычислить в общем случае непосредственно из уравнения (1), подставляя в него опытные данные, полученные при поляризационных измерениях. Или, если ток обмена достаточно мал ($i_0 < 0,01 I$, где $I = I_k$ или I_a), то для вычисления тока обмена можно пользоваться более простой формулой, которая является следствием уравнения (1)*:

$$\lg i_0 = \beta \lg I_k + \alpha \lg I_a - \frac{\alpha\beta}{b} \Delta\varphi_{1/2,ак}, \quad (2)$$

где $b = 2,3$ $b' = 2,3 RT/zF$; $\Delta\varphi_{1/2,ак}$ — разность анодного и катодного потенциалов полуволн. Таким образом, чем меньше ток обмена, тем больше разность анодного и катодного потенциалов полуволн.

Если на амальгамном капельном электроде разряжаются комплексы по уравнению:



то ток обмена на электроде может быть выражен на основании общих кинетических соображений уравнением (1):

$$i_0 = K_2 C_M C_A^{p_2} e^{\frac{\beta}{b'} \varphi_p}, \quad (4)$$

* Значение коэффициента α ($\beta = 1 - \alpha$) вычислялось по формуле, которая также является следствием уравнения (1):

$$\alpha = \Delta\varphi_{1/2,a} / \Delta\varphi_{1/2,k}, \quad (a)$$

где $\Delta\varphi_{1/2,a}$ — разность анодного и обратимого потенциалов полуволн. Обратимый потенциал полуволны $\varphi_{1/2,обр}$ вычисляется по формуле

$$\varphi_{1/2,обр} = \varphi_p - b \lg \frac{I_k}{I_a}. \quad (б)$$

где C_M и C_A — концентрации атомов металла в амальгаме и комплексообразующих ионов (или молекул) в растворе на поверхности электрода при равновесном потенциале φ_p .

Предположим, что отсутствует заметная адсорбция атомов металла и комплексообразующих ионов на поверхности электрода и что ψ_1 -потенциал на электроде мал. Тогда концентрации C_M и C_A на поверхности электрода (при равновесном потенциале) можно считать равными соответствующим концентрациям внутри амальгамы и внутри раствора.

Если при прочих постоянных условиях менять только концентрацию комплексообразующих ионов (или молекул) в растворе, то из уравнения (4) после его логарифмирования и дифференцирования получим:

$$\frac{\partial \lg i_0}{\partial \lg C_A} = p_2 + \frac{\beta}{b} \frac{\partial \varphi_p}{\partial \lg C_A}. \quad (5)$$

Геришер ⁽²⁾ предположил, что состав p_1 комплексов, которые находятся в растворе в преобладающем количестве, может отличаться от состава p_2 комплексов, которые непосредственно разряжаются на электроде. Если мы примем это предположение, то из термодинамического выражения для равновесного потенциала получим:

$$\frac{\partial \varphi_p}{\partial \lg C_A} = -\beta p_1. \quad (6)$$

Подставляя (6) в (5), получим*:

$$\frac{\partial \lg i_0}{\partial \lg C_A} = p_2 - \beta p_1. \quad (7)$$

Из уравнения (7) следует, что с увеличением концентрации комплексообразующих ионов ток обмена может или увеличиваться или уменьшаться в зависимости от численного соотношения первого и второго слагаемых в формуле (7). При этом во всех случаях на графике в координатах $\lg i_0$ и $\lg C_A$ должна получаться прямая линия, угловой коэффициент которой равен $p_2 - \beta p_1$. Состав комплекса в растворе легко определяется из графика в координатах φ_p и $\lg C_A$ в соответствии с уравнением (6). Таким образом, из опытных данных по влиянию концентрации комплексообразующих ионов на ток обмена и равновесный потенциал можно определить состав разряжающихся комплексов. Для измерения тока обмена при разных концентрациях комплексообразующих ионов Геришер ⁽²⁾ применял метод переменного тока, предложенный Л. И. Долиным, Б. В. Эршлером и А. Н. Фрумкинским ⁽³⁾ и позже Рандлесом ⁽⁴⁾.

Состав p_2 разряжающихся комплексов может быть установлен иным путем, а именно, при помощи поляризационных измерений на амальгамном капельном электроде. Из уравнения (2) получаем:

$$\left(\frac{\partial \lg i_0}{\partial \lg C_A} \right)_{I_K, I_A} = -\frac{\alpha\beta}{b} \frac{\partial \Delta\varphi_{1/2, ак}}{\partial \lg C_A}. \quad (8)$$

Подставляя (8) в (7), получим:

$$\frac{\partial \Delta\varphi_{1/2, ак}}{\partial \lg C_A} = \frac{b}{\alpha\beta} (\beta p_1 - p_2). \quad (9)$$

Из уравнений (9) и (6) видно, что состав p_2 разряжающихся комплексов легко может быть определен, если изучить зависимость раз-

* Это уравнение другим путем было получено в работе ⁽²⁾.

ницы потенциалов анодной и катодной волн и равновесного потенциала от концентрации комплексообразующих ионов*.

Следует отметить, что при выводе уравнений (1) — (9) нами сделан ряд упрощающих предположений. Кроме отмеченного уже условия относительно ψ_1 -потенциала, во всех уравнениях предполагается, что: активности веществ равны концентрациям; в растворе имеется избыток комплексообразователя по сравнению с концентрацией ионов металла; константа неустойчивости комплекса состава p_1 достаточно мала и можно пренебречь концентрацией простых ионов металла и других комплексов металла в растворе; кроме замедленности разряда комплексов состава p_2 и замедленной диффузии комплексов p_1 , к поверхности электрода нет других замедленных стадий электродного про-

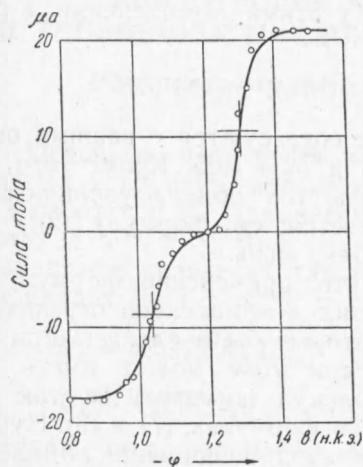


Рис. 1

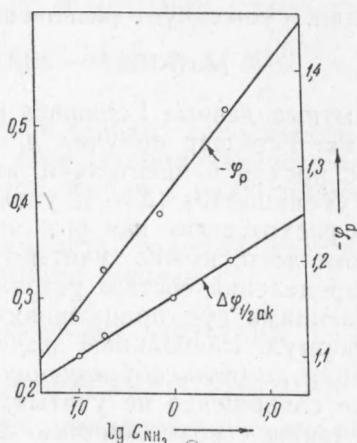


Рис. 2

цесса; в растворе присутствует в преобладающем количестве только один комплекс состава p_1 .

Для проверки справедливости формулы (9) мы провели поляризационные измерения на цинковом амальгамном электроде**, погруженном в аммиачный раствор ионов цинка:

$10^{-3} M \text{ Zn}, \text{ Hg} | 10^{-3} M \text{ Zn}^{2+}, 1,0 M \text{ NH}_4\text{Cl}, C_x M \text{ NH}_4\text{OH} | \text{насыщенный каломельный}$
 $| 0,01\% \text{ желатина} | \text{электрод}$

Концентрация аммиака в разных опытах была: $C_x = 0,1; 0,2; 1,0$ и $4,0 M$. Полярограмма анодно-катодной волны цинка на амальгамном каплевом электроде при $C_x = 0,2 M$ приведена на рис. 1. Сплошная

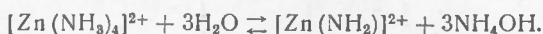
* Следует помнить, что уравнения (2), (8) и (9) справедливы только для необратимых электродных процессов, для которых ток обмена достаточно мал ($i_0 < 0,01 I$, где $I = I_k$ или I_a), а разница анодного и катодного потенциалов полувольт достаточно велика ($\Delta \varphi_{1/2 ak} > 0,2/z$). Если ток обмена имеет значение в интервале $0,01 I < i_0 < 10 I$, то он также может быть вычислен из поляризационных измерений на амальгамном каплевом электроде, но в этом случае нельзя пользоваться формулой (2), а нужно вычислять i_0 непосредственно из уравнения (1), а для вычисления p_2 нужно пользоваться формулой (7). Если $i_0 > 10 I$, то анодно-катодная волна является практически обратимой, и ток обмена нельзя вычислить из поляризационных измерений на амальгамном каплевом электроде.

** Характеристика капилляра: $m = 14$ мг/сек, $\tau_a = 1,2$ сек. и $\tau_k = 0,9$ сек. Средняя поверхность амальгамного каплевого электрода $\bar{s} = 0,0051 \cdot (m\tau)^{2/3}$ см², $\bar{s}_a = 0,033$ см² и $\bar{s}_k = 0,028$ см². Индексы а и к указывают, что данная величина измерена соответственно при анодном и катодном потенциале полувольты.

линия — это теоретическая кривая, вычисленная по уравнению (1) при значениях постоянных: $i_0 = 0,145 \text{ мА}$; $\alpha = 0,6$ и $\beta = 0,4$.

На рис. 2 приведены графики зависимости полученных нами опытных данных для равновесного потенциала и для разницы анодного и катодного потенциалов полуволн в зависимости от логарифма концентрации аммиака в растворе. Как видно из рисунка, эти зависимости изображаются на графике прямыми линиями с угловыми коэффициентами, соответственно, 0,06 и $-0,13$. Коэффициенты α и β равны, соответственно, 0,6 и 0,4.

Расчеты по формулам (7) и (9) дают значения $p_1 = 4,3$ и $p_2 = 1,1$. Это означает, что в аммиачном растворе присутствуют в основном комплексы $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, а на электроде непосредственно разряжаются комплексы состава $[\text{Zn}(\text{NH}_3)]^{2+}$. Между этими комплексами в растворе, очевидно, существует равновесие:



Опытные данные Геришера ⁽²⁾ не согласуются с нашими опытными данными. Геришер получил $p_1 = 3,1$ и $p_2 = 1,95$. Кроме того, у Геришера с ростом концентрации аммиака ток обмена увеличивается*, а у нас уменьшается ($\Delta\varphi_{1/2, \text{ак}}$ увеличивается; см. формулу (2)). Причина такого расхождения нам еще не вполне ясна.

Кроме того, нужно учитывать, что применение формул (7) и (9) для определения состава разряжающихся комплексов ограничено теми упрощающими предположениями, которые были сделаны при выводе этих формул. Наибольшее значение при этом может иметь влияние адсорбции комплексообразующих молекул (аммиака) на ток обмена, которое совершенно не учитывается в формулах (7) и (9). Нужно считаться также с возможностью замедленной диссоциации комплексов p_1 , которая может оказывать существенное влияние на вид поляризационной кривой, как было показано недавно одним из нас ⁽⁵⁾.

Очевидно, что эти усложняющие обстоятельства могут влиять на результаты вычисления состава комплекса p_2 , и притом различным образом, в методе амальгамной полярографии, который применяется в наших опытах, и в методе с переменным током, который применялся в работе Геришера. Для окончательного суждения по всем этим вопросам требуется накопление большего экспериментального материала.

Уральский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступило
24 VI 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, М., 1952. ² Н. Gerischer, Zs. phys. Chem., 202, 292, 302 (1953). ³ Л. И. Долин, Б. В. Эршлер, А. Н. Фрумкин, ЖФХ, 14, 907 (1940); Б. В. Эршлер, Discussions Farad. Soc., 1, 269 (1947). ⁴ J. Randles, ibid., 1, 11 (1947). ⁵ А. Г. Стромберг, ЖФХ, 27, 1287 (1953). ⁶ В. А. Плесков, Н. Б. Миллер, Тр. совещ. по электрохим., Изд. АН СССР, 1953.

* В опытах В. А. Плескова и Н. Б. Миллер ⁽⁶⁾ с использованием метода радиоактивных изотопов также наблюдалось увеличение тока обмена с увеличением концентрации аммиака. В отличие от наших опытов, у Плескова и Миллер в растворе отсутствовали желатина и ионы хлора, а концентрация ионов цинка была значительно выше ($0,2 \text{ н ZnSO}_4$).