

ТЕОРИЯ РТУТНО-ГРАФИТОВОГО ЭЛЕКТРОДА

Б. Ф. НАЗАРОВ, Е. М. МАЛЬКОВ

(Представлена научно-методическим семинаром ХТФ)

В литературе имеются сведения о применении ртутно-графитового электрода в аналитической практике, однако теория ртутно-графитового электрода в настоящее время не разработана [1].

Целью данной работы является разработка теории электрохимических процессов, протекающих на ртутно-графитовом электроде. Так как ртутно-графитовый электрод формируется в процессе предварительного электролиза, большое значение приобретает кинетика выделения ртути на графите и выяснение механизма образования ртутной «пленки» (как будет показано ниже, ртутная «пленка» состоит из отдельных сферических капель ртути, которые могут во время электролиза сливаться в конгломераты, разрушающиеся со временем, что приводит к отрыву ртути от графита).

Будем предполагать, что скорость выделения ртути на графите определяется двумя факторами. Первый фактор — это скорость образования зародышей, второй фактор — скорость роста отдельных зародышей, то есть:

$$\frac{dQ}{dt} = n \frac{dq}{dt} + q_0 \frac{dn}{dt}, \quad (1)$$

где Q — количество выделившегося вещества во время электролиза, g -атом;

q — количество вещества в одном зародыше во время t ;

q_0 — первоначальное количество вещества в зародыше, g -атом;

n — число зародышей.

Рассмотрим два случая формирования ртутно-графитового электрода во время электролиза.

При достаточно большой концентрации ионов ртути в растворе скорость электровыделения в определенном интервале времени будет осуществляться только за счет образования зародышей (лимитирующая

стадия). Так как скорость образования зародышей в начальный отрезок времени не зависит от времени, то для количества выделившейся ртути на электроде будет справедливо соотношение:

$$Q = q_0 \frac{dn}{dt} \Delta t, \quad (2)$$

где $\frac{dn}{dt} = \text{const}$,

Δt — время выделения зародышей.

После того, как вся поверхность графита будет заполнена ртутными зародышами, дальнейшее электровыделение ртути будет осуществляться за счет подвода вещества к поверхности электрода. При этом количество выделившейся ртути можно рассчитать по следующей формуле:

$$Q^1 = KSC\Delta t^1 + q_0 \frac{dn}{dt} \Delta t \quad (3)$$

где Q^1 — количество выделившейся ртути на ртутную поверхность;
 Δt^1 — время выделения ртути на ртутной поверхности; K — коэффициент пропорциональности;

S — поверхность электрода;

C — концентрация ионов ртути в растворе. То есть, зависимость количества выделившегося вещества от времени электролиза должна представлять кривую, проходящую через начало координат и имеющую перегиб, который соответствует заполнению графита зародышами ртути.

Другой механизм формирования ртутно-графитового электрода возможен при электролизе достаточно разбавленных растворов. В этом случае скорость электровыделения ртути будет лимитироваться скоростью роста зародышей и их формой. Нами получены различные выражения для скорости электровыделения ртути в зависимости от формы образующихся зародышей. Общей чертой полученных выражений является то, что они содержат члены, в которые входит время в третьей степени:

$$Q = At + Bt^2 + Ct^3 \quad (4)$$

где A, B, C — некоторые постоянные, причем для сферического зародыша $A = B = 0$.

Достигнув определенного размера, отдельные зародыши начнут сливаться друг с другом, образуя ртутную «пленку». В этом случае зависимость «количество выделившегося вещества — время электролиза» представляет сложную кривую (при малых временах электролиза кривая представляет параболу третьей степени, которая с увеличением времени электролиза переходит в прямую, отвечающую выделению ртути на пленке).

В результате опытной проверки показано, что при концентрации ртути в растворе меньше, чем $5 \cdot 10^{-8}$ г-ион/л, скорость выделения ртути на электроде определяется ростом отдельных зародышей, а при концентрации ртути больше, чем $5 \cdot 10^{-6}$ г-ион/л, скорость выделения ртути определяется скоростью образования зародышей.

При электрорастворении металла из ртутной «пленки» графитового электрода высота анодного пика должна подчиняться уравнениям, полученным Девризом или Иголинским [2, 3]. Полученные нами данные на примере сурьмы, свинца и меди показывают, что зависимость высоты анодного пика от числа электронов, принимающих участие в электродном процессе, скорости изменения потенциала и т. д. хорошо согласуется с уравнением Иголинского. Отношение высоты анодного

тока к количеству вещества на электроде является постоянным в широком интервале толщин ртутных «пленок».

Выводы

1. Показано, что скорость выделения ртути на графитовом электроде при малом времени электролиза и больших концентрациях ртути определяется скоростью образования сферических зародышей, а при малом времени электролиза и малых концентрациях ртути— скоростью роста зародышей.

2. Найдено, что зависимость высоты анодного пика при электрорастворении металла из пленки ртути на графитовом электроде от различных факторов подчиняется уравнению Иголинского.

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. М. Ройзенблат. Тезисы докладов IV полярографической конференции. Алма-Ата, 1969.
 2. В. А. Иголинский. Диссертация. Томск, 1964.
 3. W. T. de Vries, „I. Electroanalyt. Chem.“, 9, 448, 1965.
-