

## 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  $\frac{dn}{dt} = \text{const}$ ,

$\Delta t$  — 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;  
 $\Delta t^1$  — 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.
-