

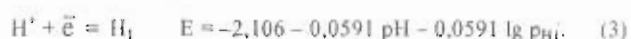
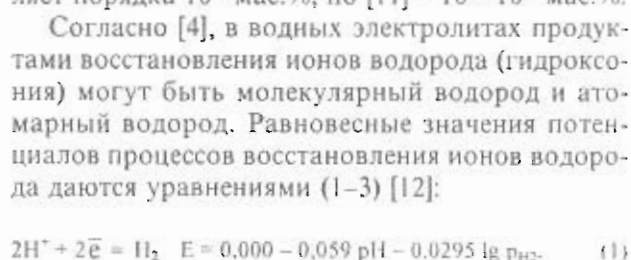
С.В. Ковалева, В.П. Гладышев, Н.В. Чикинева

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ РТУТЬ-ВОДОРОД МЕТОДОМ ИВА
С РТУТНЫМ ПЛЕНОЧНЫМ ЭЛЕКТРОДОМ

Томский государственный педагогический университет

Система ртуть – водород является одной из наименее изученных двойных амальгам [1, 2, 3]. Ртуть находит широкое применение во многих физико-химических приборах и аппаратах в качестве рабочего тела и запирающей жидкости. Это традиционное направление применения ртути способствовало формированию представления о том, что ртуть является жидкостью, не растворяющей газы, в том числе и водород [1, 2]. В [2] отмечается, что цинк, кадмий и ртуть обладают наименьшей окклюзионной способностью по отношению к водороду в сравнении с другими металлами. Установлено, что ртуть окклюдует только атомарный водород в количествах до 1%, который при температуре жидкого азота взаимодействует с ней с образованием гидридов HgH и HgH_2 [3]. Образование гидридов ртути протекает экзотермически. Так, при 298 °С для $Hg_2H_2 \Delta H_{обр} = -74 \pm 15$ ккал/моль, а для $HgH_2 \Delta H_{обр} = -92 \pm 15$ ккал/моль [3]. Энергия связи $Hg-H$ в конденсированной фазе оценена величиной 8,5 ккал/моль, а энергия адсорбционной связи $Hg-H \sim 6$ ккал/моль [4]. Представляет интерес работа С.В. Птицына [5], выполнившего прецизионные барометрические исследования поглощения газообразного водорода ртутью в момент конденсации ртутных паров и в момент замерзания ртути, т.е. в процессах фазовых переходов Г–Ж и Ж–Т. Согласно [5], при замерзании ртуть поглощает водород в количествах, в несколько раз превышающих необходимые для покрытия ее поверхности монослоем молекул водорода, а содержание водорода в жидкой ртути может достигать $0,2 \text{ см}^3$ в 1 см^3 при нормальных условиях. Возможность образования амальгамы водорода – неравновесной системы, получаемой путем «накачки» ртути водородом при электролизе водных растворов с ртутным катодом была установлена Смитом, который исследовал процесс выделения водорода из объема ртути после прекращения электролиза [6] и наблюдал анодный пик тока на ртутном электроде при $-1,05$ В после предварительной катодной поляризации [7]. Однако результаты работ [4, 6, 7] не были учтены при развитии теории водородного перенапряжения на ртути [8] и не нашли отражения в фундаментальной электрохимической литературе [9]. По оценке [10], сделанной на основании представления о диффузи-

онно-кинетическом равновесии, имеющем место при насыщении амальгамы водородом, растворимость молекулярного водорода в ртути составляет порядка 10^{-8} мас.%, по [11] – 10^{-5} – 10^{-8} мас.%. Согласно [4], в водных электролитах продуктами восстановления ионов водорода (гидроксония) могут быть молекулярный водород и атомарный водород. Равновесные значения потенциалов процессов восстановления ионов водорода даются уравнениями (1–3) [12]:



В наших исследованиях [11, 13–15] было показано, что реакции (1–3) реализуются на ртутном электроде при его поляризации в растворах солей s-металлов с образованием, соответственно, амальгам молекулярного водорода $H_2(Hg)$, гидридов s-металлов $MH(Hg)$ и атомарного водорода $H(Hg)$ [14]. Эти выводы были сделаны на основании интерпретации процессов, наблюдаемых на циклических E–I кривых и кривых E–t окисления амальгам на перемешиваемом электроде [11]. Водородсодержащие амальгамы являются нестабильными и рассматриваются как диссипативные электрохимические системы [11].

Условия образования поверхностных слоев амальгам при катодной поляризации стационарного перемешиваемого ртутного электрода [11, 15] и ртутного пленочного электрода на се-

Таблица 1
Потенциалы пиков тока окисления водородсодержащих амальгам $Hg-Na-H$ в 0,1 М NaCl, полученных при $-2,3$ В. Скорость развертки потенциала 20 мВ/с.

| –E _p , В | | | |
|---------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| $H(Hg)_n$ | $Na(Hg)_n$ | $NaH(Hg)_n$ | $H_2(Hg)$ |
| 2,150 | 1,972 | 1,496 | 1,084 |
| 2,180 | 1,976 | 1,500 | 1,084 |
| 2,172 | 1,988 | 1,500 | 1,084 |
| 2,184 | 1,976 | 1,504 | 1,080 |
| $2,173 \pm 0,012$ | $1,978 \pm 0,010$ | $1,500 \pm 0,004$ | $1,083 \pm 0,004$ |

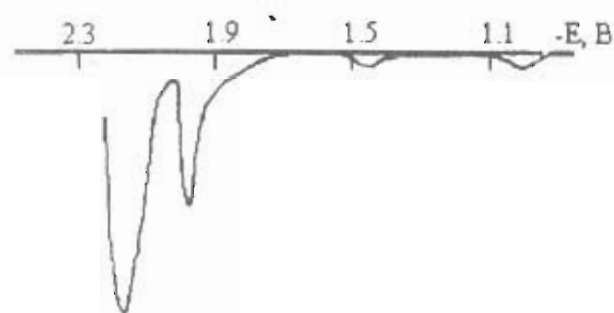


Рис. 1. Вольтамперная кривая окисления тройной амальгамы Hg-Na-H, снятая от -2,3 В на 0,1 М NaCl при времени электролиза 10 с и скорости развертки потенциала 20 мВ/с. Потенциалы пиков токов приведены в табл. 1

Таблица 2
Потенциалы водородсодержащих амальгам системы Hg-Na-H, полученные различными методами (n = 5)

| Метод | Электролит | -E, В | | |
|----------------------------|------------------------|--------------------|----------------------|---------------------|
| | | H(Hg) _n | NaH(Hg) _n | H ₂ (Hg) |
| ЦВА (пик тока) | 1 М NaClO ₄ | 1,95 - 1,91 | 1,76 - 1,66 | 1,15 - 0,95 |
| кривые E - t (задержка) | 1 М NaClO ₄ | 2,10 - 2,00 | 1,60 - 1,50 | 1,15 - 0,95 |
| ИВА (пик тока) | 0,1 М NaCl | 2,17 | 1,50 | 1,08 |

ребриной подложке близки. Поэтому следовало ожидать, что анодные эффекты водородсодержащих амальгам на стационарном ртутном электроде в режиме циклической вольтамперметрии должны проявиться и в условиях ИВА [16] с ртутным пленочным электродом [17].

В настоящей работе исследованы эффекты на анодных кривых окисления водородсодержащих амальгам в условиях ИВА с ртутным пленочным электродом на серебряной подложке в растворах хлоридов s-металлов и тетраметиламмония. Целью исследования являлось получение новой информации о системе ртуть - водород и, в частности

Таблица 3
Потенциалы пиков анодного окисления водородсодержащих амальгам s-металлов на ртутном пленочном электродом в 0,1 М MCl_n при 20°C.

Потенциал начала развертки -2,3 В (х.с.э.) (n = 5)

| Электролит | -E, В | | | |
|-------------------|--------------------|--------------------|---------------------|---------------------|
| | H(Hg) _n | M(Hg) _n | MH(Hg) _n | H ₂ (Hg) |
| LiCl | 2,24 | 2,17 | 1,50 | 1,06 |
| NaCl | 2,17 | 1,98 | 1,50 | 1,06 |
| KCl | 2,19 | 2,04 | 1,55 | 1,05 |
| RbCl | 2,10 | 1,97 | 1,55 | 1,06 |
| CaCl ₂ | 2,20 | 2,05 | 1,63 | 1,02 |
| SrCl ₂ | 2,12 | 2,00 | 1,52 | 1,05 |
| BaCl ₂ | 2,04 | 1,86 | 1,65 | 1,05 |



Рис. 2. Пики тока окисления амальгамы водорода, полученные для тройных амальгам Hg-M-H, снятые при развертке от -2,3 В без предэлектролиза и скорости развертки потенциала 20 мВ/с на 0,1 М MCl: 1 - (CH₃)₄NCl; 2 - SrCl₂; 3 - CaCl₂; 4 - KCl

сти, об амальгамах молекулярного и атомарного водорода. Выбор в качестве подложки серебра был обусловлен тем, что серебро в условиях реализации метода ИВА незначительно растворимо в ртути [1] и в меньшей мере склонно к реакциям с водородом, а также со щелочными металлами [1], образующими амальгамы при использовании их солей в качестве фоновых электролитов. Регистрацию вольтамперных кривых проводили на вольтамперметрических анализаторах ГА-1 и «Волан» на экране монитора компьютера IBM PC/AT в дифференциально-импульсном режиме с использованием трехэлектродных ячеек. Поляризацию индикаторного ртутного пленочного электрода на серебряной подложке с площадью 2 мм² осуществляли в интервале потенциалов -2,30...-0,70 В (х.с.э.) при скорости развертки потенциала от 10 до 50 мВ/с. В качестве электролитов использовали 0,1 М растворы хлоридов и гидроксидов щелочных и щелочно-земельных металлов квалификации «ос.ч» и тетраметиламмония квалификации «ч» (дополнительно очищенные электролизом), приготовленные на бидистилляте.

На рис. 1 приведена анодная вольтамперная кривая (АВАК) водородсодержащей амальгамы, содержащей натрий, полученной в 0,1 М NaCl при -2,3 В. Помимо пика тока (ПТ) окисления амальгамы натрия (-1,98 В) на кривой наблюдаются еще три ПТ, связанные с окислением различных форм водорода (H, H⁺ и H₂), присутствующих в амальгаме. Характеристика этих процессов дана в табл. 1, в которой продемонстрирована воспроизводимость измеряемых величин потенциалов электродных реакций. Сопоставление потенциалов окисления натрий-водородной амальгамы, получаемой в условиях ИВА, с потенциалами, полученными на ртутном макроэлектродом (1 см²), сделано в табл. 2.

В табл. 3 дана характеристика ИВА кривых на ртутном пленочном электродом, полученных в

растворах хлоридов s-металлов первой и второй групп Периодической системы химических элементов. На рис. 2 приведены фрагменты ИВА кривых, на которых показан пик окисления амальгамы водорода. Из табл. 3 и рис. 2 видно, что ПТ амальгамы атомарного водорода, образующейся при поляризации ртутного катода при $-2,2...-2,3$ В, хорошо разрешаются на АВАК независимо от природы s-металла. В случае $0,1$ М RbCl ПТ амальгамы атомарного водорода разрешить на АВАК не удастся, так как он сливается с ПТ окисления амальгамы рубидия.

Процессы окисления амальгам гидридов s-металлов (табл. 1–3) протекают в объеме амальгамного анода [15] и сопровождаются образованием молекулярного водорода, выделяющегося из объема ртутной фазы. Эти процессы детально рассмотрены в работах [11, 15]. При больших скоростях поляризации весь молекулярный водород, образовавшийся на аноде при окислении амальгам гидридов s-металлов, в области потенциалов $-1,6...-1,5$ В не успевает выделиться из амальгамы, и его остаточные количества окисляются до ионов гидроксония в области потенциалов $-1,0$ В.

Остановимся на рассмотрении особенностей формирования ПТ окисления амальгамы молекулярного водорода при $-1,0$ В. Из экспериментальных ИВА кривых окисления водорода видно, что ПТ несущественно зависят от природы электролитов. Разница в величинах потенциалов ПТ в области $-1,0$ В в различных электролитах может быть связана с величиной поверхностного натяжения амальгам водорода, определяемого спецификой адсорбции катионов s-металлов различной природы на поверхности ртути. Другим фактором, влияющим на формирование ПТ окисления водорода, может быть различие гид-

родинамики поверхностных слоев амальгамы, причиной которого (при равных скоростях развертки потенциала) является различие в них концентрации молекулярного водорода, возникающего в амальгаме при окислении гидридов s-металлов. В работе [18], на примере NaCl, KCl и BaCl₂, было показано влияние природы и концентрации электролита на кинетику электровосстановления ионов водорода, проявляющееся в увеличении перенапряжения на 20–40 мВ с ростом концентрации хлоридов на порядок. Из табл. 3 следует, что потенциалы ПТ окисления амальгамы молекулярного водорода, наблюдаемые в электролитах различной природы, в нашем эксперименте разнятся в пределах указанных величин.

При исследовании анодного поведения амальгамы молекулярного водорода нами обнаружено новое явление – раздвоение ПТ. При снятии ИВА кривых в масштабе $M=1:4096-1:2048$ наблюдается один ПТ с $E_n = -1,100$ В. Снятие ИВА кривых при большой чувствительности прибора в $M=1:0032$ позволяет наблюдать тонкую структуру этого пика и разрешать два близких по потенциалам ПТ. На $0,1$ М KCl при $M=1:0128$ разрешаются пики: $E_n^1 = -1,196$ В и $E_n^2 = -1,036$ В, на $0,1$ М (CH₃)₄NCl: $E_n^1 = -1,10$ В, $E_n^2 = -1,00$ В. На рис. 3 показан эффект раздвоения пика окисления амальгамы водорода на фоне $0,1$ М SrCl₂ при масштабе $M=1:0032$ $E_n^1 = -1,168$ В, $E_n^2 = -1,028$ В. Таким образом, в некоторых случаях наблюдается два четких ПТ, а в ряде случаев один четкий ПТ, а второй процесс прописывается в виде предпика (отрицательнее) или постпика (положительнее) (рис. 3). Регистрация ИВА кривых ($n>10$) при большой чувствительности показывает, что потенциал отрицательного ПТ находится в пределах $-1,190...-1,140$ В, а положительного $-1,090...-1,000$ В.

Раздвоение пика молекулярного водорода на анодных кривых мы считаем возможным объяснить следующим образом: при более отрицательных потенциалах ($-1,190...-1,140$ В) происходит окисление молекул водорода, находящихся в микропузырьках, приблизившихся к поверхности раздела ртуть–электролит, т.е. находящихся в форме газовой эмульсии. Эти значения по величине близки к значению редокс-потенциала водорода на ртутном электроде, рассчитанному в работе [19] ($-0,96 \pm 0,05$ В по н.в.э.). ПТ при более положительных потенциалах, вероятно, связан с окислением молекул водорода, находящихся в ртути в форме разбавленной гомогенной амальгамы. Такое объяснение не противоречит зависимости потенциала амальгамного электрода от давления молекулярного водорода, учитываемого уравнением

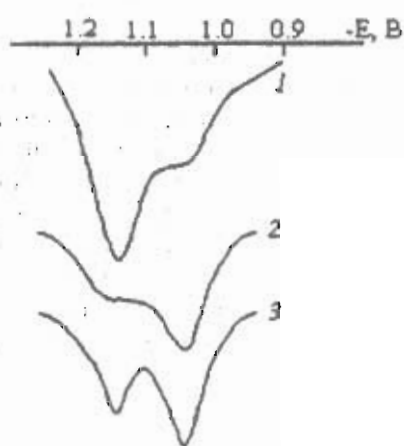


Рис. 3. Эффект раздвоения пика окисления амальгамы молекулярного водорода на фоне $0,1$ М: 1 – KCl (без предэлектрولиза); 2 – SrCl₂ (без предэлектрولиза); 3 – SrCl₂ (электрولиз 60 с)

Нернста (1). Можно было бы предположить, что два ПТ связаны с различными кластерными структурами водорода и ртути [11]. Однако предположение о таких кластерных структурах, подобных гидраргиратам s-металлов, маловероятно, так как отсутствуют свидетельства взаимодействия молекулярного водорода с ртутью с переносом заряда и ионизацией его молекул. Таким образом, наблюдаемые ПТ связаны с ионизацией водорода, находящегося как в виде газовой эмульсии, так и гомогенной амальгамы.

Следует остановиться на известных литературных данных о некоторых особенностях поведения ионов s-металлов на ртутном электроде в растворах их солей. Так, на катодных поляризационных кривых восстановления ионов лития на ртутном макрокатоде в растворах 1,5–3 М LiClO_4 , снимаемых компенсационным методом [21], было обнаружено два четко различимых участка подъема тока в области 5–20 mA/cm^2 и 25–80 mA/cm^2 . На поляризационных кривых наблюдается предельный ток, и различаются два процесса, при этом потенциал первого подъема тока на 150 мВ более положительный. Такая особенность хода катодных поляризационных кривых наиболее четко проявляется при температурах 60 °С и выше, и связать ее с эффектом насыщения ртути литием нельзя. Это явление осталось в [21] необъясненным. Мы полагаем, что причиной описанного явления раздвоения поляризационных кривых является протекание двух процессов: восстановления ионов лития совместно с водородом с образованием амальгамы гидрида LiH(Hg) при потенциалах первого подъема тока и восстановления ионов лития с образованием собственно амальгамы лития Li(Hg) в области потенциалов второго, более отрицательного, подъема тока. Впоследствии методом переменного тока вольтамперометрии было установлено, что на ртутном каплюющем электроде в растворе хлоридов и гидроксидов s-металлов на фоне 0,5 М LiCl , NaCl и KCl при рН 2–3 дает хорошо выраженный пик с $E_p = -1,7$ В [22]. При постоянном рН этот пик увеличивается в ряду $\text{LiCl} < \text{NaCl} < \text{KCl}$ и уменьшается с увеличением концентрации фонового электролита.

При катодной поляризации пленочного ртутного электрода на золотой подложке в растворах солей щелочных металлов (Na–Cs) при 20 °С на циклических вольтамперных кривых в работе [23] наблюдалось два ПТ. По мнению авторов этого исследования [23], первый катодный ПТ связан с образованием гомогенной амальгамы щелочного металла, а второй более отрицательный – образованию поверхностного ИМС типа MHg_x . Следует обратить внимание на наблюдаемый в [23] интересный факт.

При температуре ниже температуры замерзания ртути (от –39 до –75 °С) первый более положительный ПТ, являющийся предпиком на поляризационных кривых, не наблюдается. Мы полагаем, что в работе [23] при поляризации жидкой ртути наблюдались пики образования амальгам гидридов s-металлов и собственно амальгам s-металлов, а не пики образования гомогенных и гетерогенных амальгам (поверхностных ИМС). На поверхности твердой ртути, при температурах ниже –39 °С, происходит только образование поверхностных ИМС, устойчивых в водных растворах. Образование же амальгам гидридов s-металлов не может иметь места, так как твердые гидриды s-металлов разлагаются при контакте с водным электролитом с крайне высокой скоростью даже при низких температурах [24].

Вывод об образовании твердых поверхностных интерметаллидов, сделанный в [24], подтверждается возможностью протекания аналогичных процессов на цинковом катоде [25]. При катодной поляризации цинка в водном растворе 1 М LiClO_4 происходит образование интерметаллида LiZn_4 и бестоковый потенциал цинкового электрода сдвигается в отрицательную сторону на –0,3 В [25]. В наших исследованиях установлено, что на катодной ветви циклических вольтамперных кривых, снимаемых с перемещиваемым ртутным катодом в растворах хлоридов и гидроксидов s-металлов, наблюдался подъем тока при потенциалах анодного окисления амальгам гидридов [11].

Таким образом, на различных типах ртутных электродов, различными экспериментальными методами наблюдался один и тот же эффект – протекание катодного процесса при потенциалах более положительных, чем потенциалы образования амальгам s-металлов [21–23]. Мы полагаем, что эти эффекты связаны с процессами образования амальгам гидридов s-металлов [11, 13–15].

Исследования, проведенные методом ИВА с ртутным пленочным электродом, позволяли подтвердить образование трех типов амальгам водорода при электролизе водных растворов солей s-металлов с ртутным катодом. Важным экспериментальным результатом, полученным методом ИВА на пленочном ртутном электроде, является четкость электрохимического сигнала, проявляющегося в виде одного узкого ПТ. В случае циклической вольтамперометрии с ртутным макроэлектродом, на ПТ изучаемых процессов накладываются осцилляции, связанные с выделением водорода из объема амальгамы и отрывом пузырьков водорода с поверхности электрода. Наличие осцилляций на вольтамперных кривых осложняет измерение потен-

циалов ПТ исследуемых амальгамных процессов. Обобщение литературных источников [3–7, 11, 13–15] и анализ нашего экспериментального материала показывает, что система ртуть–водород является крайне сложной металлической системой, в которой могут существовать несколько форм водорода: гидридный (HgH , HgH_2), растворенный атомарный (H) Hg и молекулярный (H_2) Hg водород и окклюдированный водород на поверхности твердой ртути H_2Hg_n . В электрохимической практике при электролизе водных растворов с ртутным электродом возможно образование газовых эмульсий водорода в ртути.

Выводы

1. Методом инверсионной вольтамперометрии с ртутным пленочным электродом на фонах хлоридов s-металлов зарегистрированы пики тока, связанные с окислением различных форм водорода в амальгамах: атомарного, гидридного и молекулярного, образующихся при катодной поляризации электрода.

2. Обнаружен эффект раздвоения пика тока окисления амальгамы молекулярного водорода, обусловленный протеканием реакций ионизации водорода, находящегося в форме газовой эмульсии и гомогенной амальгамы.

Литература

1. Шанк Ф. Структуры двойных сплавов. М.: Металлургия, 1973. С. 425.
2. Галактионова Н.А. Водород в металлах. М.: Металлургия, 1967. 304 с.
3. Gmelin's Handbuch der Anorganischen Chemi. Quecksilber. № 34. Bd. B-2.1. Verlag chemie. GmbH., 1965. P. 3–15.
4. Кобозев Н.И. // Ж. физ. химии. 1952. Т. 26. Вып. 1. С. 112–134. (Вып. 3. С. 438–450)
5. Птицын С.В. // Ж. техн. физики. 1935. Т. 5. Вып. 2. С. 329–341.
6. Smith F.R., Heintze H.U. // Canad. J. Chem. 1970. V. 48. № 2. P. 203–209.
7. Smith F.R., Wells A.E. // Nature. 1967. V. 215. N 5106. P. 1165–1166.
8. Фрумкин А.Н. Перенапряжение водорода. М.: Наука, 1988. 240 с.
9. Encyclopedia of Electrochemistry of the elements / Ed. A.J. Bard. N.J.:Basel. Marsel Dekkar, 1982. V. 9. p. A. Mercury (P. 2–229); Hydrogen (P. 384–598).
10. Гладышев В.П., Нилов А.П., Сыроешкина Т.В. // Теория и практика амальгамных процессов. Алма-Ата.: КазГУ, 1978. С. 69–70
11. Ковалева С.В. // Вестник ТГПУ. Томск, 1998. Вып. 2. С. 70–81.
12. Pourbaix M. Atlas d'equilibres electrochimiques. Paris: Gauthier-Vellus. 1963. P. 124–131.
13. Гладышев В.П., Ковалева С.В. // Ж. общ. химии. 1995. Т. 65. Вып. 11. С. 1761–1765.
14. Ковалева С.В., Гладышев В.П. // Ж. общ. химии. 1996. Т. 66. Вып. 11. С. 1761–1764.
15. Гладышев В.П., Ковалева С.В. // Ж. общ. химии. 1996. Т. 66. Вып. 10. С. 1753.
16. Выдра Ф., Штулик К., Юлакова Э. Инверсионная вольтамперометрия. М.: Мир, 1980. 280 с.
17. Ханина Р.М., Татауров В.П., Брайнина Х.З. // Зав. лаб.я. 1988. Т. 54. № 2. С. 1–9.
18. Афанасьев Б.Н. // Электрохимия. 1986. Т. 22. Вып. 1. С. 32–35.
19. Бендерский В.А., Кривенко А.Г. // Электрохимия. 1995. Т. 31. Вып. 10. С. 1188–1196.
20. Коршунов В.Н. Амальгамные системы. М.: МГУ, 1990. 200 с.
21. Гладышев В.П., Рубан Л.М., Кулешов В.А. // Кинетика процессов на окисно–металлических и амальгамных электродах. Алма-Ата: Наука, 1969. С. 112–119.
22. Каплан Б.Я., Пац Р.Г., Салихджанова Р.М.-Ф. Вольтамперометрия переменного тока. М.: Химия, 1985. С. 140.
23. Lu W., Varanski D.S. // J. Electroanal. Chem. 1992. V. 335. № 1–2. P. 105–122.
24. Ефимов И.К., Пивоварова А.А., Назарова Е.В. и др. // Химия неорганических гидридов. М.: Наука, 1990. С. 203–204.
25. Резникова Л.А., Сазонова Е.В., Кабанов Б.Н. и др. // Электрохимия. 1987. Т. 23. Вып. 6. С. 827–831.

УДК 541.49

O.Kh. Poleshuk, Yu.A. Shanina*, J.N. Latosinska**, B. Nogaj***

ANALYSIS OF THE QUADRUPOLE COUPLING CONSTANTS (NQCC) AND CHEMICAL SHIFTS FROM THE MÖSSBAUER SPECTRA FOR THE CENTRAL ATOMS IN COMPOUNDS CONTAINING NON-TRANSITION METALS

*Tomsk Pedagogical University,

**Institute of Physics, Adam Mickiewicz University, Poznac, Poland

The aim of this paper was to explanation of the correlation between the Mössbauer chemical shifts and charge localised on the central atoms. The

complexes of the Sn, Sb, Al and I with organic ligands seem very interesting model compounds for the studies of the donor-acceptor interactions. We have