

НАУЧНЫЕ СТАТЬИ

УДК 543.253+541.13

С.В. Ковалева, В.П. Гладышев

ЭФФЕКТЫ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ РТУТНЫХ И АМАЛЬГАМНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ МАЛОРАСТВОРИМЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ В ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Томский государственный педагогический университет

В электрохимии и электроаналитике жидкую ртуть принято считать электродом с эквипотенциальной и идеально гладкой поверхностью, веществом, растворяющим металлы, но не растворяющим соли и газы [1–3]. Однако модели поверхностного слоя ртути на границе с электролитом, базирующиеся на этих представлениях, неадекватны с реальным строением этого слоя, так как не учитывают особенности физико-химических свойств ртути [4]. Поверхностный слой жидких металлов имеет несколько меньшую, так называемую ретикулярную, плотность (0,95) по сравнению с объемной плотностью. Толщина этого «разрыхленного» слоя для ртути составляет порядка 3 атомных слоев [4]. Жидкая ртуть как нетипичный металл [5] растворяет воду и газы, содержание которых при обычных температурах и давлениях достигает 0,2 мл/мл ртути [6]. Сказанное позволяет считать, что при обсуждении механизма электрохимических процессов на ртутном и амальгамных электродах следует учитывать особенности строения приэлектродного диффузионного слоя не только со стороны водных растворов, но и со стороны ртути. Амальгамами принято называть металлические системы, одним из компонентов которых является ртуть [3]. К числу амальгам, по [3, 7], относятся металлические системы на основе ртути, представляющие растворы в ней металлов, интерметаллидов, d- и s-металлов, а также соединения самой ртути – галиды и халькогениды, а также подобные соединения других металлов. На практике идеальные свойства ртутного и амальгамного электродов не всегда сохраняются вследствие изменения состояния их поверхности за счет адсорбции компонентов электролита или покрытия поверхности пленками веществ, являющимися продуктами восстановления или взаимодействия окисленных форм элементов с ртутью или компонентами амальгамы [1–3, 8, 9]. К числу веществ, модифицирующих поверхность ртутных электродов, относятся также соединения ртути с органическими лигандами. Модифицирование поверхности пленками труднорастворимых в воде халькогенидов и галогенидов ртути может происходить в результате катодных реакций с участием кисло-

родсодержащих анионов, например селенита (теллурида) с образованием $HgSe$ ($HgTe$) [10], или же хлората (бромата) с образованием Hg_2Cl_2 (Hg_2Br_2) [3, 9]. Подобные слоистые труднорастворимые соединения ртути образуются при ее анодной поляризации в электролитах, содержащих халькогенид-анионы (S^{2-} , Se^{2-} , Te^{2-}) [9–12], галогенид-анионы (Cl^- , Br^- , I^-) [2], псевдогалогенид-анионы (CNS^- , CN^- , N_3^-) [2] и кислородсодержащие анионы (SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , WO_4^{2-} , PO_4^{3-} и др.) [13, 14]. При катодной поляризации ртутных электродов, модифицированных пленками ее труднорастворимых соединений (HgS , $HgSe$, $HgTe$, Hg_2Cl_2 , Hg_2Br_2 , Hg_2I_2 , Hg_2SO_4 , Hg_2WO_4 и др.), происходит восстановление ртути из перечисленных соединений и поверхность электрода становится металлической. Потенциалы электродных реакций с участием этих веществ определяются величинами их Δg и соответствующих ПР. Установлено, что при осуществлении электродных реакций на ртутном электроде, модифицированном пленкой халькогенида ртути, например теллурида [15], возможно образование более сложных многослойных структур: ртуть – амальгама теллурида ртути – пленка $HgTe$ – пленка теллура. Таким образом, строение поверхности модифицированного ртутного электрода можно представить моделью трехслойной системы: ртуть – амальгама вещества – фазовая пленка вещества. В случае, когда трехмерная фазовая пленка образована элементом, например мышьяком, сурьмой, германием, образуется многослойная система: ртуть – амальгама элемента (As , Sb , Ge) – фазовая пленка элемента (As , Sb , Ge) [15, 16]. Как разбавленные гомогенные амальгамы, так и твердые фазы веществ на поверхности электрода в названных случаях являются потенциалопределяющими компонентами электрохимической системы. Токи восстановления и окисления и стационарные потенциалы этих компонентов находятся в зависимости от концентрации электроактивных частиц в растворе и поверхностной амальгаме. При контакте пленок труднорастворимых в воде веществ и соединений ртути с металлической ртутью за счет теплового движения и диффузии неизбежно происходит взаимное проникновение веществ.

Этот процесс будет протекать до установления равенства химических потенциалов компонентов системы в сосуществующих фазах, что следует из закона распределения Нерста утверждающего невозможность существования однокомпонентной фазы в гетерогенной системе [17, 18]. С учетом особенностей строения поверхностного слоя ртути [4] вхождение в него молекул труднорастворимых соединений ртути представляется вполне реальным. В результате в поверхностном слое ртути образуется поверхностная разбавленная амальгама ее соединения, молекулы которого далее проникают в глубинные слои жидкой фазы. При этом пределы легирования ртути ее соединениями определяются границами растворимости, т.е. ходом ликвидуса рассматриваемой псевдожидкой системы. Следует заметить, что вблизи ординаты ртутного угла двойной системы малые концентрации второго компонента (соединения ртути) крайне трудно показать вместе с линиями солидуса и ликвидуса в обычных масштабах, однако при построении ликвидуса систем ртуть – элемент следует учитывать и такие малые величины растворимости, как 10^{-5} – 10^{-7} мас.% при комнатных температурах, с которыми приходится иметь дело в аналитической практике. Величины растворимости HgSe и HgTe в ртути, найденные нами методом классической полярографии, находятся на уровне 10^{-5} мас.% [19]. Более низкие величины растворимости германия ($3 \cdot 10^{-6}$ мас.%) и мышьяка ($n \cdot 10^{-7}$ мас.%) в ртути при комнатных температурах были найдены методом меченых атомов с использованием радиоактивных изотопов Ge-71 и As-73 [20].

Определение малых содержаний элементов в ртути химическими методами крайне затруднительно, так как эта задача практически сводится к анализу ртути на содержание микропримесей. Определение содержания малорастворимых в ртути элементов или соединений ртути может быть осуществлено электрохимическими методами. Такие электрохимические системы могут быть реализованы в условиях методов вольтамперометрии, в которых при достижении в процессе электролиза концентрации продукта электродной реакции в поверхностном слое ртути, превышающей его растворимость при данной температуре, наблюдается появление новой фазы. Появление твердой фазы на поверхности ртути может привести к двум эффектам: сдвигу потенциала электрода, определяемого однородным раствором в сторону потенциала фазы нового компонента металлической системы или росту диффузионного тока из раствора вследствие увеличения поверхности электрода [19]. В некоторых системах ртуть – элемент, особенно при условии перемешивания поверхности ртути, возможно образование пересыщенных

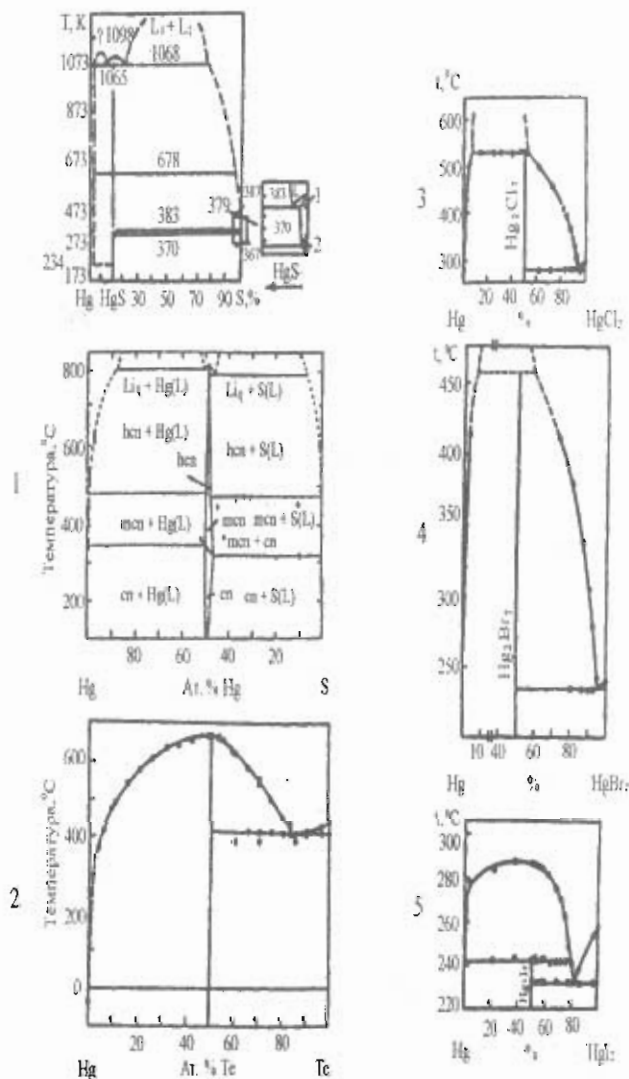


Рис.1. Диаграммы плавления двойных систем Hg-S, Hg-Te, Hg-Cl, Hg-Br, Hg-I.

амальгам вследствие превышения скорости разряда ионов над скоростью кристаллизации твердой фазы на поверхности ртутного электрода. Таким образом, данные, получаемые методом вольтамперометрии, в некоторых случаях могут давать лишь информацию о порядке растворимости, а не истинную ее величину.

Как следует из диаграмм состояния систем ртуть – элемент, приведенных на рис. 1, ртуть растворяет сульфиды, селениды и теллуриды [21] и галогениды [22]. Так, растворимость HgS в ртути при 350 °C, по [21], составляет 0,001 ат.%. По данным [19], растворимость HgSe и HgTe в ртути при 20 °C составляет порядка 10^{-5} мас.%. В области низких температур твердой фазой, находящейся в равновесии с ртутью, как следует из рис. 1, являются ее галогениды и халькогениды. Следует обратить внимание на относительно высокую растворимость галогенидов ртути (Hg_2^{2+}) в ртути по сравнению с растворимостью халькогенидов. Так, растворимость Hg_2Cl_2 в ртути составляет ~ 0,2 мас.% при 280 °C [22], Hg_2Br_2 ~ 0,1

мас. % при 320 °С [23], Hg_2I_2 ~ 0,1 мас. % при 265 °С [24].

Явление взаимного растворения металлов в своих расплавленных солях и, наоборот, солей в расплавленных металлах известно для многих галогенидов щелочных, щелочноземельных металлов, кадмия, свинца, висмута [22]. Подобные системы для ртути в меньшей степени изучены в связи с экспериментальными трудностями, обусловленными высокой летучестью металлической ртути и соответствующих галогенидов и халькогенидов ртути [25].

Из практики классической полярографии известно, что адсорбция на поверхности РКЭ электрохимически активного вещества или продукта электродной реакции приводит к нарушению нормального хода полярограмм [2]. Появляется отдельная волна, которую принято называть адсорбционной, или искажения в виде максимумов или минимумов [2]. Раздвоение волн наблюдается и при образовании нерастворимых соединений ртути в ходе анодного процесса с ее участием [1–3].

Остановимся на особенностях процессов модифицирования ртутного электрода в методах полярографии и вольтамперометрии. Известно, что при анодной поляризации РКЭ в присутствии хлорид-ионов наблюдается волна, которая связывается с образованием каломели [2]. Уравнение для $E_{1/2}$ анодной волны хлорида соответствует эксперименту в том случае, если $c(\text{Cl}^-) < 10^{-3}$ М. При больших концентрациях хлорид-ионов электродный процесс осложняется адсорбцией каломели на РКЭ [2]. В условиях осциллографической полярографии с переменным током на фоне 0,1 М H_2SO_4 для хлорид-ионов при их концентрации более $2,5 \cdot 10^{-4}$ М наблюдается раздвоение пика, которое объяснялось протеканием фарадеевского и адсорбционного процессов [26]. В [27] при регистрации переменноточковых и высококачественных полярограмм сульфид-иона на фоне 2 М КОН на ртутном капаящем и стационарном электродах при концентрации сульфид-ионов выше $3 \cdot 10^{-5}$ М наблюдалось появление второго анодного пика тока, имеющего, по мнению авторов, адсорбционную природу.

В других работах, посвященных исследованию формирования пленок на поверхности ртутного электрода при анодной поляризации, наличие двух пиков тока, имеющих фарадеевскую природу, объяснялось формированием монослоя HgS на поверхности ртути и последующей нуклеацией частиц HgS с образованием трехмерных зародышей [28, 29]. В работах [13, 14] было показано, что обе задержки потенциалов, фиксируемые на хронопотенциограммах, связанные с образованием пленок труднорастворимых в воде соединений ртути (йодид, феррицианид, молибдат, вольфра-

мат, хромат и др.) имеют фарадеевскую природу. В работах [11, 12], при исследовании поведения селенид-иона в 0,1 М HClO_4 , наблюдалось раздвоение пика, связанного с восстановлением селенида ртути. Интересно, что авторы [12] объяснили описанный эффект восстановлением различных модификаций HgSe . Раздвоение пика восстановления HgSe на осциллополярграфических кривых dE/dt -E наблюдалось в сернокислых и солянокислых электролитах при концентрации селенид-иона $5 \cdot 10^{-4}$ М [30].

Поведение сульфид-иона на амальгамных электродах даже для металлов хорошо растворимых в ртути [3], проявляется аналогично ртутному. При анодной поляризации амальгам в сульфидсодержащих электролитах на поверхности электродов формируются фазовые пленки сульфидов металлов. В [31] потенциодинамическим методом установлено наличие двух анодных пиков тока при окислении амальгамы олова (1 мас. %) в растворе 1 М NaHCO_3 в присутствии $5 \cdot 10^{-3}$ – 10^{-1} М Na_2S . Наличие двух пиков тока трактуется образованием одного и двух слоев SnS на поверхности амальгамы. Образование двух пиков тока при анодном окислении амальгамы таллия (10–40 мас. %) на фоне 0,1 М $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_7$ в присутствии $5 \cdot 10^{-5}$ М Na_2S наблюдалось в [32] и было объяснено образованием двух форм осадка Tl_2S на поверхности, и отмечалась обратимость процесса образования монослоя сульфида таллия.

Таблица 1
Предельные концентрации ионов, восстанавливающихся на РКЭ, при которых наблюдается эффект раздвоения волны или пика тока

Элемент	Ион	Метод	Фоновый электролит	Концентрация иона	Литература
Cl	Cl^- , ClO_3^-	ОП	0,1 М H_2SO_4	$3 \cdot 10^{-4}$	26
S	S^{2-}	КП, ПТП	0,1 М KCl , 2 М КОН	$2 \cdot 10^{-4}$ $3 \cdot 10^{-5}$	9 27
Se	SeO_3^{2-}	ИВА, КП	1 М H_2SO_4	$4 \cdot 10^{-6}$	12
Te	TeO_3^{2-}	КП	1 М H_2SO_4	$1 \cdot 10^{-3}$	
As	AsO_3^-	КП	1 М HCl	$9 \cdot 10^{-4}$	
Sb	Sb^{3+}	ПТП	1 М HCl	$1 \cdot 10^{-3}$	34
Ge	GeCl_4^{2-}	ПТП	1 М HCl	$2 \cdot 10^{-4}$	34
	Ge^{2+}	КП	1 М HCl	$9 \cdot 10^{-5}$	35

В табл. 1 обобщены некоторые случаи раздвоения волн и пиков в условиях вольтамперометрии. Из табл. 1 следует, что концентрации ионов в растворах, при которых происходит модифицирование поверхности электрода, находятся в пределах 10^{-5} – 10^{-3} М.

В соответствии с воззрениями, развитыми в [33], два пика на вольтамперных кривых на ртутном электроде обусловлены не формированием различных модификаций соединений, а двумя фара-

деевскими процессами, протекающими с образованием (окислением) разбавленной гомогенной амальгамы халькогенида или галогенида ртути и формированием пленки твердой фазы этих соединений. Этот вывод логически следовал из факта растворимости подобных соединений в ртути с образованием амальгам [21–24]. Однако до настоящего времени исследователи, работающие в области электрохимии и электроаналитики, не учитывают возможности образования амальгам неметаллов – амальгам галидов и халькогенидов ртути [21–24].

По нашему мнению, трактовка эффектов раздвоения пиков и волн, данная в [33], соответствует действительности и адекватно объясняет явление модифицирования ртути пленками элементов или соединений при достижении в поверхностном слое ртути содержания этих веществ, превышающих концентрацию насыщенных растворов в ртути при данной температуре. Следует

ТАБЛИЦА 2

Растворимость элементов в ртути при 293 К, определенной методом классической полярографии

Элемент	Форма нахождения элемента	Растворимость, мас. %	
		лит. данные	наши данные
Ge	Ge	$3 \cdot 10^{-6}$ [19]	$1,5 \cdot 10^{-5}$
As	As	$n \cdot 10^{-7}$ [19]	$4,8 \cdot 10^{-5}$
Se	HgSe	$3 \cdot 10^{-5}$ [21]	$2,5 \cdot 10^{-6}$
Te	HgTe	$5 \cdot 10^{-6}$ [21]	$3,2 \cdot 10^{-5}$
Ni	NiHg ₂	$1,5 \cdot 10^{-4}$ [3]	$1 \cdot 10^{-5}$
Pd	PdHg ₄	0,006 [3]	$2 \cdot 10^{-4}$

отметить, что концентрация элемента в ртути, при которой на ее поверхности появляется фазовая пленка, не соответствует равновесной концентрации насыщенного раствора – истинной растворимости. Это может быть связано с возникновением пересыщенных растворов элемента или соединения в ртути за счет высокой скорости массопереноса через поверхность раздела электролит – ртуть и нарушением условий диффузионно-кинетического равновесия между концентрациями окисленной и восстановленной форм элемента [34]. Раздвоение пиков тока наблюдалось нами при восстановлении ионов d-элементов Ni(II) и Pd(II) на РКЭ. Проведенные нами исследования позволили оценить растворимость ряда элементов в ртути, величины которых приведены в табл. 2. Обсуждение этих результатов было сделано ранее в [15, 16, 19, 35].

Пример проявления эффекта раздвоения катодных и анодных пиков тока в случае модифицирования ртутного электрода пленкой хлорида ртути (Hg₂Cl₂) представлены на рис. 2 Циклические вольтамперные кривые ртутного электрода (S=1,0 см²) в 0,1 и 1,0 М растворах NaCl, представленные на

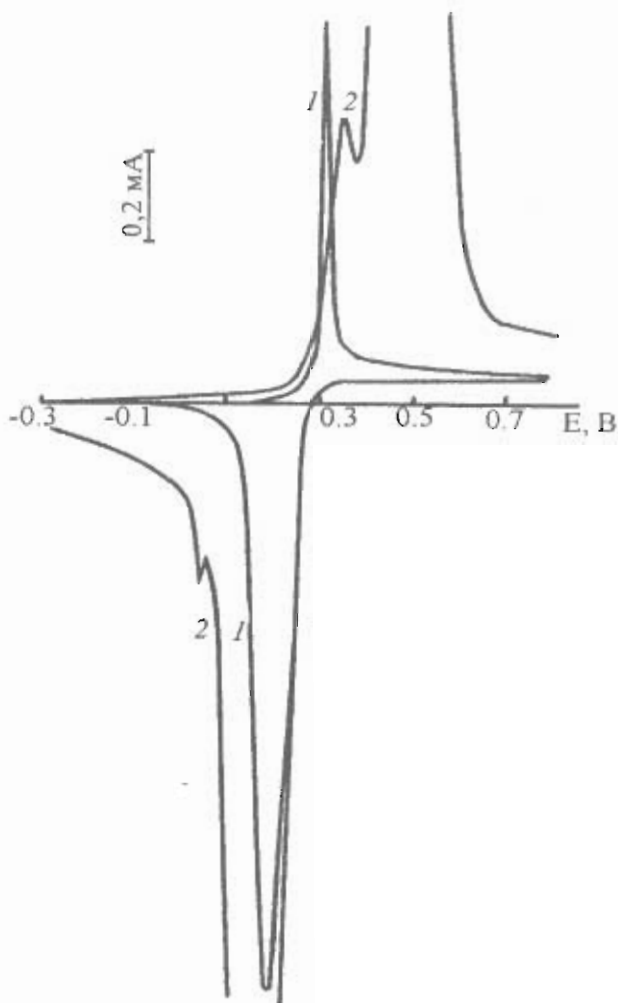


Рис. 2. Циклические вольтамперные кривые ртутного электрода в 0,1 М NaCl (1) и 1 М NaCl (2), снятые при $V = 0,1$ В/с.

рис. 2, сняты на потенциостате ПИ-50-1 при скорости развертки $2 \cdot 10^{-2}$ В/с. Из рис. 2 видно, что процесс разряда-ионизации ртути в 0,1 М NaCl протекает обратимо и характеризуется острыми анодным и катодным пиками тока, обусловленными образованием и окислением гомогенных амальгам Hg₂Cl₂(Hg)_n (кривая 1). В случае 1 М NaCl на поляризационной кривой наблюдается по два катодных и анодных пика (кривая 2), меньший из которых связан с образованием и окислением гомогенной амальгамы Hg₂Cl₂(Hg)_n [23], а больший с формированием и восстановлением фазовой пленки каломели. Ширина пика тока и площадь под ним, пропорциональная количеству электричества, затрачиваемого на фарадеевские процессы, определяется скоростью развертки потенциала и с уменьшением последней приводит к уширению и росту высоты пиков тока. Такая особенность вида пиков указывает на диффузионный контроль электрохимических процессов как со стороны водной, так и ртутной фаз. В случае кривой 1 большая высота и ширина анодных пиков гомогенной амальгамы, вероятно, связана с раз-

личием в концентрации участвующих в электродных реакциях частиц, находящихся в приэлектродных слоях раствора (Cl^-) и амальгамы (Hg_2Cl_2) и различием их коэффициентов диффузии в электролите и ртути. Раздвоение пика тока разряда-ионизации ртути на РКЭ в присутствии хлорид-ионов наблюдается при концентрации порядка 10^{-4} М [2, 26].

Эффекты раздвоения пика, подобные продемонстрированным на рис. 2, наблюдаются на ртутном электроде как при катодной, так и анодной

поляризации и для других галогенидов и находят свое объяснение на основе диаграмм состояния ртуть-элемент [21–24]. Приведенные примеры показывают справедливость взглядов на природу процессов на ртутных модифицированных электродах, высказанных в [19], и указывают на необходимость учета рассмотренных явлений образования амальгам, содержащих соединения ртути с р-элементами в условиях классической и переменноточковой полярографии, ИВА и хронопотенциометрии.

Литература

1. Феттер К. Электрохимическая кинетика. М.: Химия, 1967. 856 с.
2. Гейровский Я., Кута Я. Основы полярографии. М.: Мир, 1964. 559 с.
3. Козловский М.Т., Зебрева А.И., Гладышев В.П. Амальгамы и их применение. Алма-Ата: Наука, 1971. 392 с.
4. Ковалева С.В. // Вестник ТГПУ. 1998. Вып. 2. С. 70–81.
5. Гладышев В.П. // Ж. общ. химии. 1994. Т. 64. Вып. 4. С. 545–550.
6. Птицын С.В. // Ж. техн. физики. 1935. Т. 5. Вып. 5. С. 329–341.
7. Ковалева С.В., Гладышев В.П. // Ж. общ. химии. 1996. Т. 66. Вып. 11. С. 1761–1764.
8. Брайнина Х.Э. Инверсионная вольтамперометрия анионов. М.: Химия, 1972. 172 с.
9. Выдра Ф., Штулик К., Юлахова Э. Инверсионная вольтамперометрия. М.: Мир, 1980. 280 с.
10. Lingane J.J., Niedrach L.W. // J. Amer. Chem. Soc. 1949. V. 71. № 1. P. 196–204.
11. Christian G.D., Buffle J., Haerdi W. // J. Electroanal. Chem. 1980. V. 109. №1–3. P. 187–194.
12. Jarzabek G., Kublik Z. // J. Electroanal. Chem. 1982. V. 137. № 2. P. 247–259.
13. Баканов В.И., Иванова Т.Е. // Электрохимия. 1980. Т. 16. № 2. С. 165–168.
14. Баканов В.И., Иванова Т.Е., Захаров М.С. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1980. Т. 23. №10. С. 1265–1268.
15. Гладышев В.П., Ковалева С.В. // Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. Тарту: ТГУ, 1981. Вып. 6. С. 78–80.
16. Gladyshev V.P., Kovalyova S.V., Nauryzbaev M.K. et al. // J. Heyrovsky Memorial Congress on Polarography. Prague, 1980. P. 54.
17. Глазов В.М., Новиков И.И. // Ж. физ. химии. 1974. Т. 48. № 5. С. 1134–1137.
18. Артохин И.И. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1989. Вып. 3. С. 3–11.
19. Ковалева С.В., Гладышев В.П. // Ж. физ. химии. 1990. Т. 64. № 8. С. 2298–2300.
20. Гладышев В.П., Тембер Г.А. // Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1972. № 2. С. 14–21.
21. Rajaczkowska A., Dziuba E.Z. // J. Crystal. Growth. 1971. V. 11. № 1. P. 21–24.
22. Коршунов Б.Г., Сафонов В.А. Галогенидные системы. М.: Металлургия. 1984. 304 с.
23. Dworsky R., Komarek K.L. // Monatsh. Chem. 1970. Bd 101. № 4. P. 976–983.
24. Dworsky R., Komarek K.L. // Monatsh. Chem. 1970. Bd 101. № 4. P. 984–996.
25. Гладышев В.П., Левицкая С.А., Филиппова Л.М. Аналитическая химия ртути. М.: Наука, 1974. 290 с.
26. Kalvoda R., Gladyshev V.P. // Collect. Czechosl. Chem. Commun. 1962. V. 27. P. 2365–2371.
27. Васильева Л.Н., Юстус З.Л. // Электрохимия. 1970. Т. 6. № 11. С. 1653–1658.
28. Belucci C., Scharifker B.R. // J. Electroanal. Chem. 1985. V. 190. № 1–2. P. 199–212.
29. Philipp R., Retter U. // Thin. Solid Films. 1992. V. 207. № 1–2. P. 42–50. РЖ Химия. 1992. 1763267.
30. Gladyshev V.P., Rozdestvenskaja Z.B. // Chem. Zvesti. 1963. V. 17. P. 586–591.
31. Pereira M.I.S., Silva M.F.G., Da Costa J.M.A. // Int. Soc. Electrochem. 34th Meet. Erlangen, 1983. P. 0807. РЖ Химия. 1984. 463357.
32. Парубочная К.С., Хлынова Н.М. // Электрохимия. 1988. Т. 24. № 9. С. 1259–1261.
33. Гладышев В.П. // Электрохимические методы анализа. Томск: ТПУ, 1981. Ч. 1. С. 34–36.
34. Нилов А.П., Гладышев В.П., Зебрева А.И. и др. // Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. Тарту: ТГУ, 1978. Вып. 5. С. 168–172.
35. Гладышев В.П., Сариева Л.С., Ковалева С.В. // Ж. физ. химии. 1984. Т. 58. № 2. С. 500–503.
36. Ковалева С.В., Гладышев В.П. // Междун. конф. по аналит. химии. Алматы.: КазГНУ, 1998. С. 11–12.