

УДК 546.49 : 541.138

## НЕКОТОРЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РТУТИ

*E. F. Сперанская и T. Г. Похвалитова*

Первые сведения о применении ртути в качестве материала для электрода относятся к концу XIX столетия<sup>1</sup>. Одновременно было отмечено, что ртуть не является индифферентным металлом и способна вступать во взаимодействие с рядом ионов в растворе. Дальнейшее широкое использование ртути в качестве материала электрода послужило толчком к систематическому изучению ее электрохимических свойств: электрокапиллярных явлений на границе ртуть/раствор, равновесных и стационарных потенциалов, кинетики и механизма процесса разряда-ионизации при равновесном и стационарном потенциалах, восстановительных и других свойств ртути. Эти вопросы рассматриваются в данном обзоре. Библиография — 65 наименований.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Электрокапиллярные явления на границе ртуть — раствор . . . . .	1658
II. Равновесные потенциалы ртути . . . . .	1659
III. Кинетика и механизм электрохимического окисления ртути . . . . .	1662
IV. Восстановительные свойства ртути . . . . .	1666

## I. ЭЛЕКТРОКАПИЛЛЯРНЫЕ ЯВЛЕНИЯ НА ГРАНИЦЕ РТУТЬ — РАСТВОР

Известно, что возникающий в равновесных условиях двойной электрический слой на границе ртуть — раствор в жидкостной обкладке состоит из анионов, а поверхность ртути относительно нее заряжена положительно. Смещение потенциала в область отрицательных значений приводит к уменьшению концентрации анионов в двойном слое. При дальнейшем смещении потенциала происходит перезарядка двойного слоя. Вследствие изменения потенциала и связанной с ним перезарядкой двойного слоя изменяется величина поверхностного натяжения ртути.

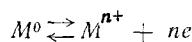
Впервые измерение поверхностного натяжения ртути в зависимости от приложенного напряжения произвел Липпман<sup>2</sup> с помощью сконструированного им капиллярного электрометра. Пащен<sup>3</sup> и затем Гуй<sup>4,5</sup> провели систематическое изучение величины поверхностного натяжения ртути в зависимости от потенциала в растворах различных электролитов ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{KOH}$  и др.), определив форму капиллярной кривой. Во всех случаях зависимость поверхностного натяжения ртути от приложенного потенциала выражалась кривой, проходящей через максимум. Максимум поверхностного натяжения отвечает нулевому заряду поверхности ртути. Поверхностное натяжение и, соответственно, поверхностная энергия электрода в этой точке максимальны.

Адсорбция анионов сдвигает электрокапиллярный максимум в область более отрицательных потенциалов, адсорбция катионов вызывает обратный эффект. По деполяризующему действию анионы располагаются в тот же ряд, что и по действию их на величину поверхностного натяжения ртути. Так, в ряду анионов  $\text{NO}_3^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{CN}^- < \text{S}^{2-}$  деполяризующее действие их возрастает от  $\text{NO}_3^-$  к  $\text{S}^{2-}$ , в том же направлении возрастает сдвиг электрокапиллярного максимума ртути в область отрицательных значений потенциалов.

Природа аниона оказывается не только на величине равновесного или стационарного потенциала ртути, но и на сущности потенциалопределяющего процесса. Значительная роль в изучении данного вопроса принадлежит представителям школы советских электрохимиков. Углубляя и расширяя исследования в данной области, советские электрохимики пришли к важным выводам относительно природы этих явлений и влияния их на кинетику электродных процессов.

## II. РАВНОВЕСНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ РТУТИ

Одной из важнейших электрохимических характеристик ртути являются потенциалы равновесной системы ртуть — раствор ее ионов. Известно, что скачок потенциала на границе металл — раствор фиксируется и стабилизируется компенсацией двух противоположно направленных процессов:



С другой стороны, скачок потенциала может также осуществляться через адсорбцию ионов и дипольных молекул. Влияние последнего процесса оказывается тогда, когда в растворе отсутствуют ионы металла. В присутствии ионов металла устанавливается равновесное состояние, характеризующееся равенством скоростей двух противоположных процессов. Потенциал такого электрода может быть рассчитан по известной формуле Нернста. Одновременное протекание побочных реакций приводит электрод к новому состоянию, которое может быть названо стационарным.

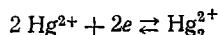
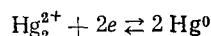
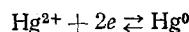
Первые надежные данные для величины равновесного потенциала системы  $Hg/Hg_2^{2+}$  были получены Бродским<sup>6—8</sup>. Методом измерения э. д. с. концентрационных цепей  $Hg/Hg_2(NO_3)_2$ ,  $c_n/KNO_3$ , нас./ $Hg_2(NO_3)_2$ ,  $c_1/Hg$  автор определил с достаточной точностью коэффициент активности иона  $Hg_2^{2+}$ . Расчет величины нормального потенциала системы  $Hg/Hg_2^{2+}$  был произведен по формуле:

$$\varphi^0 = \varphi - \frac{RT}{2F} \ln f \cdot c$$

где  $c$  — концентрация иона  $Hg_2^{2+}$ ;  $f$  — коэффициент его активности.

По данным Бродского, потенциала ( $\varphi^0$ ) этой системы при  $19,2^\circ$  равен 0,804 (нормальный водородный электрод).

Для системы ртуть — раствор рассматривают обычно три потенциалопределяющие процессы:



Потенциал ртутного электрода в растворе соли одновалентной ртути равен:

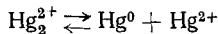
$$\varphi_{Hg, Hg_2^{2+}} = \varphi_{Hg, Hg_2^{2+}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{Hg_2^{2+}}$$

Выражая активность ионов  $a_{Hg_2^{2+}}$  через произведение активности, например,  $Hg_2Cl_2$  и активность ионов хлора, получают выражение:

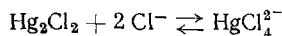
$$\varphi_{Hg, Hg_2Cl_2} = \varphi_{Hg, Hg_2Cl_2}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}$$

где  $\Phi_{\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2}^0$  — нормальный потенциал каломельного электрода (при активности ионов хлора, равной единице).

Таким образом, принято считать, что потенциал определяющей системой для каломельного электрода является система  $\text{Hg}/\text{Hg}_2^{2+}$ . Но равновесие в растворах солей одновалентной ртути в присутствии некоторых анионов (галогениды, циан-ион и др.) является более сложным, чем это принято считать<sup>10</sup>. Офф<sup>11</sup> установил, что при встряхивании раствора соли двухвалентной ртути с металлической ртутью не происходит количественного превращения двухвалентной ртути в одновалентную, а устанавливается равновесие:



В присутствии большого избытка хлорида равновесие сдвигается вправо вследствие образования слабодиссоциированного комплекса  $\text{HgCl}_4^{2-}$ :



Ричард и Арчибальд<sup>12</sup> показали, что растворимость каломели растет прямо пропорционально квадрату концентрации хлорида в соответствии с приведенным уравнением. Из этого следует, что потенциал каломельного электрода должен зависеть от активности ионов как одновалентной, так и двухвалентной ртути и выражаться уравнением<sup>10</sup>:

$$\varphi = \varphi_{\text{Hg}/\text{Hg}_2^{2+}, \text{Hg}^{2+}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Hg}^{2+}}^2}{a_{\text{Hg}_2^{2+}}}$$

В присутствии избытка ионов хлора концентрации ионов одно- и двухвалентной ртути малы и практически равны их активностям. Тогда

$$\varphi = \varphi_{\text{Hg}/\text{Hg}_2^{2+}, \text{Hg}^{2+}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Hg}^{2+}]^2}{[\text{Hg}_2^{2+}]}$$

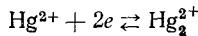
или

$$\varphi = \varphi_{\text{Hg}/\text{Hg}_2^{2+}, \text{Hg}^{2+}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Hg}^{2+}]}{[\text{Hg}_2^{2+}]} + \frac{RT}{2F} \ln [\text{Hg}^{2+}]$$

Соотношение концентраций  $[\text{Hg}^{2+}]/[\text{Hg}_2^{2+}]$  постоянно<sup>11</sup> и равно 1/120. Следовательно,

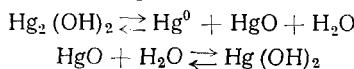
$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{2F} \ln [\text{Hg}^{2+}],$$

т. е. потенциал ртутного электрода в растворе соли одно- или двухвалентной ртути должен определяться равновесной концентрацией ионов двухвалентной ртути. В соответствии с этим должны существовать не три стандартных потенциала, а только один, возникающий в результате следующего потенциалопределяющего процесса:



Подобное равновесие устанавливается в присутствии и других аддендов ( $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{CNS}^-$ ). Потенциалы ртути в присутствии ряда комплексообразующих ионов были измерены Тарайан<sup>13</sup>, Бурриэль<sup>14</sup>, Багоцкой<sup>15</sup> и др.

В щелочных растворах одновалентная ртуть образует нестойкий гидрат закиси, разлагающийся по уравнению:



Поэтому в щелочных растворах ртутный электрод в присутствии ионов одновалентной ртути представляет собою электрод типа металла — окись металла и потенциал его должен являться функцией pH раствора:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,058}{2} \lg K_1 [\text{H}^+]^2$$

где  $K_1 = \frac{\Pi_p \text{Hg(OH)}_2}{K_w^2}$ ;  $\Pi_p$  — произведение растворимости;  $\Pi_p \text{Hg(OH)}_2 = 1,4 \cdot 10^{-26}$  (см. 15).

$$\varphi = \varphi^0 - 0,058 \text{ pH}$$

Используя указанную зависимость, можно рассчитать  $\varphi$  при различных значениях pH. Измерения были выполнены<sup>10, 16</sup> с помощью стеклянного электрода. С ростом pH потенциал сдвигается в область более отрицательных значений (см. табл.).

Графическая зависимость потенциала системы  $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}^0$  от pH представлена на рис. 1<sup>17</sup>. В области значений pH 7 в присутствии комплексообразующих анионов ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CNS}^-$ ) потенциал практически не зависит от pH, поскольку указанные ионы являются анионами сильных кислот. Однако в случае аниона слабой кислоты ( $\text{CN}^-$ ), концентрация которого понижается с понижением pH, потенциал ртути кислая область) сдвигается в область положительных значений. Соответственно восстановительная способность ртути понижается.

Таким образом, равновесный и стационарный потенциал ртути, а, следовательно, и восстановительные свойства ее в сильной степени зависят от природы присутствующего в растворе аниона. Влияние природы аниона обусловлено его адсорбционной способностью, находящейся в тесной связи с явлением комплексообразования и образования трудно-

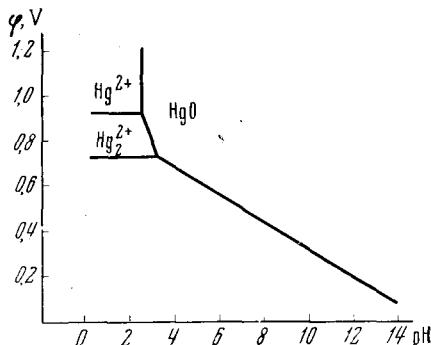


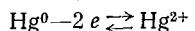
Рис. 1. Влияние кислотности на окислительно-восстановительный потенциал ртути

#### Зависимость потенциала ртутного электрода \* от pH в растворе 0,01 M $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ ( $20^\circ$ )

pH	Потенциал, В		pH	Потенциал, В	
	расчетный	экспериментально найденный		расчетный	экспериментально найденный
1,93	0,75	0,75	4,23	0,67	0,68
2,40	0,75	0,75	5,27	0,60	0,63
3,25	0,72	0,70	6,80	0,54	0,58

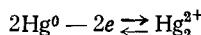
\* Насыщенный каломельный электрод.

растворимых солей. Природа аниона может существенно влиять на механизм процесса окисления ртути. В частности, при наличии в растворе хорошо адсорбирующихся анионов ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  и др.) процесс протекает при большой местной концентрации аниона и описывается уравнением:



Данные, подтверждающие этот механизм, были получены с помощью нестационарных методов исследования (анодного окисления ртути при наложении постоянного и переменного напряжения).

В работах <sup>18-20</sup> отмечено, что адсорбированные ионы непосредственно на поверхности ртути образуют галогениды ртути. В присутствии же слабо адсорбирующихся анионов ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) процесс может быть иным, а именно:



### III. КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ РТУТИ

#### 1. Механизм анодного окисления ртути

Процесс анодного окисления ртути еще сравнительно мало изучен. Из работ, посвященных изучению этого вопроса, следует отметить прежде всего работы <sup>21-29</sup>.

Исследование процесса анодного окисления ртути было проведено в следующих направлениях <sup>21-23</sup>: а) изучение зависимости потенциала ртутного электрода от количества пропущенного электричества; б) снятие  $\phi$  —  $t$ -кривых после отключения тока; в) снятие микрополяризационных кривых в перерывах между токовыми импульсами для установления степени обратимости процесса; г) снятие осциллографических кривых  $E$  —  $t$  при одновременном наложении переменного и постоянного напряжения.

Анодное окисление ртути проводили <sup>21-23</sup> в кислых ( $\text{HCl}$ ), а также нейтральных растворах ( $\text{KCl}$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{KI}$ ), освобожденных от кислорода воздуха. При исследовании кислых растворов плотность поляризующего тока составляла  $0,25 \text{ mA/cm}^2$ . Ток прерывали после пропускания  $5000 \text{ мкм кул}$  электричества. Через некоторый промежуток времени пропускание тока возобновляли. После прерывания тока наблюдали за изменением потенциала электрода во времени. Микрополяризационные испытания сводились к снятию кривых  $I$  —  $\phi$  при возрастающих и снижающихся плотностях тока.

Степень обратимости определяли по гистерезису между восходящей и нисходящей ветвями поляризационной кривой или же по среднему наклону  $dI/dt$ , который для идеально обратимых процессов должен приближаться к бесконечности.

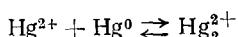
Первостепенный интерес представляло изучение зависимости потенциала ртутного электрода от общего количества пропущенного электричества. Экспериментально найденная в работах <sup>21-23</sup> зависимость ( $0,1 \text{ N HCl}$ ) выражается кривой, представленной на рис. 2. Измерения показали, что для достижения потенциала каломельного электрода ( $396,8 \text{ mV}$ ;  $0,1 \text{ N HCl}$ ) затрачивается  $6 \cdot 10^{-2} \text{ кул}$  электричества. Однако, если бы каломель являлась единственным продуктом анодной реакции, то для насыщения всего объема раствора ( $100 \text{ мл}$ ) каломелью достаточно было бы пропустить несравненно меньшее количество электричества ( $\sim 10^{-12} \text{ кул}$ ).

Из рис. 2 видно, что зависимость потенциала ртути от количества пропущенного электричества выражается кривой, проходящей через макси-

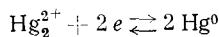
симум. Потенциал максимума положительнее потенциала каломельного электрода в 0,1 N HCl на 2,2 мВ. Исследования<sup>21-23</sup> показали, что после достижения максимума наблюдается выпадение кристаллов каломели. Процесс образования кристаллов каломели сопровождается падением потенциала до значения, отвечающего потенциальну обратимого каломельного электрода. Это привело авторов указанных работ к выводу о том, что первичным продуктом анодной реакции является не одновалентная, а двухвалентная ртуть.

Микрополяризационные испытания и характер изменения потенциала ртути после прерывания тока со временем подтверждают точку зрения авторов<sup>21-23</sup>. Наблюдаемый гистерезис на кривых  $I-\varphi$  со временем исчезает, что говорит о достижении электродом обратимого состояния.

Кривые  $\varphi-I$  имеют две особенности: во-первых, потенциал, после прекращения тока, падает медленно, что говорит о замедленной диффузии потенциалопределяющего вещества от поверхности электрода; во-вторых, потенциал сдвигается в сторону положительных значений по сравнению с потенциалом каломельного электрода, проходит через максимум, затем падает до значения каломельного электрода. Такой ход кривой авторы указанных работ объясняют протеканием двух последовательных процессов: а) электрохимического — анодной генерации  $Hg^{2+}$  и б) неэлектрического (медленного, но автокаталического) — образования  $Hg_2Cl_2$  по реакции:



Таким образом, согласно этим данным, продуктом анодной реакции при низких плотностях тока ( $0,25 \text{ mA/cm}^2$ ) является двухвалентная ртуть; каломель образуется в результате вторичной реакции. После достижения электродом обратимого состояния реакция протекает по уравнению:



Это находится в противоречии с утверждившимся мнением<sup>15</sup> о природе потенциалопределяющих процессов при равновесном потенциале.

При чрезвычайно низких плотностях тока по причине незначительного отклонения электрода от обратимого состояния нужно ожидать генерацию ионов  $Hg_2^{2+}$  и  $Hg^{2+}$  в равновесной концентрации. Ионы  $Hg^{2+}$  возникают внутри двойного слоя при большой местной концентрации ионов  $Cl^-$  с образованием  $HgCl_4^{2-}$ . Благодаря образованию комплекса  $HgCl_4^{2-}$  длительная катодная поляризация, следующая за анодной, не возвращает электрод в обратимое состояние.

Осциллографические данные по изучению этой системы подтверждают вывод авторов<sup>21-23</sup> о механизме анодного окисления ртути. Кривые  $E-t$  имеют два пика. Первый пик отвечает, по их мнению, образованию ионов  $Hg^{2+}$ . Подъем пика прекращается, как только начинается образование на поверхности ртути пленки каломели. Горизонтальный

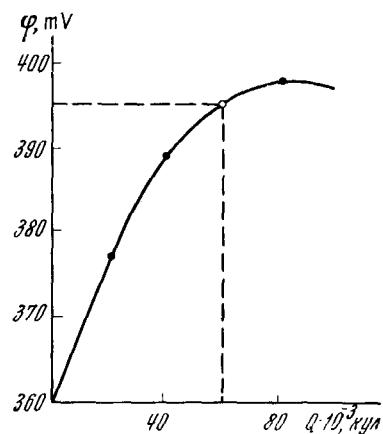
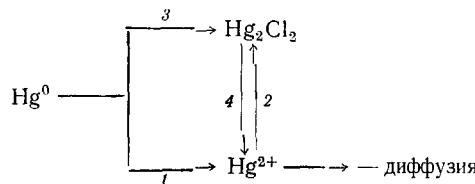


Рис. 2. Зависимость потенциала ртути от количества пропущенного электричества

участок кривой  $E - t$  отвечает постепенному покрытию поверхности ртути пленкой каломели. После полного покрытия поверхности пленкой каломели начинается разряд ионов хлора: на кривой  $E - t$  наблюдается соответствующий подъем. Выделяющийся хлор окисляет пленку каломели, образуя ионы  $\text{HgCl}^+$ , диффундирующие в глубь раствора. Со временем пленка истощается, и электрод возвращается в непассивное состояние, что сопровождается появлением спада на кривой.

В работе<sup>24</sup> также указано, что через ртутный электрод необходимо пропустить в  $10^{10}$  раз большие количества электричества, чем это требуется для насыщения всего раствора (разбавленная  $\text{HCl}$ ) каломелью. В этих условиях (низкая плотность тока,  $\text{HCl}!$ ) генерируются ионы  $\text{Hg}^{2+}$ . Однако при достаточно высокой плотности тока требуется небольшая доля от указанного количества электричества, для достижения обратимого состояния. В этом случае генерируется каломель. Такой электрод нестабилен и теряет обратимость после непродолжительного времени. Это самопроизвольное снижение обратимости — результат диспропорционирования каломели.

Таким образом, автор<sup>24</sup> приходит к выводу, что ртутный электрод может достигать термодинамического равновесия двумя различными путями в соответствии со схемой:



Пути 1, 2 имеют место исключительно при низких плотностях тока, уступая место путям 3, 4 при высоких плотностях тока. Повышение концентрации соляной кислоты способствует протеканию реакций 1 и 4.

Вопрос о кинетике и механизме анодного окисления ртути получил свое дальнейшее развитие в работах<sup>25–28</sup>, в которых наряду с солянокислыми растворами исследованы растворы, содержащие  $\text{KCl}$ ,  $\text{KBg}$ ,  $\text{KI}$ .

Влияние природы анионов на кинетику анодного окисления ртути в кислых и щелочных растворах детально изучено в работах<sup>15, 30, 31</sup>. Ионы  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CN}$  и др. сдвигают стационарные потенциалы ртути в область отрицательных значений, что должно было сказать на скорости анодного окисления ртути. Багоцкая<sup>15</sup> отмечает, что реакция анодного окисления ртути обратима. Соответственно, возникающая поляризация носит чисто концентрационный характер. Поэтому зависимость между силой анодного тока растворения ртути и потенциалом должна выражаться уравнением:

$$\varphi = \varphi_0 = \frac{RT}{nF} \ln \frac{I_{\text{Hg}}}{(Id)_{\text{Hg}}}$$

где  $\varphi$  — стандартный потенциал ртутного электрода при концентрации  $\text{Hg}^{2+}$ , равной единице;  $Id$  — анодный диффузионный ток ртути.

Багоцкая рассчитала сдвиги потенциала в присутствии различных анионов по вышеприведенной формуле, измеряя анодные токи ртути в этих условиях.

Величина предельного тока окисления ртути зависит не только от природы аниона, но и от его концентрации, что служит основой количественного определения аниона<sup>32</sup>.

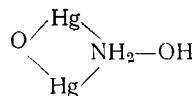
Поляризационные явления на ртутном капельном электроде исследованы также в работах Мицки<sup>33</sup>.

Кинетику анодного окисления ртути изучал Эльваккад<sup>34</sup>; он показал справедливость кинетического уравнения:

$$\frac{dn}{dt} = AK \cdot \exp \frac{\alpha \varphi z F}{RT}$$

для низких плотностей анодного тока (величина  $dn$  — число атомов ртути, переходящих в раствор за время  $t$ ).

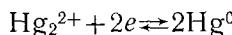
Процесс анодного окисления ртути в щелочных растворах описан в работах<sup>35–38</sup>. Авторы пришли к общему выводу об образовании в качестве первичного продукта электродной реакции окиси ртути. В пользу этого предложения говорит тот факт, что потенциал ртути, найденный экстраполяцией кривых  $F - t$  к  $t=0$ , равен +0,31 V и отвечает равновесному значению потенциала системы Hg/HgO. Интересно также отметить, что потенциалы ртути в щелочных растворах, содержащих взвеси  $\text{Hg}_2\text{O}$ ,  $\text{HgO}$  и  $\text{Hg}_2\text{O} \cdot \text{NH}_2\text{OH}$ , имеют близкие значения. Это говорит о том, что потенциал определяющей системой и в этих случаях является система Hg/HgO. В таком случае закись ртути и аминосоединение можно представить состоящими из окиси ртути и металлической ртути. Действительно, рентгеноструктурный анализ «закиси ртути» показывает, что это соединение состоит из окиси ртути и мелкораздробленной металлической ртути. Аминосоединения, образующиеся при действии аммиака на меркуринитрат и меркуронитрат имеют не циклическое строение



а  $\text{HgO} \cdot \text{Hg} \cdot \text{NH}_2\text{OH}$  и, следовательно, содержат в своем составе окись ртути.

## 2. Кинетика реакций обмена на ртутном электроде при равновесных потенциалах

Измерение скорости обмена в системе



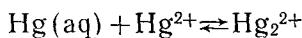
при равновесном потенциале производили с помощью различных нестационарных методов<sup>39–41</sup>. Измерения показали, что плотность тока обмена этого процесса велика ( $0,4 \text{ A/cm}^2$ ). Авторы не принимали в расчет величину  $\psi_1$ -потенциала, поскольку измерения были проведены при высокой концентрации постороннего электролита. В отсутствие постороннего электролита величиной  $\psi_1$ -потенциала нельзя пренебречь. Учет величины  $\psi_1$ -потенциала был произведен в работах Лосева<sup>42–44</sup>.

Согласно существующим взглядам, реакция электрохимического окисления металла может происходить стадийно с соизмеримыми или различными скоростями отдельных стадий. Согласно этим взглядам, замедленной стадией в процессе окисления металлической ртути является стадия  $\text{Hg}_2^{2+} - 2e \rightarrow 2\text{Hg}^{2+}$ , скорость которой и определяет скорость всего процесса.

В работах<sup>42–44</sup> измерены токи обмена в системе  $\text{Hg}/\text{Hg}_2^{2+}$  в растворах  $\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2$ ,  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Hg}_2\text{F}_2$  с помощью метода радиоактивных индикаторов. Ток обмена был найден равным  $0,1 \text{ A/cm}^2$ . Наличие линей-

ной связи между током обмена и концентрацией ионов ртути в растворе свидетельствует, по мнению автора, о диффузионном ограничении скорости суммарного процесса. Поэтому найденные величины токов обмена характеризуют не истинную скорость электрохимической стадии, а скорость диффузии ионов ртути в растворе.

Данные Лосева не согласуются с данными французских исследователей<sup>45-47</sup>. Последние нашли, что скорость обмена практически не зависит от концентрации ионов одновалентной ртути в растворе и высказали мнение, что на скорости обмена оказывается скорость переноса атомов ртути через границу фаз с последующей быстрой гидратацией их в растворе и обмена по реакции:



Полагают, что ионы  $\text{Hg}_2^{2+}$  подвергаются реакции диспропорционирования, и обмен происходит между гидратированными атомами металлической ртути и ионами двухвалентной ртути в растворе.

#### IV. ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА РТУТИ

Практически установлено, что ртуть обладает восстановительным действием относительно большого числа ионов. Еще в 1842 г. Шахфойль<sup>48</sup> показал, что ртуть окисляется при взаимодействии с  $\text{Fe}^{\text{III}}$  в растворе соляной кислоты с образованием  $\text{FeCl}_2$  и  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ . Позже Борар<sup>49</sup> исследовал действие ртути на некоторые окислители и обнаружил, что восстановление их ускоряется при увеличении концентрации соляной кислоты и при нагревании.

Мак-Кей и Андерсон<sup>50</sup> исследовали реакцию восстановления  $\text{Fe}^{\text{I}}$ -ртутью и установили, что реакция протекает количественно. Позже ими же было изучено восстановление ртутью ванадевой кислоты. Далее Мак-Кей<sup>51, 52</sup> нашел условия количественного протекания реакции восстановления пятивалентной сурьмы в трехвалентное состояние. Фарман и Маррий<sup>53</sup> исследовали реакцию восстановления кислорода ртутью в растворах соляной кислоты, наблюдая при этом выделение перекиси водорода. Они же изучили процесс восстановления  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  и установили, что в результате реакции образуются трех- или пятивалентный молибден (в зависимости от концентрации соляной кислоты) и каломель. Хольте и Гейер<sup>54</sup> подтвердили данные указанных авторов о влиянии концентрации соляной кислоты на степень и полноту восстановления  $\text{Mo}^{\text{VI}}$ .

На основании этих данных Сырокомский и Клименко<sup>55</sup> предложили метод определения молибдена в присутствии ванадия, основанный на восстановлении шестивалентного молибдена металлической ртутью.

Бурриэль и др.<sup>56</sup> изучали влияние ионов, образующих с ртутью комплексные соединения, на восстановительные свойства ртути и установили, что наличие этих ионов приводит к усилению восстановительной способности ртути.

По данным Сурановой<sup>57</sup>, ртуть количественно переводит  $\text{W}^{\text{VI}}$  в пятивалентное состояние.

Сперанская и Козловский<sup>58</sup> качественно исследовали реакции восстановления ряда ионов:  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $\text{Se}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Te}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  и др. металлической ртутью в различных средах. Исследования показали, что в неподкисленных растворах ртуть способна восстанавливать персульфат и молибдат. Восстановление других ионов происходит лишь в кислых растворах — соляной или серной кислоте, содержащей добавки хлорида.

Приведенные выше данные говорят о реакционной способности ртути в отношении ряда ионов. В связи с этим можно ожидать взаимодействия ионов с ртутью в процессе их электрохимического восстановления на ртутном катоде.

О степени участия катодной ртути в реакциях указанного типа можно судить на основании кинетических характеристик. Следует, однако, отметить, что кинетика и механизм этих реакций не были исследованы. Между тем, располагая эмпирическими данными о возможном протекании реакций взаимодействия металлической ртути с полярографируемыми ионами, некоторые авторы пришли к неправильному толкованию природы полярографических волн<sup>59-61</sup>. Правильное понимание этих вопросов требует детального изучения кинетики и механизма реакций взаимодействия металлической ртути с различными ионами.

Вопросы кинетики взаимодействия ртути с некоторыми ионами рассмотрены в работах<sup>62-65</sup>.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. М. Т. Козловский, Ртуть и амальгамы в электрохимических методах анализа, Изд. АН КазССР, Алма-Ата, 1956.
2. G. Lippmann, Pogg. Ann., **149**, 547 (1873).
3. F. Paschen, Ann. Physik und Chemie, N. F., **5**, 36 (1890).
4. G. Gouy, Ann. chim. phys., **7**, 96 (1907).
5. G. Gouy, Там же, **29**, 145 (1903).
6. A. E. Brodsky, J. M. Schwarschewer, Ztschr. Elektrochem. angew. phys. Chem., **32**, 1 (1926).
7. A. E. Brodsky, Там же, **35**, 833 (1929).
8. A. E. Бродский, ЖРФХО, **51**, 2205 (1929).
9. И. М. Кольтгоф, Г. А. Лайтинен, Определение концентрации водородных ионов и электротитрование, ИЛ, М., 1947, стр. 84.
10. В. М. Тарайн, Меркуоредуктометрия, Изд. Ереванского ун-та, 1950.
11. A. Ogg, Ztschr. phys. Chem., **27**, 285 (1898).
12. T. M. Richard, E. H. Archibald, Там же, **40**, 385 (1902).
13. В. М. Тарайн, М. Г. Экимян, Зав. лаб., **19**, 639 (1953).
14. F. Burriel-Marti, F. Lucena-Condie, S. Bolle-Tacheo, Analyt. chim. acta, **9**, 293 (1953).
15. И. А. Багоцкая, ЖФХ, **26**, 659 (1952).
16. В. М. Тарайн, Л. А. Элизаян, Изв. АН АрмССР, сер. хим. наук, **11**, 95 (1958).
17. G. Charlot, Analyt. chim. acta, **2**, 156 (1948).
18. J. M. Koethoff, C. S. Millier, J. Am. Chem. Soc., **63**, 1405 (1941).
19. J. M. Kolthoff, J. Jordan, Там же, **77**, 3215 (1955).
20. T. Biegler, J. Electroanalyt. Chem., **6**, 357, 373 (1963).
21. R. H. Cousens, D. I. Ives, R. W. Pittman, J. Chem. Soc., **1953**, 3980.
22. R. H. Cousens, D. I. Ives, R. W. Pittman, Там же, **1953**, 3980.
23. R. H. Cousens, D. I. Ives, R. W. Pittman, Там же, **1953**, 988.
24. H. P. Dibbs, D. I. Ives, R. W. Pittman, Там же, **1957**, 3370.
25. D. C. Cornish, S. N. Das, D. I. Ives, Там же, **1966**, 111.
26. D. C. Cornish, D. I. Ives, R. W. Pittman, Там же, **1966**, 120.
27. D. C. Cornish, H. P. Dibbs, F. S. Feats, D. I. G. Ives, R. W. Pittman, Там же, **1962**, 4104.
28. 29. A. Bewick, A. Fleischmann, H. K. Thirsk, Trans. Faraday Soc., **58**, 2200 (1962).
30. Z. Kublik, J. Taraszewska, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. sci. chim., **10**, 515 (1962); РЖХим., **1964**, 3Б690.
31. T. Kuwana, R. N. Adams, J. Am. Chem. Soc., **79**, 3609 (1957).
32. Я. Гейровский. Техника полярографического исследования, Сб. статей, ИЛ, М., 1951.
33. K. Micka, Ztschr. physik. Chem., **206**, 345 (1957).
34. S. E. S. Elwakkad, T. M. Salem, S. E. Khalafalla, J. Chem. Soc., **1955**, 1702.
35. F. Jirsa, K. Loris, Ztschr. phys. Chem., **113**, 235 (1924).
36. J. Heyrovsky, A. Trifowa, Chem. Listy, **49**, 763 (1955).
37. A. M. Schams, El. Din, S. E. Khalafalla, I. A. El Tantawy, J. Phys. Chem. **62**, 1307 (1958).
38. I. A. M. Schams, El. Din, S. E. Khalafalla, I. A. El Tantawy, Там же, **63**, 1224 (1959).

39. К. Розенталь, Б. Эршлер, ЖФХ, **22**, 1346 (1948).
40. H. Gerischer, K. E. Staubach, Ztschr. phys. Chem., N. F., **6**, 118 (1956).
41. H. Gerischer, M. Krause, Там же, **14**, 184 (1958).
42. В. В. Лосев, ДАН, **100**, 111 (1955).
43. Г. М. Будов, В. В. Лосев, ДАН, **122**, 90 (1958).
44. Г. М. Будов, В. В. Лосев, ДАН, **129**, 1821 (1959).
45. M. Hassinsky, M. Cottin, J. Chim. phys., **45**, 476 (1949).
46. M. Hassinsky, M. Cottin, J. Phys. radium, **11**, 611 (1950).
47. D. Gâtrock, J. Chem. phys., **54**, 896 (1957).
48. K. Schaffhäutl, Ann., **44**, 25 (1942).
49. D. Bogar, J. Chem. Soc., **99**, 1414 (1911).
50. L. W. McCay, W. F. Anderson, J. Am. Chem. Soc., **43**, 2372 (1921).
51. L. W. McCay, W. F. Anderson, Там же, **44**, 1018 (1922).
52. L. W. McCay, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., **5**, 10 (1936).
53. N. H. Furman, W. M. Muggau, J. Am. Chem. Soc., **58**, 429 (1936).
54. H. Holtje, R. Geier, Ztschr. anorg. chem., **26**, 410 (1954).
55. В. С. Сырокомский, Ю. В. Клименко, Зав. лаб., **4**, 1093 (1938).
56. F. Burriel-Marti, F. Lucena-Condo, S. Bolle-Tacchero, Analyt. chim. acta, **9**, 293 (1953).
57. В. П. Суранова, Тр. Одесского ун-та, **15**, 534 (1960).
58. Е. Ф. Сперанская, М. Т. Козловский, Ж. аналит. химии, **15**, 534 (1960).
59. M. V. Stackelberg, P. Klinger, W. Koch, E. Krath, Arch. Eisenhüttenwes., **2**, 59 (1939).
60. P. Kivalo, H. A. Laitinen, J. Am. Chem. Soc., **77**, 5205 (1955).
61. R. B. Simpson, R. L. Evans, H. A. Saroff, Там же, **77**, 1483 (1955).
62. Т. Г. Похвалитова, Е. Ф. Сперанская, Изв. вузов, химия и хим. технол., **8**, 11 (1965).
63. Т. Г. Похвалитова, Е. Ф. Сперанская, Химия и хим. технол. МВИССО КазССР (сб. статей аспирантов), **3—4**, 156 (1965).
64. Т. Г. Похвалитова, Е. Ф. Сперанская, Н. М. Насонкина, Ж. аналит. химии, **21**, 1033 (1966).
65. Т. Г. Похвалитова, Е. Ф. Сперанская, Изв. вузов, химия и хим. технол., **9**, 859 (1966).

Казахский государственный университет,  
Алма-Ата