

УДК 541.138;532.584

**ПОВЕДЕНИЕ СУСПЕНЗИЙ ТРУДНОРАСТВОРИМЫХ ВЕЩЕСТВ  
НА ЭЛЕКТРОДАХ**

*M. R. Даушева и O. A. Сонгина*

В обзоре рассмотрены особенности электрохимического поведения супензий труднорастворимых веществ на различных электродах. Особое внимание удалено результатам исследования явления прилипания частиц супензии к поверхности ртутного капающегося и вращающегося амальгамированного дискового электродов.

Библиография — 89 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	323
II. Механизмы электрохимических реакций с участием супензий	324
III. Поведение супензий труднорастворимых веществ при электролизе	325
IV. Электрохимическое поведение супензий на твердых микроэлектродах в условиях амперометрического титрования	328
V. Электрохимическое поведение супензий на ртутных микроэлектродах	329
VI. Механизм прилипания частиц супензии к поверхности электрода	331
VII. Поведение супензий на амальгамированном вращающемся дисковом электроде	338

**1. Введение**

В последнее время заметно возрос интерес электрохимиков к процессам, при которых в переносе электронов наряду с металлом электрода и электролитом участвует какое-либо труднорастворимое вещество. Возможны три случая, при которых протекают такого рода процессы<sup>1</sup>:

1. Электрод из труднорастворимого вещества (моноокристалл, спрессованный порошок, твердый сплав); перенос электронов происходит между электролитом и труднорастворимым веществом.

2. Металлический электрод покрыт пленкой труднорастворимого вещества (например, окисные электроды); в этом случае перенос электронов происходит между электролитом, труднорастворимым веществом и металлом электрода.

3. Труднорастворимое вещество супензировано в электролите; перенос электронов может осуществляться между труднорастворимым веществом и электролитом как непосредственно, так и через диссоциацию вещества на электрохимически активные ионы.

Случаи 1 и 2 довольно хорошо изучены в теоретической электрохимии и широко используются в практике (например, в аккумуляторах, элементах, выпрямителях). Электрохимическому исследованию супензий (случай 3) посвящено сравнительно мало работ, что связано с трудностями, неизбежно возникающими при изучении гетерогенных систем. Преодоление этих трудностей может открыть новые перспективы как в теоретической электрохимии, так и в практике. В связи с этим целесообразно систематизировать имеющиеся в настоящее время данные об электрохимическом поведении супензий.

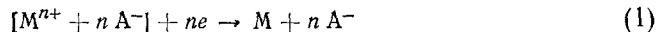
## II. МЕХАНИЗМЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ С УЧАСТИЕМ СУСПЕНЗИЙ

В литературе по электрохимическому поведению супензий\* встречаются в основном работы, касающиеся их восстановления. В связи с этим ниже рассмотрены механизмы электрохимического восстановления супензий. Однако надо полагать, что аналогичные механизмы в общих чертах приложимы и для их окисления.

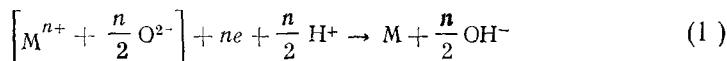
Возможны следующие механизмы электродных реакций супензий.

*Механизм I* — электронный механизм — прямой разряд твердой частицы:

для солей



для окислов

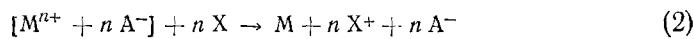


В случае восстановления окислов процесс называют также электронно-протонным<sup>2</sup>.

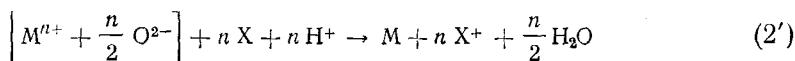
Следует отметить, что ур. (1) и (1') представляют собой лишь общую схему процесса. Подробно процессы восстановления рассмотрены в литературе, касающейся окисных электродов, которые не входят в задачу данного обзора. Однако можно предполагать, что разряд супензий при контакте ее частиц с поверхностью электрода идет в основном по механизмам, рассмотренным для окисных электродов<sup>2,3</sup>.

*Механизм II* — участие в переносе электронов промежуточного вещества (X), образующегося на электроде в ходе процесса:

для солей



для окислов

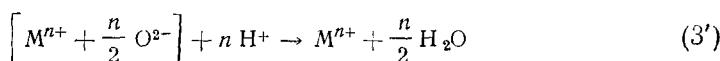


*Механизм III* — распад частицы труднорастворимого вещества на ионы и разряд иона металла или аниона на электроде:

для солей



для окислов



Совершенно очевидно, что распад вещества на ионы в случае труднорастворимых веществ определяется их произведением растворимости и природой электролита.

Итак, непосредственный электрохимический разряд труднорастворимого вещества на электроде осуществляется только в случае механизма I.

Определение механизма разряда частиц супензии зачастую бывает затруднительным, что приводит к разным толкованиям одного и того же процесса. Например, широко известна дискуссия по поводу механизма восстановления супензий окислов марганца и вольфрама<sup>4-7</sup>. Кобозев

\* Понятие «супензия» в обзоре употребляется для обозначения неустойчивых грубодисперсных систем (радиус частиц  $\gg 1 \text{ мк}$ ), в отличие от коллоидов, которые устойчивы длительное время.

утверждал<sup>4, 5</sup>, что на катоде с высоким перенапряжением при выделении водорода (свинцовом) окись вольфрама восстанавливается свободными атомами водорода, а на катоде с низким перенапряжением (платиновым) — возбужденными молекулами водорода, т. е. восстановление идет по механизму II. Двуокись марганца по Кобозеву не восстанавливается ни на каком катоде, несмотря на ее хорошую электропроводность. Багоцкий, Иофа, Фрумкин<sup>6</sup>, а также Луковцев<sup>7</sup> высказываются в пользу механизма I и считают, что трехокись вольфрама и двуокись марганца восстанавливаются на электродах с высоким перенапряжением (ртутном и амальгамированном медном) без участия активного водорода в какой бы то ни было форме, непосредственно путем переноса электронов, а в случае двуокиси марганца — еще и за счет взаимодействия со ртутью электрода.

Трудности, возникающие при определении механизма электрохимической реакции суспензии связаны с тем, что на ход электрохимического процесса ее восстановления и окисления влияет большое число факторов, а именно, материал электрода, состав электролита, плотность тока, электропроводность твердой фазы, произведение растворимости суспендиированного вещества, наличие и характер контакта твердой фазы с электродом и др.<sup>3, 8-11</sup>

Принято считать, что электронный механизм разряда характерен для восстановления соединений, обладающих заметной электропроводностью ( $10^{-2}$ — $10^{-5}$  см<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>). Восстановление же плохо проводящих веществ происходит по механизмам II и III. Очевидно, что в зависимости от сочетания условий электролиза возможно протекание процесса по нескольким механизмам, с преобладанием какого-либо из них. Что касается распада частиц труднорастворимого вещества (механизм III), то в зависимости от произведения растворимости и природы электролита он в той или иной степени должен сопутствовать процессам, протекающим по первым двум механизмам.

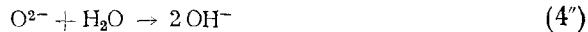
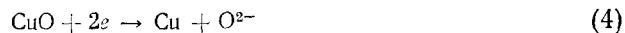
### III. ПОВЕДЕНИЕ СУСПЕНЗИЙ ТРУДНОРАСТВОРИМЫХ ВЕЩЕСТВ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ

Основная часть исследований по электролизу суспензий посвящена их восстановлению на платиновых электродах. Самой ранней работой в этой области является исследование Фишбека<sup>12</sup>, который изучил восстановление порошков окислов, сульфидов и галогенидов металлов на платиновом катоде в сернокислой среде. Многими исследователями установлено, что на платиновом электроде хорошо восстанавливаются галогениды серебра<sup>13-21</sup>. При этом металлическое серебро осаждается на катоде в виде губчатого осадка с отличным выходом по току. Восстановление хлорида серебра протекает в основном в твердой фазе<sup>14-18</sup>, т. е. по механизму I; однако при низких плотностях тока<sup>8</sup> становится возможным и механизм III. Легко восстанавливаются и суспензии галогенидов свинца<sup>14-21</sup>. В растворе хлористого калия их восстановление идет за счет непосредственного переноса электронов от электрода (механизм I). Однако Сансельм<sup>22</sup> считает, что восстановление галогенидов свинца протекает с участием атомарного водорода (механизм II).

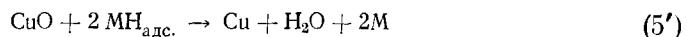
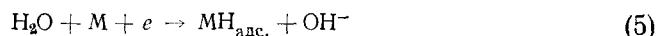
Большое значение при восстановлении суспензий имеет среда, в которой протекает процесс. Окись, закись и гидроокись меди восстанавливаются полностью до металлической меди только в достаточно кислых средах. В разбавленных же кислотах, а также в щелочах восстановление окиси и гидроокиси меди протекает с трудом до смеси металлической и одновалентной меди<sup>9, 10</sup>. Видимо, облегчение восстановления в кислых

растворах происходит благодаря частичному растворению окислов (механизм III). Сульфат свинца<sup>19, 21</sup> с трудом восстанавливается на платиновом электроде в разбавленных нейтральных растворах, а в растворах серной кислоты не восстанавливается совсем. Предполагают, что причиной этого является плохая электропроводность сульфата свинца; кроме того, в растворах серной кислоты диссоциация сульфата на ионы затрудняется, и восстановление не может протекать и по механизму III. Зато в растворах соляной кислоты, карбоната натрия и щелочи сульфат свинца хорошо восстанавливается за счет частичного растворения. Фосфат, хлорофосфат и хромат свинца также восстанавливаются только в тех электролитах, в которых происходит частичное растворение<sup>19</sup>. Пятиокись ванадия в разбавленных растворах серной кислоты хорошо восстанавливается до ванадила<sup>22</sup>. Гидроокиси трехвалентных железа и никеля<sup>23</sup> в нейтральных растворах восстанавливаются до гидроокисей двухвалентных металлов. Суспензия  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в концентрированном растворе углекислого натрия восстанавливается до металла, в основном при посредстве атомарного водорода, но с наложением электронного механизма процесса<sup>24</sup>.

Восстановление суспензий труднорастворимых соединений изучалось не только на платиновых электродах. Как указано выше, для некоторых исследований применяли ртутный катод<sup>7</sup> и катоды из амальгамированных свинца<sup>5</sup> и меди<sup>7</sup>. Кроме этого на ртутном катоде изучено восстановление окислов свинца, меди, кадмия, цинка и титана<sup>25</sup>. Свинцовый катод использовался для восстановления сульфидов и других солей различных металлов<sup>26, 27</sup>, серебряный — для восстановления суспензии закиси серебра<sup>28</sup>. Вребош и Тиггелен<sup>20</sup> изучали восстановление галогенидов серебра и сульфида меди, суспендированных в разбавленных растворах хлористого натрия и серной кислоты, на электродах из серебра и меди соответственно. Кривые «потенциал — время», измеренные для смеси хлорида, бромида и иодида серебра, показали, что процессы, соответствующие восстановлению каждого галогенида, можно разделить во времени<sup>20</sup>. Восстановление сульфида меди на медном электроде в разбавленной серной кислоте протекает до металлической меди и сопровождается выделением водорода и сероводорода<sup>20</sup>. Восстановление суспензий окиси и закиси меди<sup>8</sup> на медном катоде в 0,1 N растворе едкого натра протекает главным образом путем прямого переноса электронов:



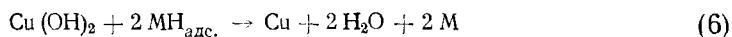
Потенциалы начала восстановления окиси и закиси меди на 338 и 616 мв отрицательнее теоретически рассчитанных, что является следствием наличия какой-то замедленной стадии (перенапряжение). Авторы работы<sup>8</sup> считают, что одновременно с непосредственным восстановлением идет восстановление водородом, адсорбированным на электроде, но в меньшей степени:



Символом М обозначен металл электрода.

Восстановление же гидроокиси двухвалентной меди на медном катоде протекает с очень большим перенапряжением, а именно при потенциалах на 954 мв отрицательнее теоретически рассчитанного потенциала<sup>8</sup>. Из

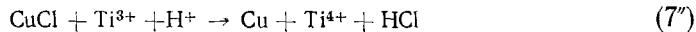
этого делается заключение, что для восстановления гидроокиси меди необходимо участие адсорбированного водорода в большей степени, чем для восстановления окислов меди.



Однако в случае гидроокиси возможна диссоциация, и некоторая часть процесса идет путем восстановления ионов меди:



В указанных выше примерах промежуточным веществом (X), образующимся на электроде и химически взаимодействующим далее с труднорастворимым веществом, является водород. Однако эту роль могут выполнять и другие вещества, например, ионы металлов с переменной валентностью: их предложено вводить в электролит для увеличения скорости электрохимического восстановления суспензий ряда труднорастворимых веществ<sup>29</sup>. Например, электровосстановление суспензий окиси висмута и хлористой меди в присутствии четырехвалентного титана на свинцовом катоде протекает так:



Несколько работ в области электрохимического изучения суспензий посвящено их анодному окислению. Суспензия трехокиси мышьяка окисляется до мышьяковой кислоты<sup>30</sup> гидроокись двухвалентного марганца, образующаяся при сливании растворов сернокислого марганца и аммиака, окисляется на железном аноде до двуокиси марганца<sup>31</sup>; карбонат двухвалентного марганца в растворе хлористого натрия окисляется также до двуокиси марганца<sup>32</sup>. Окисление суспензий гидроокисей двухвалентных никеля и кобальта и окиси свинца на графите в растворе хлористого натрия<sup>29</sup> протекает за счет образующегося на аноде хлора, а продуктами окисления являются гидроокиси трехвалентных никеля и кобальта и двуокись свинца.

В области практического применения электролиза суспензий можно назвать лишь единичные работы. Этот метод используют для промышленных целей (получение двуокиси марганца)<sup>31, 32</sup> и для перевода труднорастворимых соединений в растворимые<sup>10, 22</sup>. Очень важными в практическом смысле являются работы по получению чистых металлов непосредственно из руд<sup>33-35</sup>. Одна из этих работ посвящена электрохимическому «экстрагированию» свинцовых соединений<sup>35</sup>. Свинцовая руда, суспендированная в хлоратной среде, помещается в анодное пространство электролизёра, и в процессе электролиза энергично перемешивается. Свинец постепенно переходит в раствор, проникает в катодное пространство и выделяется на свинцовом катоде в виде губки. Выход свинца равен 86—90 %. В работах<sup>33, 34</sup> показано, что при электролизе суспензии галенита в расплаве смеси хлоридов калия и натрия и происходит выделение металла на катоде (из расплавленного свинца) и серы — на аноде. Это позволяет разработать технологию непрерывного электролиза свинцового концентрата в расплаве солей. Извлечение свинца составляет 96—97 %, а содержание его в выделившемся металле — 99,8—99,9 %.

Для исследования катализаторов в последнее время начинают применять метод суспензионных электродов<sup>36-38</sup>. Обычный электрод из

спрессованного катализатора выполняет две функции: носителя тока и носителя каталитической активности. Применение же суспензии катализатора позволяет разграничить эти две функции. Таким методом изучено анодное поведение суспензии никеля Ренея в растворе едкого натра на платиновом и золотом электродах и катодное поведение суспензии трехокиси алюминия (носитель) с добавкой серебра (катализатор)<sup>36</sup>. При контакте катализатора с электродом в анодном процессе окисляется водород, а при катодном — восстанавливается кислород. Этот метод рекомендуется для изучения окисления органических веществ в топливных элементах<sup>36</sup>. Методом суспензионных электродов (суспензии платинированного и никелированного углей и никеля Ренея) исследовалось электроокисление водорода и метанола<sup>37</sup>. Применение суспензионных электродов из платиновой черни и катализатора Адамса (мелкодисперсная PtO<sub>2</sub>) показало возможность сценки этим методом эффективности использования катализаторов в пористом диффузионном электроде топливного элемента<sup>38</sup>. В случае суспензионных электродов суспендированное вещество не дает электрохимической реакции на электроде и вследствие этого работы в этой области в данном обзоре нами не рассматриваются.

Восстановление суспензий труднорастворимых соединений происходит не только при электролизе, но и при цементации их жидкими амальгами<sup>39-41</sup>. При встряхивании суспензии с амальгамой металл из суспендированного соединения переходит в ртуть, и затем его можно извлечь (перевести в раствор) встряхиванием вновь образованной амальгамы с раствором нитрата зинкис ртути. По-видимому, жидкое состояние амальгамы способствует тесному контакту частиц с ее поверхностью, вследствие чего и возможно протекание электрохимического процесса. Процессу цементации, который протекает при высоких отрицательных смешанных потенциалах, сопутствует выделение водорода. Возможно, что восстановление суспензий труднорастворимых веществ при цементации амальгами происходит не только по электронному механизму, но и по механизму II, т. е. при участии выделяющегося водорода. Установлено<sup>40</sup>, что поведение суспензий в этом случае хорошо объясняется с точки зрения электрохимической теории процессов цементации<sup>42</sup>. Метод цементации применяют в основном для разделения осадков и для перевода труднорастворимых соединений в растворимые. Так, цементацию амальгамой цинка применяли для полного отделения сульфата свинца от сульфата бария в аналитических целях<sup>39</sup>, а цементацию амальгамой натрия — для перевода в раствор таких соединений как хлориды, сульфаты<sup>40</sup> и карбонаты<sup>41</sup> тяжелых металлов.

#### IV. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СУСПЕНЗИЙ НА ТВЕРДЫХ МИКРОЭЛЕКТРОДАХ В УСЛОВИЯХ АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

С восстановлением или окислением труднорастворимых веществ на электродах часто сталкиваются при амперометрическом титровании по методу осаждения<sup>43-51</sup>. Образующийся при титровании осадок иногда восстанавливается или окисляется на платиновом микроэлектроде как непосредственно при контакте частиц с электродом, так и за счет частичного растворения осадка, если произведение растворимости недостаточно мало. Как следствие, кривые титрования имеют плохо выраженную эквивалентную точку, и результаты титрования сильно искажаются. Этим объясняется появление специальных электрохимических исследований взвесей осадков на платиновых микроэлектродах.

Сонгина и Захаров<sup>43</sup> детально изучили восстановление и окисление осадков иодида двухвалентной ртути в 1 M серной кислоте. Полярограммы окисления и восстановления иодида ртути имеют довольно четко выраженные площадки предельных токов. Восстановление иодида ртути начинается при +0,3 в, а окисление — при +1,0 в (относительно меркуриодидного электрода). Предполагается, что вследствие очень малой величины произведения растворимости иодида ртути ( $5 \cdot 10^{-29}$ ), его восстановление и окисление протекают по электронному механизму:



Сравнение полярограмм восстановления ионов ртути и окисления ионов иода с полярограммами окисления и восстановления взвеси иодида ртути показало, что потенциал начала восстановления взвеси на 0,4 в сдвинут в сторону отрицательных значений по сравнению с потенциалом начала восстановления ионов ртути, а потенциал окисления — на 0,4 в в положительную сторону по сравнению с потенциалом окисления ионов иода. Исходя из этого, для получения четких кривых титрования предлагаются тщательный выбор потенциала, при котором не происходит восстановления или окисления осадка.

Подробно изучено также восстановление суспензий галогенидов серебра<sup>45-47</sup>, молибдатов и вольфраматов серебра и ртути<sup>48-51</sup>.

Восстановление труднорастворимого осадка хлорида серебра легло в основу оригинального метода амперометрического титрования иодида в присутствии хлорида раствором нитрата серебра<sup>52</sup>. После достижения конечной точки титрования иодида образуются частицы хлорида серебра, восстановление которых (на графитовом электроде при потенциале +0,38 в относительно другого графитового электрода, покрытого серебром) обусловливает резкое повышение тока.

## V. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СУСПЕНЗИЙ НА РТУТНЫХ МИКРОЭЛЕКТРОДАХ

В 50-х годах появились первые работы Мицки и Кальводы<sup>53-57</sup>, посвященные изучению восстановления суспензий труднорастворимых веществ (нерасторимых деполяризаторов, как называют их авторы) методами классической<sup>53-55</sup> и осциллографической<sup>56, 57</sup> полярографии. Исследования Мицки проводились с ртутным капельным электродом на обычных полярографических фонах (в растворах серной кислоты, солей и др.). На полярограммах перемешиваемых суспензий, как правило, наблюдается повышение тока в определенной области потенциалов<sup>53, 55</sup>, сопровождающееся резкими скачками тока, которые обусловлены перегулярными удалениями твердых частиц об электрод (рис. 1). В более отрицательной области потенциалов наблюдается падение тока до значений токов фона. Полярограмма, измеренная без перемешивания, совпадает с полярограммой фона, так как твердые частицы оседают и не контактируют с капельным ртутным электродом. Высота максимума и частота скачков тока растет пропорционально увеличению скорости перемешивания и количества твердых частиц в суспензии. Мицка исследовал суспензии нескольких десятков труднорастворимых веществ — сульфидов, окислов, хлоридов, серы и т. д.<sup>55</sup> и определил потенциалы максимумов на полярограммах их восстановления.

Кальвода исследовал восстановление суспензий методом осциллографической полярографии по Гейровскому и Форейту<sup>56, 57</sup>. Он снял

кривые  $\frac{dE}{dt} = f(E)$  при одноциклической и многоциклической поляризациях

капельного электрода. При потенциалах восстановления суспензии на осциллополярограммах наблюдаются зубцы (рис. 2), положение которых на оси потенциалов хорошо согласуется с положением максимумов тока, наблюдавшихся Мицкой при полярографировании<sup>55</sup>. Сравнение осциллополярограмм, полученных при одно- и многоциклической поляризациях, показало, что во многих случаях наблюдается не только непосредственное восстановление твердых частиц, но также и реакции с участием продуктов, возникающих при взаимодействии частиц с электролитом. Так, например, суспензии элементарной серы и сульфидов в кислых средах дают на осциллополярограмме дополнительный зубец, соответствующий электронным процессам с участием образующихся на электроде  $\text{SH}^-$ -ионов, а осциллополярограммы

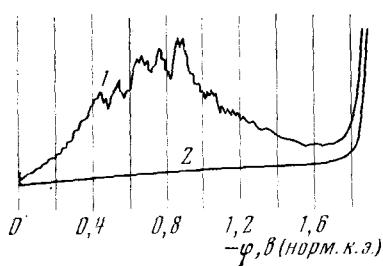


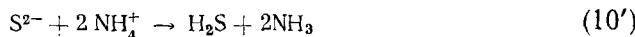
Рис. 1. Полярограммы, измеренные в суспензии угля (20 мг) на фоне 1 M  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (5 мл) на ртутном капающем электроде: 1 — при перемешивании, 2 — в покое (из<sup>53</sup>)

многих веществ имеют дополнительные зубцы восстановления ионов металлов, возникающих в результате частичного растворения твердых частиц или в результате химической реакции сульфида с ионами ртути, полученными растворением при анодной поляризации ртутного электрода:



Кальвода отмечает, что электрохимическое поведение суспензии трудно растворимого вещества можно предсказать, исходя из положения металла, входящего в его состав, в ряду напряжений: чем благороднее металл, тем легче восстанавливается его трудно растворимое соединение. Например, к легко восстанавливаемым суспензиям относятся суспензии соединений ртути, меди, серебра и т. д. Напротив, совсем не восстанавливаются суспензии трудно растворимых соединений таких металлов как кальций и магний.

На ртутном капильном электроде Мицка подробно исследовал восстановление суспензий сульфидов металлов группы железа —  $\text{Fe}_2\text{S}_3$ ,  $\text{FeS}$ ,  $\text{CoS}$ ,  $\text{NiS}$ <sup>54, 58</sup>. Полярограммы восстановления суспензий этих сульфидов, измеренные в присутствии солей аммония, имеют острый максимум тока (пик) при потенциалах  $-1,5 \div -1,7$  в (относительно нормального каломельного электрода). Предлагается следующий механизм процесса<sup>54, 58</sup>:



Этот механизм вызывает возражения, поскольку осуществление реакций (10') и (10'') в данных условиях невозможно. Во-первых, взаимодействие сульфид-ионов и ионов аммония в водных растворах должно приво-

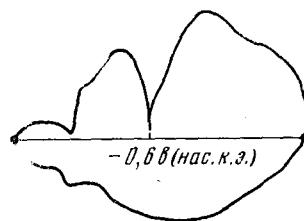
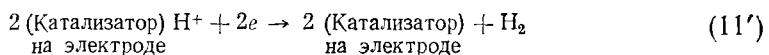
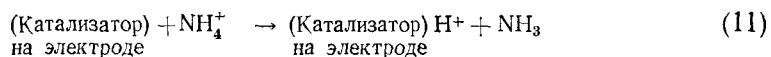


Рис. 2. Осциллополярограмма суспензии  $\text{AgI}$ , измеренная в 0,5 M  $\text{KCl}$  на ртутном капающем электроде (из<sup>56</sup>)

дить к образованию сульфида аммония, который, являясь солью слабой кислоты и слабого основания, почти полностью гидролизуется с образованием  $\text{SH}^-$ -ионов и гидроокиси аммония. Во-вторых, трудно допустить, что металл, находящийся на поверхности электрода при достаточно отрицательном потенциале, мог бы окислиться ионами водорода, входящими в состав сероводорода. Более вероятны следующие механизмы, предлагаемые Мицкой как возможные: 1) вследствие нерастворимости металлов группы железа в ртуть, атомы металлов, образующиеся по реакции (10) не проникают в ртуть, а остаются на поверхности и восстановление водорода происходит уже не на ртуть, а на данном металле, т. е. с меньшим перенапряжением; 2) вследствие достаточно хорошей электропроводности сульфидов тяжелых металлов частицы суспензии при соприкосновении с электродом приобретают его потенциал и водород восстанавливается также с меньшим перенапряжением.

Каталитическое выделение водорода на ртутном капельном электроде в присутствии суспензий полупроводников\* на аммонийном фоне ( $1\text{ M}$   $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) наблюдали и японские исследователи<sup>59</sup>. Работа была проведена с целью изучения каталитической волны восстановления водорода и влияния свойств катализаторов (Si, Ge, P, As, Sb, CdSb, CdTe,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $\text{ZnS}$ , Bi, S, Se, Te, Pbs,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , InAs) на ход полярограммы. Как и в случае сульфидов группы железа<sup>54</sup>, полярограммы суспензий катализаторов-полупроводников имеют максимумы тока в области потенциалов отрицательнее  $-1,0\text{ в}$ . Высота максимума зависит от электрофизических свойств полупроводника и концентрации его в суспензии. Потенциал максимума зависит от значения ширины запрещенной зоны полупроводника. Проведенный макроэлектролиз показал<sup>59</sup>, что суспензия полупроводника уменьшает перенапряжение для выделения водорода. Вероятный механизм выделения водорода таков<sup>59</sup>:



Сама частица суспензии восстановлению не подвергается. Аналогичный механизм предполагается и для случая сульфида кобальта<sup>60</sup>. Однако следует отметить, что в случае суспензий сульфидов кроме каталитического процесса выделения водорода (для сульфидов металлов группы железа<sup>54, 60</sup>) и непосредственного восстановления твердых частиц суспензии (для сульфидов таких металлов как медь, ртуть и т. д.<sup>55</sup>) протекает и восстановление пленки сульфида ртути, образующейся на поверхности ртутной капли вследствие наличия в этих суспензиях сульфид- и гидросульфид-ионов. Образование и восстановление такой пленки сульфида ртути в растворах, содержащих  $S^{2-}$ - и  $SH^-$ -ионы, элементарную серу или ее суспензию, рассмотрено в литературе<sup>61-64</sup>.

## VI. МЕХАНИЗМ ПРИЛИПАНИЯ ЧАСТИЦ СУСПЕНЗИИ К ПОВЕРХНОСТИ ЭЛЕКТРОДА

Восстановление труднопротекающих веществ на ртутном капающем электроде только в определенной области потенциалов (рис. 1) Мицка объясняет существованием при этих потенциалах адсорбционных сил

\* Термин «полупроводники» авторы работы<sup>59</sup> употребляют в широком смысле, включая в это понятие и плохие проводники.

взаимодействия между электродом и твердыми частицами супензии<sup>53</sup>. Мицка предполагает также, что при очень отрицательных потенциалах действуют силы отталкивания, в результате чего на полярограммах наблюдается падение тока<sup>65</sup>. При этом Мицка ссылается на работу Воропаевой, Кабанова и Дерягина<sup>66</sup>, которые изучали силы отталкивания, возникающие между двумя скрещенными проволоками (золотой и платиновой) в различных электролитах в зависимости от потенциала проволок, и

показали, что при определенном потенциале сила отталкивания минимальна.

Наблюдения за электродом «висящая ртутная капля» в супензиях трудно растворимых галогенидов и окислов ртути (при слабом перемешивании) с одновременным измерением полярограмм их восстановления<sup>67</sup> показали, что по мере возрастания катодной поляризации до  $-0,4 \div -0,5$  в (относительно меркур-иодидного электрода) все большая доля частиц супензии прилипает к поверхности электрода, а при  $-0,5 \div -0,6$  в частицы резко отрываются от него (рис. 3). Максимум тока на полярограмме со-

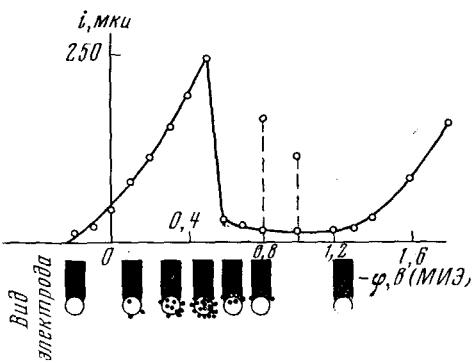


Рис. 3. Полярограмма восстановления супензии  $\text{Hg}_2\text{I}_2$  (0,01 моль/л) в 0,1 М  $\text{KNO}_3$  на электроде «висящая ртутная капля» (из<sup>67</sup>). МИЭ — меркур-иодидный электрод сравнения

ответствует максимальному количеству прилипших частиц, а падение тока — их отрыву, т. е. токи на полярограмме супензии связаны с прилипанием частиц супензии к поверхности электрода и последующим их восстановлением. Замечено, что область потенциалов максимума тока охватывает потенциал нулевого заряда ( $\varphi_e = 0$ ) с обеих сторон. Электрокапиллярные измерения в супензиях галогенидов и окислов ртути, проведенные методом отсчета периода капания ртути<sup>68</sup>, показали, что потенциал максимального тока на полярограммах хорошо согласуется с потенциалом максимума на электрокапиллярных кривых, т. е. с потенциалом нулевого заряда.

На роль  $\varphi_e = 0$  при восстановлении супензий указывают также Джонс и Кайе<sup>69</sup>, исследовавшие поведение неперемешиваемых супензий различных видов углей на ртутных электродах (донный и висящая капля). Появление максимума тока на полярограммах восстановления супензий эти авторы объясняют не прилипанием частиц, а прекращением движения поверхности ртути в области потенциала нулевого заряда и возможностью при этом контакта частиц с поверхностью ртутного электрода; по мере удаления от  $\varphi_e = 0$  в любую сторону появляются граничные эффекты, приводящие поверхность ртути и прилегающего слоя электролита в сильное движение (как в случае полярографических максимумов первого рода) в результате чего частицы супензии не могут контактировать с электродом, проскальзывая вдоль его поверхности. Однако, исходя из такой точки зрения, невозможно объяснить, например, отсутствие тока восстановления частиц при значительной катодной поляризации даже при довольно сильном перемешивании, при котором частицы часто и беспорядочно ударяются об электрод<sup>53, 67</sup>. Прекращение контакта частиц супензии с поверхностью ртутной капли при потенциалах, удаленных от  $\varphi_e = 0$ , отмечено также в работе<sup>70</sup>.

Суспензии активированных кислородных углей при перемешивании дают на полярограммах значительные токи, обусловленные восстановлением кислородсодержащих поверхностных групп (рис. 4) <sup>71</sup>. Если же суспензия угля находится в покое (как известно, суспензии активированных углей довольно устойчивы, т. е. медленно оседают <sup>72</sup>), то полярограмма, измеренная в такой суспензии, не имеет никаких токов восстановления и совпадает с полярограммой фона (рис. 5, кривые 1 и 2). В присутствии молекулярного кислорода на полярограмме возникает воспроизведимый максимум на площадке предельного тока восстановления кислорода при потенциалах, охватывающих потенциал нулевого заряда (рис. 5, кривая 4). Ток в максимуме обусловлен восстановлением молекулярного кислорода на увеличенной в результате прилипания частиц угля поверхности электрода <sup>71, 73</sup>. Сравнение хода полярограмм, измеренных в суспензиях активированных углей в отсутствие и в присутствии кислорода, показывает, что в случае покоящихся суспензий угля частицы хотя и прилипают к поверхности электрода в области  $\varphi_{\text{e}}=0$ , но не восстанавливаются. Подобное явление наблюдал Мицка <sup>65</sup>, который заметил, что частицы, которые покоятся на поверхности ртути, не восстанавливаются.

Эти явления и связь между  $\varphi_{\text{e}}=0$  и прилипанием хорошо объясняются на основе некоторых положений работ Фрумкина <sup>74, 75</sup>, в которых рассматриваются закономерности устойчивости пленок жидкости различной толщины. Устойчивость слоев жидкости определяется характером зависимости поверхностного натяжения от толщины слоя <sup>74</sup>. Для случая слоя жидкости между пузырьком газа и твердой поверхностью установлено, что при сближении их прослойка жидкости между ними утоньшается до тех пор, пока ее толщина не достигнет области неустойчивых состояний. После этого прослойка жидкости разрывается и пузырек прилипает к поверхности, причем между ними все еще остается тонкая пленка жидкости. В случае металлической поверхности прилипание зависит от потенциала <sup>75</sup>: так, например, прилипание пузырька водорода к ртутному электроду происходит мгновенно при потенциале нулевого заряда — в отсутствие заряда на поверхности ртути слои электролита становятся лабильными и легко разрываются при приближении пузырька. По мере удаления от  $\varphi_{\text{e}}=0$  происходит стабилизация жидкостных слоев за счет появления двойного электрического слоя на поверхности, и прилипание пузырька замедляется <sup>75</sup>. Поверхностное натяжение слоя электролита между пузырьком и электродом, а значит и сила, необходимая для его выживания, подчиняется квадратичной зависимости от потенциала между ме-

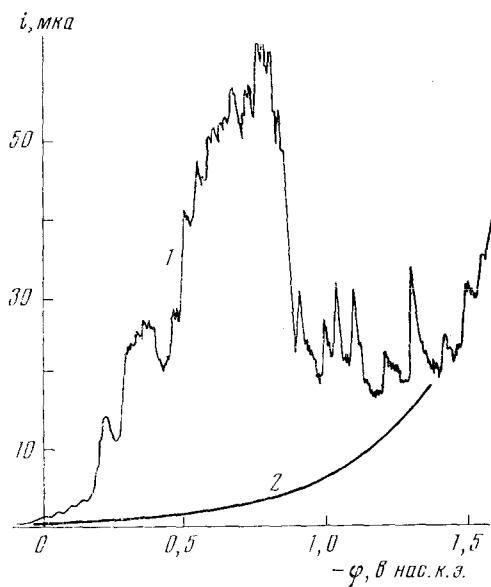


Рис. 4. 1 — полярограмма, измеренная на ртутном капающем электроде в суспензии положительного кислородного угля (10 мл) на фоне 1 M  $\text{HClO}_4$  (25 мл) в отсутствие кислорода воздуха и при перемешивании, 2 — полярограмма фона (из <sup>71</sup>)

таллом и раствором. В связи с этим смачиваемость электрода жидкостью возрастает по мере удаления от потенциала нулевого заряда, а краевой угол, образующийся после прилипания пузырька уменьшается<sup>76</sup>. Удержание пузырька на поверхности электрода происходит благодаря капиллярным силам, действующим по периметру его прикрепления.

Явление прилипания изучено также для случая стекла и ртути<sup>77</sup>. Сила прилипания ртути к поверхности стекла зависит от потенциала ртути в основном так же, как и в случае пузырьков газа.

В случае суспензий между поверхностями частицы и электрода имеются слои электролита, устойчивость которых, по всей вероятности, под-

чиняется описанным выше закономерностям. Таким образом, взаимодействие твердых частиц суспензий с ртутным электродом только в определенной области потенциалов представляет собой прилипание их вследствие облегченного разрыва лабильных слоев электролита в области потенциала нулевого заряда.

Сравнение потенциалов максимального тока на полярограммах суспензий положительного и отрицательного кислородных углей<sup>78</sup> показывает, что электростатическое влияние зарядов поверхности частиц угля на прилипание незначительно: в случае отрицательного угля прилипание частиц

максимально при несолько более положительном (самое большое на 0,07 в) заряде поверхности ртути, чем в случае положительного угля. Область же прилипания для обоих видов углей одинакова:  $-0,3 \div -0,6$  в (относительно насыщ. к. э.). Это говорит в пользу того, что прилипание происходит, главным образом, за счет облегчения разрыва слоев электролита в области  $\varphi_e = 0$ , а не за счет взаимодействия зарядов поверхности электрода и частицы суспензии.

В отличие от других видов прилипания к электролиту (например, взаимодействия свежеосажденных частиц и электрода под действием зарядов их поверхностей) прилипание частиц суспензии при потенциалах области нулевого заряда электрода целесообразно называть электрокапиллярным прилипанием.

Из величины экзальтации тока восстановления растворенного кислорода в присутствии суспензии угля<sup>71</sup> можно судить о большем или меньшем прилипании частиц суспензии к поверхности капающего ртутного электрода в зависимости от условий измерений. Таким методом выявлены зависимости величины электрокапиллярного прилипания от количества супензированного угля («концентрации» суспензии) и от высоты ртутного столба ( $h$ )<sup>71</sup>. Увеличение «концентрации» суспензии приводит к увеличению числа прилипающих частиц к поверхности электрода, в результате чего ток восстановления растворенного кислорода все более увеличивается в области потенциалов прилипания частиц. Однако, так как поверхность капли ограничена, то при определенной «концентрации» суспензии дальнейшее ее увеличение на величине тока восстановления

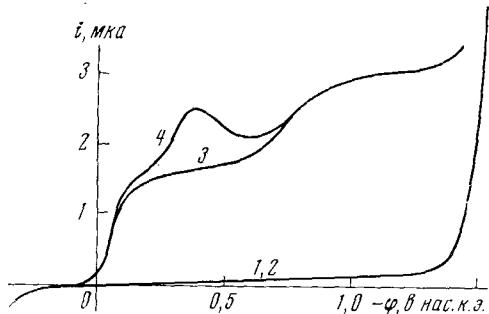


Рис. 5. Полярограммы, измеренные в 1 M  $\text{KNO}_3$  на ртутном капающем электроде: 1 — в отсутствие кислорода воздуха и угля (фон), 2 — в отсутствие кислорода воздуха с суспензией положительного кислородного угля (10 мг/25 мл), 3 — в присутствии кислорода воздуха без угля, 4 — в присутствии кислорода воздуха и суспензии положительного кислородного угля (10 мг/мл) (из<sup>71</sup>)

максимально при несолько более положительном (самое большое на 0,07 в) заряде поверхности ртути, чем в случае положительного угля. Область же прилипания для обоих видов углей одинакова:  $-0,3 \div -0,6$  в (относительно насыщ. к. э.). Это говорит в пользу того, что прилипание происходит, главным образом, за счет облегчения разрыва слоев электролита в области  $\varphi_e = 0$ , а не за счет взаимодействия зарядов поверхности электрода и частицы суспензии.

В отличие от других видов прилипания к электролиту (например, взаимодействия свежеосажденных частиц и электрода под действием зарядов их поверхностей) прилипание частиц суспензии при потенциалах области нулевого заряда электрода целесообразно называть электрокапиллярным прилипанием.

Из величины экзальтации тока восстановления растворенного кислорода в присутствии суспензии угля<sup>71</sup> можно судить о большем или меньшем прилипании частиц суспензии к поверхности капающего ртутного электрода в зависимости от условий измерений. Таким методом выявлены зависимости величины электрокапиллярного прилипания от количества супензированного угля («концентрации» суспензии) и от высоты ртутного столба ( $h$ )<sup>71</sup>. Увеличение «концентрации» суспензии приводит к увеличению числа прилипающих частиц к поверхности электрода, в результате чего ток восстановления растворенного кислорода все более увеличивается в области потенциалов прилипания частиц. Однако, так как поверхность капли ограничена, то при определенной «концентрации» суспензии дальнейшее ее увеличение на величине тока восстановления

кислорода уже не сказывается. Зависимость электрокапиллярного прилипания от  $h$  имеет вид, характерный для процессов медленной адсорбции, а именно, максимум на первой волне кислорода уменьшается. Такая зависимость легко может быть объяснена также с точки зрения аналогии между прилипанием пузырьков и твердых частиц к поверхности электрода. Для пузырьков данного размера существует так называемое «время индукции» — время, необходимое для разрыва слоев электролита между пузырьком и поверхностью электрода при прилипании пузырька<sup>75</sup>. Очевидно, это справедливо и для прилипающих частиц суспензии. При малых  $h$  время жизни капли ( $\tau$ ) превышает «время индукции», и прилипание частиц к поверхности капли успевает произойти до ее отрыва. С увеличением  $h$  период капания ртути уменьшается, и прилипание становится возможным только для тех частиц, размеры которых соответствуют «времени индукции» меньшему  $\tau$ . Наконец, при значительных  $h$  прилипание не успевает произойти из-за того, что  $\tau$  становится меньше «времени индукции» частиц всех размеров.

Уменьшение концентрации фонового электролита приводит к возрастанию экзальтации тока восстановления кислорода в присутствии суспензии угля, т. е. возрастанию электрокапиллярного прилипания частиц угля к электроду<sup>73</sup>. Это объясняется возрастанием диффузности двойного слоя, т. е. увеличением его толщины: из теории следует<sup>75</sup>, что это должно привести к уменьшению устойчивости приэлектродных слоев электролита, а значит — к облегчению прилипания.

Допустив (по аналогии с пузырьками), что между прилипшей частицей суспензии и поверхностью электрода остается тонкая пленка электролита, легко понять, почему в покоящихся суспензиях угля хемосорбированный на его поверхности кислород не восстанавливается на электроде (см. рис. 5, кривая 2), несмотря на прилипание к электроду частиц угля<sup>71</sup>. При перемешивании же, т. е. при значительных возмущениях электролита, слои его между электродом и прилипшей частицей еще более уточняются (а может быть и разрываются совсем), что позволяет связанныму с углем кислороду восстановиться (см. рис. 4). На возможность перехода устойчивых пленок в неустойчивые при малейших внешних воздействиях на систему указал Фрумкин<sup>74</sup>. Если допустить, что и очень тонкие пленки электролита препятствуют восстановлению твердой частицы на электроде, то значительные токи в случае перемешивания и отсутствие их при измерениях в покоящихся суспензиях наводят на мысль, что в первом случае не исключен и совершенный разрыв пленки электролита и непосредственное восстановление частицы.

При достаточно отрицательных потенциалах, при которых уже отсутствует электрокапиллярное прилипание, восстановление твердых частиц таких полярографически активных суспензий, как галогениды ртути, не происходит даже при сильном перемешивании, несмотря на то, что ударения об электрод имеют место<sup>67</sup>. При незначительном же удалении в отрицательную сторону от области потенциалов прилипания ( $-0,7 \div -0,9$  в относительно насыщ. к. э.) частицы при ударениях об электрод выжимают слои электролита у поверхности электрода до тонких пленок (или разрывают их) и могут восстановиться без прилипания. Поэтому при перемешивании область потенциалов, в которой может произойти восстановление, сдвинута к более отрицательным потенциалам, за пределы области электрокапиллярного прилипания ( $-0,3 \div -0,6$  в). Например, суспензия угля в нейтральном фоне при перемешивании дает максимальный ток при  $-0,8$  в. В связи с этим становятся понятными довольно отрицательные значения потенциалов максимума тока на полярограммах восстановления других труднорастворимых веществ<sup>55</sup>. Некоторые частицы,

обладающие очень большой энергией, могут «прорывать» слои электролита и при более отрицательных потенциалах, что отражается на полярограммах резкими и единичными бросками тока<sup>67</sup>.

Суммируя, можно сказать, что поведение суспензий труднорастворимых веществ на ртутном капельном электроде характеризуется следующими стадиями: 1) разрыв приэлектродного слоя электролита при приближении частицы к поверхности электрода; 2) собственно прилипание частицы к поверхности электрода и удержание ее действием капиллярных сил; 3) разряд твердой частицы на электроде.

Как показано выше, 2-я стадия может отсутствовать и возможен разряд без прилипания частицы, за счет сильного удара частицы об электрод и разрыва приэлектродного слоя. 3-я стадия также возможна не всегда, а лишь в том случае, если потенциал электрода достаточно отрицателен для разряда данного вещества.

Интересным представляется тот факт, что свежеосажденные сульфиды железа, кобальта и никеля, имеющие вид тонкой муты, не проявляют полярографической активности<sup>54</sup>. Ток восстановления возникает только тогда, когда начинается коагуляция коллоидального сульфида, т. е. укрупнение его частиц. На электрохимическую неактивность свежеосажденного вещества (бромида серебра) обратили внимание также Боуэрс и Кольтгоф<sup>78</sup>. По всей вероятности, частицы средних коллоидных размеров ( $0,1 < r < 1 \text{ мк}$ ), каковыми являются частицы свежеосажденных нерастворимых веществ (муты), не могут прилипать к электроду (а следовательно, и восстановиться) вследствие их небольшой кинетической энергии, недостаточной для преодоления расклинивающего действия слоев электролита у поверхности электрода. (О влиянии размера коллоидных частиц на силу отталкивания между их поверхностями указывает Дерягин<sup>79</sup>. Можно предполагать, что размер частиц оказывается и при взаимодействии ее с поверхностью электрода). При исследовании коллоидных систем и растворов иногда наблюдаются токи восстановления на ртутной капле, но обычно они не связаны с непосредственным восстановлением частиц. Так, например, в случае мелкодисперсных суспензий угля<sup>80, 81</sup> появление тока обусловлено восстановлением хиноидных групп, перешедших в раствор с поверхности коллоидных частиц угля. В случае прозрачных коллоидных растворов гидроокиси железа (с радиусом частиц  $< 0,1 \text{ мк}$ )<sup>82</sup> наблюдается волна (но не максимум) восстановления без падения тока. Видимо, восстановление таких коллоидных растворов подчиняется тем же закономерностям диффузии к электроду, какие справедливы для ионов в истинных растворах.

В литературе отмечаются случаи получения двух максимумов на полярограммах восстановления смесей:  $\text{HgS}$  и  $\text{PbS}$ <sup>53</sup>,  $\text{HgS}$  и  $\text{FeS}$ <sup>54</sup>. Однако появление двух максимумов тока на полярограммах смеси двух веществ не означает, что максимальное прилипание для частиц разных веществ происходит при разных потенциалах. Частицы суспензий обоих веществ прилипают к электроду в широкой области потенциалов, охватывающих потенциал нулевого заряда; однако при малых значениях отрицательного потенциала восстановиться могут только частицы сульфида ртути. Одновременно идет восстановление пленки сульфида ртути<sup>61, 62</sup>, образующейся на электроде вследствие наличия в суспензии сульфид-ионов. При более отрицательных потенциалах становится возможным восстановление прилипших частиц  $\text{PbS}$  и  $\text{FeS}$  (или катализитическое выделение водорода в присутствии  $\text{FeS}$ ) и появляется второй максимум, падение тока в котором связано уже с прекращением прилипания при значительно отрицательных потенциалах.

Появление двух максимумов наблюдается и на полярограммах восстановления суспензий двуокиси марганца на ртутном капающем электроде в растворах серной кислоты и сульфата аммония: 1-й максимум наблюдается при  $+0,1 \div -0,2$  в (отн. насыщ. к. э.), 2-й — при значительных отрицательных потенциалах ( $-1,3 \div -1,4$  в)<sup>65</sup>. Природа этих максимумов в работе<sup>65</sup> не объяснена, но предполагается, что оба они отражают восстановление твердых частиц двуокиси марганца до разных степеней валентности. Вероятнее же всего, 1-й максимум связан с восстановлением ионов ртути, образующихся в результате непосредственного окисления металлической ртути электрода частицами двуокиси марганца при контакте их с электродом (слабое электрокапиллярное прилипание при потенциалах первого максимума уже должно существовать, так как эти потенциалы не слишком удалены от  $\varphi_{\text{e}}=0$ ). Возможность образования ионов ртути в присутствии окислителя показана в литературе<sup>83</sup>. Становится понятным спад тока в первом максимуме: с увеличением катодного потенциала взаимодействие двуокиси марганца со ртутью затрудняется. Восстановление  $\text{MnO}_2$  происходит при отрицательных потенциалах (2-й максимум). Хотя при этих потенциалах электрокапиллярное прилипание уже затруднено, но возможно еще преодоление ударающимися об электрод частицами расклинивающего действия приэлектродных слоев электролита и кратковременный контакт частиц с электродом. Процесс восстановления, как отмечено в<sup>65</sup>, протекает с одновременным каталитическим выделением водорода вследствие снижения перенапряжения на частицах  $\text{MnO}_2$ .

Второй максимум при значительно отрицательных потенциалах ( $-1,2$  в отн. норм. к. э.) наблюдался и на полярограммах восстановления карбоната серебра после его термической обработки<sup>84</sup>. Возникновение вторичного максимума связывается с образованием новых форм карбоната серебра, имеющих большую концентрацию дефектов кристаллической решетки. Однако следует отметить, что вторичный максимум выражен плохо. Возможно, что он представляет собой суммированные броски тока, возникающие при сильных ударениях частиц, способных преодолеть расклинивающее действие приэлектродных слоев электролита, появляющееся за пределами области электрокапиллярного прилипания.

Суммируя вышеизложенное, можно заключить, что восстановление частиц суспензии труднорастворимых веществ на ртутном капающем электроде происходит при электрокапиллярном прилипании частиц к электроду в области, охватывающей  $\varphi_{\text{e}}=0$  (или при ударениях частиц о поверхность электрода вблизи этой области), и возможно только при выполнении следующих условий: 1) потенциал восстановления труднорастворимого вещества не должен быть отрицательнее потенциалов области прилипания; 2) размер частиц суспензии должен превышать средние коллоидные размеры ( $r > 1 \text{ мк}$ ), т. е. суспензия по классификации, принятой в коллоидной химии, должна быть грубодисперсной; 3) необходимо хотя бы небольшое перемешивание суспензии.

Во всех указанных выше работах перемешивание осуществлялось струей инертного газа или магнитной мешалкой. Однако беспорядочные ударения частиц об электрод в этих условиях дают на полярограммах нерегулярные броски тока, которые препятствуют получению воспроизведенных результатов. Для получения более упорядоченного потока частиц к электроду предложена оригинальная конструкция полярографической ячейки<sup>85</sup>: струя газа, подаваемая с постоянной скоростью, заставляет циркулировать раствор в направлении к электроду также с постоянной скоростью; для предотвращения нерегулярного отрыва капель предлагается принудительный отрыв. Ячейка такой конструкции была применена для определения скорости растворения солей свинца в различных средах,

однако удовлетворительных результатов получено не было<sup>85</sup>. Видимо, равномерность потока частиц к электроду таким способом не достигается.

## VII. ПОВЕДЕНИЕ СУСПЕНЗИИ НА АМАЛЬГАМИРОВАННОМ ВРАЩАЮЩЕМСЯ ДИСКОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Равномерный поток частиц супензии на электрод может осуществляться только в случае применения вращающегося дискового электрода. На амальгамированном вращающемся дисковом электроде изучены супензии активированных кислородных углей<sup>86, 87</sup> и труднорастворимых галогенидов ртути<sup>88</sup>. На таком электроде также наблюдается интенсивное прилипание частиц супензии к поверхности электрода в области потенциалов, охватывающих потенциал нулевого заряда ртути. Однако область электрокапиллярного прилипания для случая вращающегося дис-

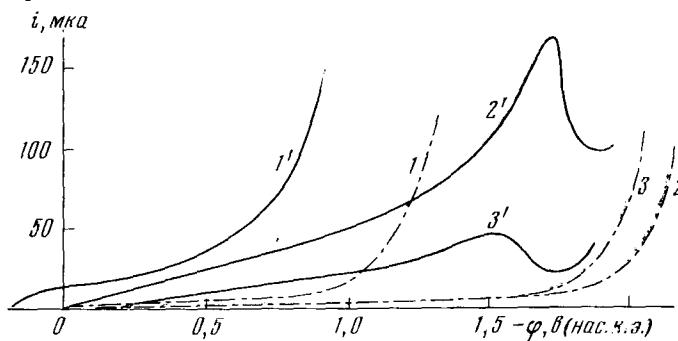


Рис. 6. Поляризационные кривые, измеренные на амальгамированном вращающемся дисковом электроде в 0,1 M растворах  $\text{HClO}_4$  (1, 1'),  $\text{KCl}$  (2, 2') и  $\text{KOH}$  (3, 3') в атмосфере аргона в отсутствие (1, 2, 3) и в присутствии (1', 2', 3') супензии положительного кислородного угля;  $\omega = 3890$  об/мин. (из<sup>86</sup>)

кового электрода гораздо шире, чем для капельного, и составляет 1,0—1,1 в. Это связано с тем, что в случае вращающегося диска, когда на электрод направлен сильный поток частиц, разрыв слоев электролита между твердыми частицами и поверхностью электрода облегчается, и прилипание становится возможным при потенциалах заметно удаленных от  $\Phi_{\text{e}}=0$ . Прилипшие к электроду частицы угля<sup>86</sup> удерживаются на нем и при дальнейшем удалении от  $\Phi_{\text{e}}=0$ , вплоть до потенциалов —1,7÷—1,9 в (относительно насыщ. к. э.), и лишь по достижении этих значений потенциала отлипают. Таким образом, в случае супензий углей амальгамированный дисковый электрод покрыт частицами в области потенциалов, достигающей почти двух вольт.

На поляризационных кривых, измеренных в супензиях кислородных углей, ток восстановления в широкой области потенциалов линейно зависит от потенциала и обусловлен восстановлением кислородных групп с поверхности прилипших частиц угля (рис. 6). Более резкое возрастание тока, начинающееся при —1,0÷—1,2 в в нейтральных и щелочных растворах и —0,7÷—0,8 в в кислых, вызвано выделением водорода на прилипших частицах угля, так как перенапряжение для выделения водорода на угле ниже, чем на ртути. При —1,7÷—1,9 в в случае нейтрального и щелочного электролитов на полярограммах наблюдается резкий спад тока, связанный с отлипанием частиц угля. В кислых растворах потенциал отлипания не достигается из-за более раннего выделения водорода. В случае же капельного ртутного электрода явление отлипания отсутствует (см. раздел VI), так как его поверх-

ность постоянно обновляется.] Отлипание вызвано усилением расклинивающего действия приэлектродных слоев электролита при достаточном удалении от  $\varphi_e=0$ . Токи восстановления прилипших частиц суспензии не зависят от скорости вращения электрода, а с увеличением количества суспендированного угля несколько повышаются, но лишь до определенного предела. Потенциал отлипания частиц зависит от скорости вращения электрода ( $\omega$ ): чем больше  $\omega$ , тем раньше происходит отлипание, что, очевидно, связано с увеличением центробежной силы, действующей на прилипшие частицы<sup>86</sup>.

В процессе изучения суспензий угля выяснена возможность исследования некоторых электрохимических процессов (например, восстановления растворенного молекулярного кислорода и перекиси водорода<sup>86, 87</sup>), которые могут протекать на поверхности прилипших к электроду частиц угля. При некоторых допущениях с помощью простых расчетов рассчита-

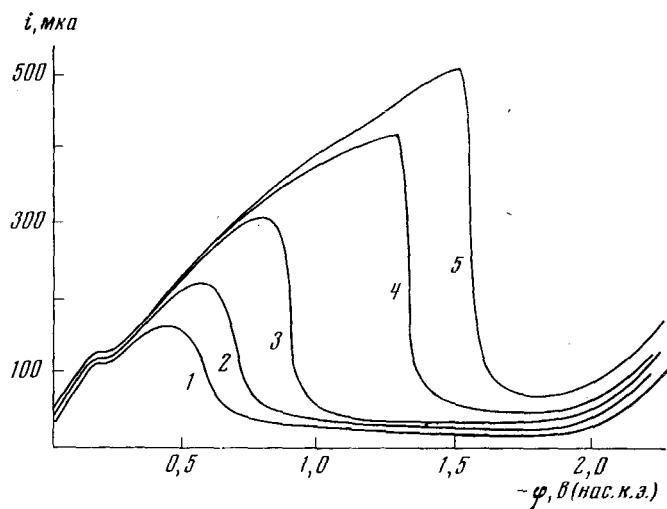


Рис. 7. Поляризационные кривые восстановления суспензии  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$  (0,05 моль/л) в 0,1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  на амальгамированном врачающемся дисковом электроде при различных  $\omega$ : 1 — 1030, 2 — 1790, 3 — 3890, 4 — 5700, 5 — 7660 об/мин. (из<sup>88</sup>). Периодические броски тока не показаны

ны степени экранирования ( $\theta$ ) поверхности амальгамированного электрода частицами угля<sup>86</sup>. Оказалось, что степень экранирования не зависит от скорости вращения электрода, но несколько различна при разных рН: в щелочном электролите  $\theta=0,4$ , а в нейтральном — 0,5. Для кислых растворов  $\theta$  не удается рассчитать, но можно предполагать большую степень экранирования, поскольку токи восстановления в кислоте примерно в 2—4 раза выше, чем в щелочи.

Токи восстановления суспензий галогенидов ртути на вращающемся амальгамированном электроде на порядок выше токов восстановления суспензий угля, так как восстанавливается вся частица, прилипшая к электроду, а не поверхностные кислородные группы, как в случае угля<sup>88</sup>:



Таким образом, в условиях восстановления на амальгамированном электроде прилипшие к нему частицы галогенида ртути исчезают, и поверхность электрода регулярно обновляется (на кривых это отражается периодическими бросками тока вниз). В резуль-

тате этого резкое падение тока на поляризационных кривых (рис. 7) вызвано не отлипанием частиц, а прекращением электрокапиллярного прилипания по мере удаления от  $\varphi_e=0$ . С увеличением скорости вращения электрода натиск частиц на его поверхность усиливается и увеличивается возможность преодоления частицами расклинивающего действия слоев электролита при все более отрицательных потенциалах, что приводит к сдвигу резкого падения тока к более отрицательным потенциалам.

Отсутствие тока восстановления супензии при достаточно отрицательных потенциалах, несмотря на очень энергичное перемешивание и сильные ударения частиц о поверхность дискового электрода, еще раз доказывает, что явление прилипания частиц к поверхности ртутного или амальгамированного электрода в области потенциалов, охватывающих  $\varphi_e=0$ , действительно имеет место, а непосредственное восстановление твердых частиц супензии в полярографических условиях может происходить, в основном, только при их прилипании к поверхности электрода.

\* \* \*

Выполненное нами в последнее время исследование поведения супензий галогенидов ртути на твердом (платиновом) вращающемся дисковом электроде показало, что к поверхности твердого электрода частицы грубодисперсной супензии не прилипают<sup>89</sup>. Соответственно этому, отсутствуют токи восстановления частиц такой супензии. Вероятнее всего, для осуществления электрокапиллярного прилипания твердых частиц к поверхности электрода необходимо, чтобы эта поверхность была жидкой (как в случае ртутного капельного или амальгамированного электрода), т. е. подвижной, способной к некоторой деформации для образования такого краевого угла на трехфазной границе электрод — электролит — частица, какой соответствует определенным значениям капиллярных сил, удерживающих частицу на поверхности электрода. Возможность деформации поверхности жидкого электрода при прилипании пузырька газа или стекла к ртути показал Фрумкин<sup>77</sup>. Следует отметить, что в исследованных нами грубодисперсных супензиях галогенидов ртути при работе с вращающимся электродом всегда появляются и мелкие коллоидные частицы. Такие частицы на платиновом электроде восстанавливаются (см. раздел IV). Доставка их к поверхности электрода осуществляется, видимо, диффузией, подобно ионам; кроме того, происходит налипание (но не электрокапиллярное прилипание) очень мелких частиц на электрод, благодаря его шероховатостям и наличию зарядов на поверхности таких частиц.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. K. Micka, Chem. Listy, 55, 852 (1961).
2. П. Д. Луковцев, Электрохимия, 4, 379 (1968).
3. Э. А. Менджерицкий, Там же, 5, 875 (1969).
4. Н. И. Кобозев, В. В. Монбланова, С. В. Кириллова, ЖФХ, 20, 653 (1946).
5. Н. И. Кобозев, В. В. Монбланова, Там же, 22, 1511 (1948).
6. В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, А. Н. Фрумкин, Там же, 21, 241 (1947).
7. П. Д. Луковцев, ДАН, 88, 875 (1953).
8. J. Saelemakers, A. Tiggeleer, Bull. soc. chim. France, 1961, 1261.
9. P. Jolibois, A. Sancelme, C. r., 234, 1007 (1952).
10. A. Sancelme, Ann. chim., 8, 785 (1953).
11. П. Д. Луковцев, Труды четвертого совещ. по электрохимии, Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 352.
12. K. Fischbeck, Ztschr. anorg. allgem. Chem., 148, 97 (1925).
13. K. Fischbeck, E. Einecke, Там же, 167, 21 (1927).
14. И. И. Мурашкина, Г. А. Цыганов, ДАН УзбССР, 1959, № 5, 37.
15. И. И. Мурашкина, Г. А. Цыганов, Там же, 1960, № 1, 36.

16. И. И. Мурашкина, Г. А. Цыганов, Там же, 1960, № 3, 22.
17. Г. А. Цыганов, И. И. Мурашкина, Узб. хим. ж., 1960, № 6, 38.
18. Г. А. Цыганов, И. И. Мурашкина, Там же, 1965, № 4, 51.
19. R. Jolibois, С. г., 226, 1149 (1948).
20. J. Vrebosch, A. Tiggeleer, Bull. soc. chim. France, 1959, 206.
21. A. Sancelme, J. chim. phys., 49, C117 (1952).
22. H. H. Schaumann, Ам. пат. 2289462 (1942); С. А., 37, 318 (1943).
23. A. Saxon, Chem. News, 1931, 85, 113, 149; С. А., 25, 2371 (1931).
24. I. Mathieu, J. Венет, С. г., 256, 1970 (1963); РЖХим., 1964, IБ616.
25. R. Vijayavalli, P. V. Rao Vasudeva, V. K. Udupa, J. Electrochem., Soc. India, 16, 10 (1967).
26. K. Fischbeck, E. Eipecke, Ztschr. anorg. allgem. Chem., 178, 335 (1928).
27. K. Fischbeck, E. Eipecke, Там же, 178, 341 (1928).
28. В. П. Галушки, Е. Ф. Завгородняя, Ю. П. Родак, Укр. хим. ж., 34, 1075 (1968).
29. М. А. Лошкарев, И. П. Чернобаев, Там же, 29, 287 (1963).
30. И. С. Розенкранц, Пат. СССР 58371 (1940); Бюл. изобр., 1940, № 11.
31. I.E. Magoffin, T. E. Vance, Ам. пат. 2500039 (1950); С. А., 44, 4807e (1950).
32. A. F. S. Bellone, Франц. пат. 867737 (1945); С. А., 43, 4588i (1949).
33. И. Т. Гульдин, А. В. Бужинская, Труды четвертого совещ. по электрохимии, Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 352.
34. И. Т. Гульдин, А. В. Бужинская, В. П. Барсегян, В. К. Руппуль, Ж. прикл. химии, 33, 378 (1960).
35. А. В. Памфилов, Г. Н. Кипарисов, Там же, 7, 916 (1934).
36. P. I. Gellings, Ber. Bunsengess. Phys. Chem., 67, 167 (1963).
37. K. Schwabe, A. Stasko, J. Electroanalyst. Chem., 11, 308 (1966).
38. I. Honz, M. Knize, Coll. Czech. Chem. Comm., 32, 2540 (1967).
39. В. Д. Пономарев, С. М. Губельбак, ЖХХ, 9, 1365 (1939).
40. Р. З. Вагапова, М. Т. Козловский, Ученые записки Казахского Гос. университета, 1959, вып. 23, стр. 83.
41. Л. Волкова, М. Даушева, Бюл. НСО Казахского Гос. университета хим. факультет, Алма-Ата, 1957, вып. 7, стр. 14.
42. М. Т. Козловский, Ртуть и амальгамы в электрохимических методах анализа. Изд. АН Каз.ССР, Алма-Ата, 1956.
43. О. А. Сонгина, В. А. Захаров, Зав. лаб., 28, 908 (1962).
44. В. А. Захаров, О. А. Сонгина, Изв. АН Каз.ССР, серия хим., 1962, вып. 2 (20), стр. 53.
45. I. M. Kolthoff, P. K. Kuroda, Analyt. Chem., 23, 1306 (1951).
46. I. M. Kolthoff, I. T. Stock, Analyst., 80, 860 (1955).
47. I. T. Stock, W. R. Tuglak, Chem. a. Ind., 42, 1710 (1961).
48. О. А. Сонгина, Е. А. Мамбетказиев, В. А. Захаров, Ж. аналит. химии, 23, 453 (1968).
49. Е. А. Мамбетказиев, О. А. Сонгина, В. А. Захаров, в сб. Химия и химическая технология, МВ и ССО Каз.ССР, Алма-Ата, 1967, № 6, стр. 130.
50. О. А. Сонгина, В. А. Захаров, Е. А. Мамбетказиев, Изв. АН Каз.ССР, сер. хим. 1968, вып. 6, стр. 31.
51. Е. А. Мамбетказиев, О. А. Сонгина, В. А. Захаров, в сб. Химия и химическая технология, МВ и ССО Каз.ССР, Алма-Ата, 1969, № 7—8, стр. 62.
52. В. Г. Бариков, О. А. Сонгина, Е. В. Климко, Зав. лаб., 35, 1312 (1969).
53. K. Micka, Chem. Listy, 49, 1144 (1955).
54. K. Micka, Там же, 51, 244 (1957).
55. K. Micka, Adv. in Polarography, Pergamon Press, 3, 1182 (1960).
56. R. Kalvoda, Там же, стр. 1172.
57. R. Kalvoda, Chem. Listy, 54, 1265 (1960).
58. K. Micka, Ztschr. analyt. Chem., 234, 119 (1968).
59. M. Shinagawa, H. Nezu, A. Miyomatsu, N. Yano, Intern. congress of Polarography, Abstracts, Kyoto, B1-304, 1966, 83.
60. M. Shinagawa, H. Nezu, A. Miyomatsu, B. Shiotani, Ztschr. Analyt. Chem., 224, 226 (1967).
61. Б. А. Киселев, С. И. Жданов, Химия сераорганических соединений содержащихся в нефтях и нефтепродуктах, Химия, М., т. IX, 1964, стр. 260.
62. С. И. Жданов, Б. А. Киселев, ДАН, 155, 651 (1964).
63. Б. А. Киселев, С. И. Жданов, Изв. АН СССР, серия хим., 1965, 985.
64. Б. А. Киселев, Электрохимия, 5, 725 (1969).
65. K. Micka, Coll. Czech. Chem. Comm., 30, 235 (1965).
66. Т. Н. Воропаева, Б. В. Дерягин, Б. Н. Кабанов, Коллоидн. ж., 24, 396 (1962).
67. О. А. Сонгина, М. Р. Даушева, Электрохимия, I, 1464 (1965).

68. М. Р. Даушева, О. А. Сонгина, А. В. Успенская, Вестник АН КазССР, 1967, № 7, 58.
69. I. F. Jones, R. C. Kaye, J. Electroanalyst. Chem., 20, 213 (1969).
70. K. S. Indiga, K. S. G. Doss, Trans. Soc. Adv. Electrochem. Sci. Technol. (Karai-kudi), 2 (4), 14 (1967); С. А., 68, 92438d (1968).
71. М. Р. Даушева, С. И. Жданов, М. Р. Тарасевич, Электрохимия, 5, 185 (1969).
72. N. Bach, A. Fumkin, Kolloid.-Ztschr., 46, 89 (1928).
73. М. Р. Даушева, С. И. Жданов, М. Р. Тарасевич, Электрохимия, 5, 191 (1969).
74. А. Ф. Фрумкин, ЖФХ, 12, 337 (1938).
75. А. Ф. Фрумкин, А. Городецкая, Там же, 12, 511 (1938).
76. Б. Н. Кабанов, Электрохимия металлов и адсорбция, «Наука», М., 1966, стр. 15 — 23.
77. А. В. Городецкая, А. Н. Фрумкин, А. С. Титиевская, ЖФХ, 21, 675 (1947).
78. R. S. Bowers, I. M. Kolthoff, J. Am. Chem. Soc., 81, 1836 (1959).
79. Б. Деригин, М. Кусаков, Изв. АН СССР, ОХН, 1937, 1119.
80. I. B. Donnet, G. Henrich, Bull. soc. chim. France, 1960, 1609.
81. I. V. Hallum, H. V. Drushel, J. Phys. Chem., 62, 110 (1958).
82. V. Maier, Chem. Listy, 37, 202 (1943).
83. О. А. Сонгина, З. Б. Рождественская, Ж. аналит. химии, 11, 717 (1956).
84. K. Micka, O. Cadlec, Coll. Chech. Chem. Commin., 31, 3837 (1966).
85. Z. P. Zagorski, Adv. in Polarography, Pergamon Press, 3, 1124 (1960).
86. М. Р. Даушева, М. Р. Тарасевич, С. И. Жданов, Электрохимия, 7, 165 (1971).
87. М. Р. Даушева, М. Р. Тарасевич, С. И. Жданов, Там же, 7, 284 (1971).
88. М. Р. Даушева, О. А. Сонгина, С. И. Жданов, Там же, 6, 285 (1970).
89. М. Р. Даушева, О. А. Сонгина, Там же, 8, 97 (1972).

Казахский Гос. университет  
им. С. М. Кирова, г. Алма-Ата