

Instytut Chemii UMCS

Zakład Chemii Analitycznej i Analizy Instrumentalnej

Kierownik: doc. dr hab. Kazimierz Sykut

Elżbieta ŻMINKOWSKA-HALLIOP,
Jerzy MATYSIK**Badania pasywacji kropłowej elektrody rtęciowej w elektrolitach
stężonych**Исследование пассивации капельного ртутного электрода в концентрированных
электролитах

Untersuchungen passiver Quecksilberelektroden in konzentrierten Elektrolyten

Problem stężenia elektrolitów podstawowych w badaniach polarograficznych ma podstawowe znaczenie, gdyż wpływa ono poprzez zmiany właściwości samego roztworu, struktury jonu depolaryzatora oraz stanu powierzchni elektrody w decydujący sposób na mechanizmy procesów elektrodowych.

Jak wiadomo, dodatnia polaryzacja elektrody rtęciowej ograniczona jest z reguły gwałtownym wzrostem prądu anodowego, odpowiadającego procesowi rozpuszczania rtęci. W przypadkach, gdy na powierzchni rtęci wytwarza się warstwa nierozpuszczalnego osadu, elektrodę polaryzować można jednak do potencjałów bardziej dodatnich. Zjawisko to, zwane pasywacją, opisał Heyrovský [1], choć już wcześniej obserwowane były deformacje kropli przy polaryzacji dodatniej [2—5]. Fakt, że potencjał wydzielania tlenu na spasywowanej rtęci jest bardziej dodatni niż na platynie [6], stwarza szanse prowadzenia badań w obszarach potencjałów nieosiągalnych dla elektrody Pt.

Rodzaj i właściwości warstewki pasywującej związane są przede wszystkim ze składem, stężeniem i temperaturą elektrolitu oraz czasem i gęstością prądu polaryzacji. W zależności od tych czynników powstawać mogą bądź tlenki, bądź odpowiednie sole. Bault i Thirsk [7] badali

w układzie galwanostatycznym warstwy pasywne w roztworach halogenków. W zależności od czasu trwania polaryzacji i stężenia roztworu autorzy stwierdzili powstawanie HgO lub odpowiednich soli, zaś grubość wytworzonej błonki określona została na 50—100 Å. Na elektrodach spasywowanych warstwą chlorku lub bromku nie zachodziło wydzielanie tlenu, nawet przy kilkuwoltowych potencjałach dodatnich [10, 11]. Zauważono, że potencjał tworzenia warstwy pasywnej zmieniał się w zależności od użytego elektrolitu [8]. Wakkad i Sale m stwierdzili [12], że w buforze octanowym ($\text{pH}=4,6$) polaryzowana dodatnio elektroda pokrywała się warstwą tlenku rtęci, natomiast wg Kublika [6] bardziej prawdopodobne jest w tych warunkach tworzenie $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. W roztworze 0,1 N HClO_4 [9] pasywacji nie stwierdzono.

W roztworach zasad błonkę pasywującą stanowi HgO . W 0,1 N NaOH obserwował ją Heyrovsky [1], stwierdzając równocześnie ostre załamanie na krzywej polarograficznej przy potencjale +0,48 V. Shams [10] określił potencjał powstawania HgO w roztworze 0,1 N NaOH jako równy +0,18 V, zaś w 0,1 N NH_4OH otrzymał warstwę pasywną utworzoną przez $\text{HgO} \cdot \text{HgNH}_4\text{OH}$. Kublik [6] zajmując się spasywowaną wiszącą elektrodą rtęciową w aspekcie jej przydatności do badań procesów elektrodowych zaobserwował, że potencjał wydzielania tlenu jest o ok. 0,5 V wyższy niż na Pt. Armstrong [13] stwierdził, że grubość tlenkowych błonek pasywnych może się wahać w granicach 10—1000 warstw monomolekularnych, zaś multiwarstwa HgO na powierzchni rtęci wykazuje taką samą strukturę jak tlenek rtęci otrzymany innymi sposobami.

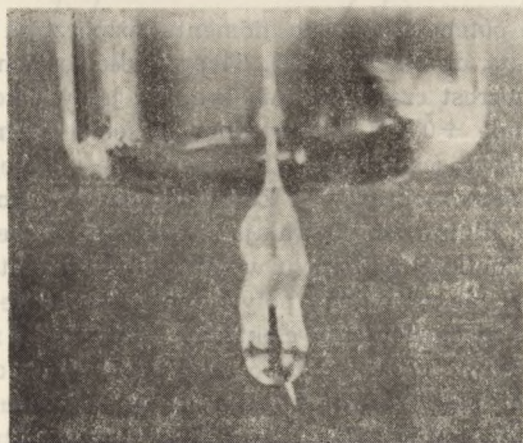
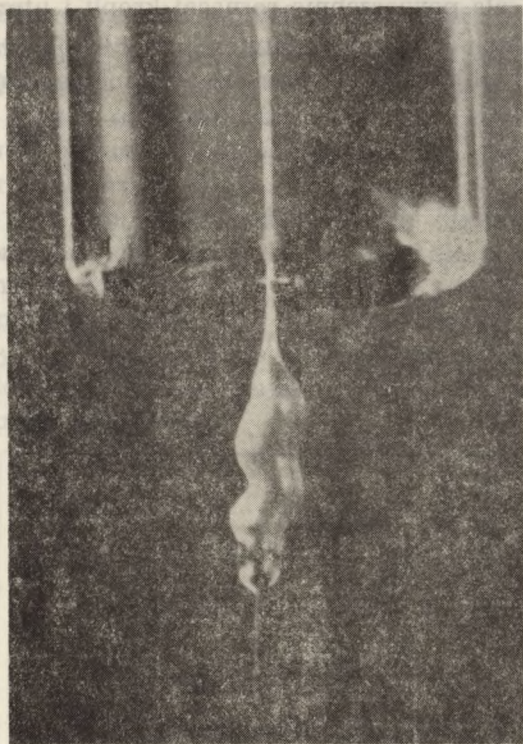
Tlenek rtęci posiada wyraźną rozpuszczalność ($1,5 \times 10^{-4}$ M/l) i dla roztworów niebuforowych o $\text{pH} < 10$ stężenie jonów OH^- może okazać się zbyt niskie dla wytworzenia HgO . W roztworach buforowych potencjalna zawartość jonów OH^- jest na ogół wystarczająca, ponieważ jednak mamy do czynienia z dużym stężeniem anionów, powstawać mogą również odpowiednie sole [10, 11].

APARATURA, ODCZYNNIKI, TECHNIKA POMIARÓW

Badania przeprowadzano przy pomocy polarografu LP-60 produkcji ČSR, stosując szybkość przyrostu potencjału 400 mV/min. oraz czułość 1/2000—1/5000 wobec elektrody kalomelowej w temp. 20°C (bez dodatkowego termostatowania ze względu na prowadzone równoległe obserwacje kropli). Do przyrządzania roztworów stosowano wodę redestylowaną i odczynniki cz.d.a. produkcji POCh. W celu ułatwienia obserwacji wizualnej i dokumentacji fotograficznej używano naczynek pomiarowych równoległościennych. Bezpośrednie obserwacje przeprowadzano przy pomocy lupy binokularowej o powiększeniu 85×. Zdjęcia kropli wykonano aparatem Praktica z obiektywem $f=50$ mm i pierścieniami nasadowymi, przy użyciu lampy błyskowej.

WYNIKI I DYSKUSJA

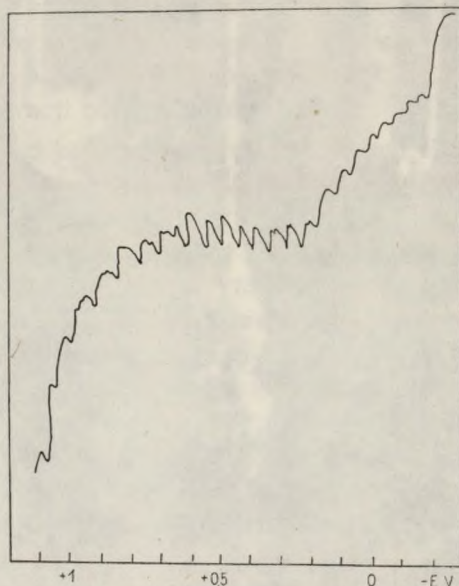
Przeprowadzając jednocześnie obserwacje wyglądu kropli (ryc. 1) i rejestrację krzywych polarograficznych w zakresie wzrastającego potencjału dodatniego zauważono wyraźny paralelizm występujących zjawisk. W



Ryc. 1. Deformacja kropli w roztworze NaOH w dodatnim zakresie potencjałów

18 N NaOH do potencjału $+0,3$ V (który, jak się wydaje, można uznać za początek wyraźnej pasywacji) spadające krople zachowują kształt kulisty, pomimo że pierwsze pojawienie się osadu można zanotować już przy potencjale ok. $-0,1$ V. Należy sądzić, że ilość wytworzonego tlenku jest tu jeszcze zbyt mała do utworzenia dostatecznie spójnej błonki, będącej w stanie pokryć całą powierzchnię rosnącej kropli i utrzymać jej ciężar.

Przy potencjałach bardziej dodatnich niż $+0,3$ V wartość natężenia ustala się (ryc. 2), pojawiają się również deformacje kropli rosnące przy

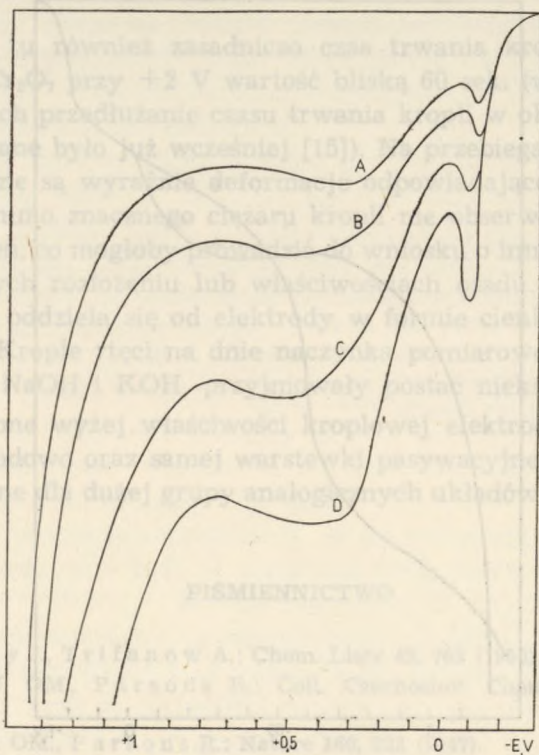


Ryc. 2. Krzywa polarograficzna 18 M NaOH, czułość 1/2000

dalszym wzroście potencjału, aż do momentu rozpoczęcia wydzielania peroczyków tlenu (tj. do ok. $+1,1$ V). Nieprawidłowościom kształtu towarzyszy wyraźny wzrost czasu trwania kropli i jej wielkości, przekraczający przy potencjale $+0,9$ V odpowiednio 20 sek. i 30 mg. Jednocześnie barwa osadu pokrywającego elektrodę zmienia się z żółtej poprzez pomarańczową aż do czerwono-brązowej. Zarówno wizualne obserwacje kropli, jak i analiza zdjęć filmowych pozwalają stwierdzić, że zdeformowane krople pokryte są najobficiej osadem u wylotu kapilary, natomiast ich czoło zachowuje niemal niezmieniony połysk metaliczny. Nie zaobserwowano oddzielania osadu od powierzchni elektrody. Powstający zwykle po oderwaniu kropli sztywny, igłowy, ostro zakończony twór okazał się skompresowaną błonką pasywacyjną pozostającą po wycieku rtęci. Twór ów przesuwany się po powierzchni elektrody podczas jej wzrostu i czasami osiąga długość rzędu 1 cm (przy średnicy mniejszej od 0,1 mm).

Przy założeniu, że spójność błonki otaczającej elektrodę odgrywa decydującą rolę w anomalnym przedłużeniu czasu trwania kropli, można obliczyć orientacyjnie jej wytrzymałość na rozrywanie. Ponieważ ciężar kropli przy potencjale $+0,9$ V wynosił 32 mg, zaś obwód szyjki (kapilary) $0,16$ mm, to przyjmując podaną przez Armstronga (13) maksymalną grubość multiwarstwy, równą 1000 monowarstw, otrzymujemy wartość rzędu kilkudziesięciu kG/cm^2 . Liczba ta wydaje się wysoka i pozwala sądzić, że na szyjce kropli grubość warstwy jest większa.

Na podobny stopień pokrycia wskazuje także rachunek zużytego do utworzenia warstwy ładunku. Przyjmując średnią wielkość prądu $2,5 \cdot 10^{-4}$ A i czas trwania kropli 25 sek., otrzymujemy wartość $6 \cdot 10^{-3}$ C, co odpowiada $3 \cdot 10^{-8}$ M lub $4 \cdot 10^{15}$ podstawowych komórek czterocząsteczkowych [14]. Ponieważ jedna komórka ma objętość rzędu 120 \AA^3 , a więc objętość osadu można oszacować na $5 \cdot 10^{17} \text{ \AA}^3$, co przy końcowej wielkości powierzchni kropli, wynoszącej ok. 8 mm^2 , daje średnią grubość warstwy rzędu 600 \AA przy niewątpliwie silnie zróżnicowanym rozkładzie pokrycia. Jest to wartość doskonale korespondująca z wnioskami poprzednimi i liczbami podanymi przez Armstronga.



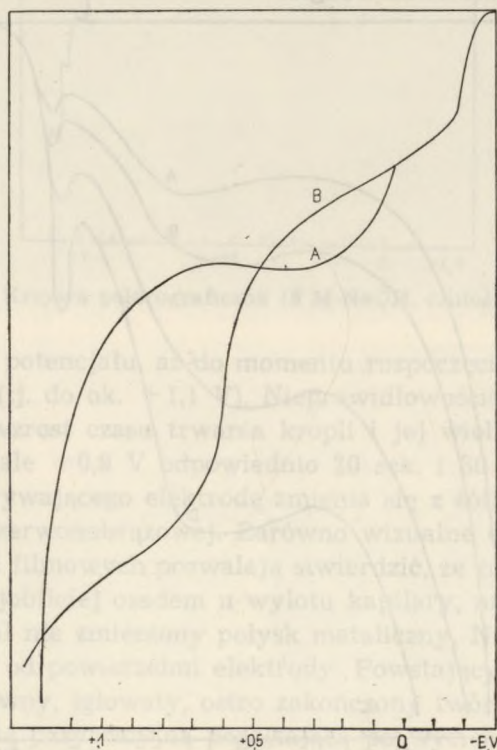
Ryc. 3. Wpływ temperatury na kształt krzywych polarograficznych dla 18 M NaOH czułość 1/2000; A — 7°C, B — 17°C, C — 31°C, D — 40°C

Przy założeniu, że wymienione efekty pasywacyjne związane są bezpośrednio z grubością warstwy tlenkowej, zrozumiałe jest znaczne ich zmniejszenie przy podwyższeniu rozpuszczalności osadu przez obniżenie pH lub podwyższenie temperatury roztworu (ryc. 3).

Tworzenie warstwy pasywnej odzwierciedla się także na przebiegach prądów chwilowych, gdzie po początkowym okresie wzrostu wartość prądu spada w sposób charakterystyczny dla hamowanych procesów elektrodowych. Przy rosnącym stężeniu roztworu prąd w pierwszej fazie kropli rośnie gwałtowniej, spada jednak wcześniej, co w rezultacie powoduje obniżenie anodowego prądu średniego.

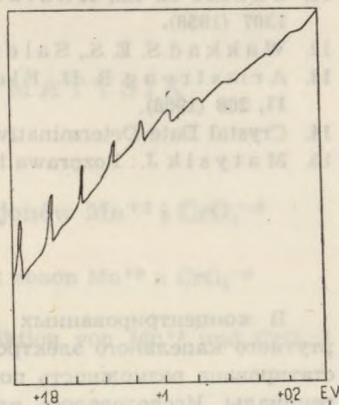
Mimo swojej spoistości, błonka pokrywająca kroplę pozwala na przebieg reakcji elektrodowych. Nie rozstrzygając, czy zasadniczą rolę odgrywa tu proces penetracji jonów, czy też ma miejsce przeniesienie elektronów dzięki mostkującym, półprzewodnikowym właściwościom osadu, można było stwierdzić na polarogramach przy potencjale $+0,6$ V obecność wyraźnej fali utleniania ołowiu (ryc. 4).

Analogiczne badania, jak dla roztworów ługu, przeprowadzone zostały



Ryc. 4. Fala anodowa: A — 18 M NaOH, B — 0,8 M Pb⁺⁺ w 18 M NaOH
czułość 1/2000

również dla stężonych roztworów chromianów (0,26—2,6 M) i dwuchromianów (0,06—0,6 M). Otrzymane wyniki pozwalają stwierdzić występowanie anodowej pasywacji rtęci także i w tych roztworach. Jak się okazało, elektrodę kroplową polaryzować można było do potencjału powyżej +2 V, przy czym wartość prądu średniego nie przekraczała 25 μ A (ryc. 5).



Ryc. 5. Krzywa polarograficzna 0,6 M $K_2Cr_2O_7$
czułość 1/1000

Przedłużał się tu również zasadniczo czas trwania kropli, osiągając w przypadku $K_2Cr_2O_7$ przy +2 V wartość bliską 60 sek. (w zakresie potencjałów ujemnych przedłużanie czasu trwania kropli w obecności chromianów obserwowane było już wcześniej [15]). Na przebiegach prądów chwilowych widoczne są wyraźnie deformacje odpowiadające blokowaniu powierzchni. Pomimo znacznego ciężaru kropli nie obserwowano większych jej zniekształceń, co mogłoby prowadzić do wniosku o innym niż w roztworach alkalicznych rozłożeniu lub właściwościach osadu. Stwierdzono ponadto, że osad oddziela się od elektrody w formie cienkiej strużki drobnych cząstek. Krople rtęci na dnie naczynka pomiarowego, podobnie jak w roztworach NaOH i KOH, przyjmowały postać niekształtnych bryłek.

Przedstawione wyżej właściwości kroplowej elektrody rtęciowej spasywowanej anodowo oraz samej warstewki pasywacyjnej można uznać za reprezentatywne dla dużej grupy analogicznych układów.

PIŚMIENNICTWO

1. Heyrovsky J., Trifanow A.: Chem. Listy **49**, 763 (1955).
2. Bockris J. OM., Parsons R.: Coll. Czechoslov. Chem. Commus. **12**, 333 (1947).
3. Bockris J. OM., Parsons R.: Nature **160**, 232 (1947).
4. Nevin W. M., Balis E. W.: J. Am. Chem. Soc. **56**, 660 (1934).
5. Kolthoff J. M.: J. Am. Chem. Soc. **63**, 1405 (1941).

6. Kublik Z.: Rozprawa habilitacyjna UW. Warszawa 1969.
7. Bault E. H., Thirsk H. R.: Trans. Faraday Soc. **50**, 404 (1954).
8. Kemula W., Kublik Z., Taraszewska Z.: Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Chim. **8**, 269 (1960).
9. Kuwana A.: An. Chim. Acta **20**, 51 (1959).
10. Shams A. M., Khalafalla S. E., Tantawy Y. A. El.: J. Phys Chem. **62**, 1224 (1959).
11. Shams A. M., Khalafalla S. E., Tantawy Y. A. El.: J. Phys. Chem. **6**, 1307 (1958).
12. Wakkad S. E. S., Salem T. M.: J. Phys. Chem. **56**, 621 (1952).
13. Armstrong R. D., Fleischman M., Thirsk H. R.: J. Elektroanal. Chem. **11**, 208 (1966).
14. Crystal Date Determinative Tables. Second Edition 1963.
15. Matysik J.: Rozprawa habilitacyjna. UMCS, Lublin 1972.

РЕЗЮМЕ

В концентрированных растворах оснований и хроматов, на поверхности ртутного капельного электрода исследовано образование инертных пленок. Константирована возможность поляризации электрода в высокие положительные потенциалы. Исследовалось влияние концентрации раствора и температуры, подсчитывалась ориентировочная степень покрытия электрода, проводились испытания по применению инертного капельного ртутного электрода в качестве индикаторного электрода.

ZUSAMMENFASSUNG

Es ist das Entstehen von passiven Schichten an der Oberfläche der Quecksilbertropfenelektrode in Lösungen von konzentrierten Alkalien und Chromaten geprüft worden. Es wurde die Möglichkeit von Polarisation der Elektrode bis zu hohen positiven Potentialen, sowie der Einfluss von Konzentration und Temperatur festgestellt. Man berechnete orientationsweise die Dicke der Bedeckung. Die Proben der Benutzung passivierter Elektroden als Indikatorelektroden ergaben am Beispiel der Pb^{++} -Ionen positive Resultate.