

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

З. А. ИОФА и З. Б. ПЕЧКОВСКАЯ

**КИНЕТИКА РАЗЛОЖЕНИЯ АМАЛЬГАМ И ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ  
ВОДОРОДА НА РТУТНОМ КАТОДЕ В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 29 X 1947)

В большинстве работ <sup>(1)</sup> к реакции разложения амальгам щелочных металлов водными растворами подходили со стороны формальной кинетики. Бренстед и Кэйн <sup>(2)</sup> в 1931 г. предложили рассматривать ее с точки зрения кислотно-основных функций. Они нашли, что скорость разложения разбавленных амальгам кислотными буферными растворами является линейной функцией от квадратного корня концентрации амальгамы. В щелочных растворах им, однако, не удалось получить воспроизводимых результатов.

А. Н. Фрумкин в 1932 г. <sup>(3)</sup> предложил рассматривать эту реакцию как электрохимический процесс, состоящий из двух одновременно протекающих сопряженных реакций: ионизации щелочного металла и разряда ионов водорода, из которых вторая реакция лимитирует скорость всего процесса. К аналогичному выводу пришли в том же году Гаммет и Лорх <sup>(4)</sup> и в 1938 г. Вагнер и Трауд <sup>(5)</sup>.

Существенным в рассматриваемой электрохимической теории является предположение о том, что обе указанные реакции протекают при одном и том же потенциале, который устанавливается в соответствии с уравнением для обратимого потенциала амальгамного электрода, и что протекание второй реакции — разряда и выделения водорода — не оказывает влияния на этот потенциал. Второе предположение состоит в том, что последняя реакция протекает со скоростью, определяемой уравнением для перенапряжения водорода на электроде из чистой ртути. Отсюда следует, что если известна функциональная зависимость скорости разряда ионов водорода на ртутном катоде от его потенциала, состава раствора и пр., то задача нахождения законов кинетики и самой скорости разложения амальгам будет решена.

Используя уравнение для равновесного потенциала амальгамного электрода и эмпирическое уравнение для перенапряжения, А. Н. Фрумкин вывел указанную зависимость Бренстеда и Кэйна для случая разложения амальгам буферными растворами <sup>(3)</sup>.

В данной работе помимо экспериментальной проверки теории нас интересовало также использование результатов исследования кинетики разложения амальгам для нахождения и проверки уравнения для перенапряжения водорода на ртутном катоде в очень разбавленных щелочных растворах.

На никелевом катоде перенапряжение водорода в щелочных растворах изучалось П. Д. Луковцевым, С. Д. Левиной и А. Н. Фрумкиным <sup>(6)</sup>. Ими показано, что, в отличие от кислых, выделение водорода в щелочных растворах происходит не за счет разряда ионов водорода, а за счет разряда водорода, входящего в состав молекул воды. Поэтому выражение для зависимости перенапряжения от состава

раствора должно отличаться от такового для кислых растворов; оно имеет следующий вид:

$$\eta = A - \psi_1 - \frac{RT}{F} \ln \text{OH}' + \frac{2RT}{F} \ln i, \quad (1)$$

где  $\psi_1$  — потенциал на расстоянии ионного радиуса, идентичный для разбавленных растворов электрокинетическому  $\zeta$ -потенциалу. Учитывая, что в отсутствие нейтральных солей  $\psi_1 = \frac{RT}{F} \ln \text{OH}' + k$ , можно написать уравнение для зависимости потенциала катода  $\varphi$  от состава щелочного раствора при  $i = \text{const}$ . Ниже для сравнения они приводятся и для кислых растворов.  $\varphi = \varphi_{\text{H}} - \eta$ , где  $\varphi_{\text{H}}$  потенциал обратимого водородного электрода.

В разбавленных чистых растворах:

$$\varphi = A_1 + \frac{RT}{F} \ln \text{OH}' \quad \text{щелочных} \quad \varphi = A_1' + \frac{RT}{F} \ln \text{H}^+ \quad \text{кислых}$$

В присутствии избытка соли ( $\psi_1 = \text{const}$ ):

$$\varphi = \text{const}, \quad \varphi = A_1' + \frac{2RT}{F} \ln \text{H}^+.$$

Возрастание отрицательного значения  $\psi_1$  при уменьшении концентрации в кислых растворах приводит к относительному увеличению поверхностной концентрации ионов водорода. Одновременно, однако, уменьшается эффективный скачок потенциала в гельмгольцевской части двойного слоя  $\psi = \varphi - \psi_1$ , непосредственно действующий на кинетику разряда ионов водорода при постоянном общем потенциале  $\varphi$ . Совокупность этих двух эффектов приводит к независимости перенапряжения от концентрации кислоты. В щелочных растворах уменьшение концентрации и увеличение в связи с этим отрицательного значения  $\psi_1$  приводит только к уменьшению эффективного скачка потенциала  $\psi$  при постоянном общем потенциале  $\varphi = \psi + \psi_1$ , и поскольку концентрация молекул воды на поверхности не зависит от  $\psi_1$ , этот эффект дает указанное увеличение перенапряжения при уменьшении концентрации щелочи.

Используем уравнение (1) для вывода уравнения кинетики в рассматриваемом здесь случае разложения амальгамы натрия разбавленными растворами щелочи. Потенциал амальгамы определяется уравнением:

$$\varphi_{\text{Na}} = \varphi_0 + \frac{RT}{F} \ln [\text{Na}^+] - \frac{RT}{F} \ln [\text{Na}]. \quad (2)$$

Скорость ее разложения определяется скоростью разряда водорода согласно приведенному выше уравнению:

$$\varphi = A_1 + \frac{RT}{F} \ln [\text{OH}'] - \frac{2RT}{F} \ln i, \quad (1a)$$

причем  $\varphi_{\text{Na}}$  и  $\varphi$  в уравнениях (2) и (1a) равны между собой и являются потенциалом амальгамного электрода. Отсюда после подстановки (1a) в (2) получим для скорости разложения амальгамы уравнение:

$$-\frac{d[\text{Na}]}{dt} = k \frac{[\text{Na}]^{1/2} [\text{OH}]^{1/2}}{[\text{Na}^+]^{1/2}}.$$

После подстановки значений  $[\text{Na}^+] = (a - x)$  и  $[\text{OH}] = (a - x)$ , где  $a$  — начальная концентрация Na в амальгаме,  $x$  — ее концентрация к

моменту  $t$ , последнее уравнение переходит в дифференциальное уравнение:

$$-dx/dt = k\sqrt{x}, \quad (3)$$

интеграл которого

$$k = \frac{2}{t} (\sqrt{a} - \sqrt{x}). \quad (4)$$

Если не учитывать изменения  $\psi_1$ -потенциала в уравнении для перенапряжения (1а), то дифференциальное уравнение кинетики принимает следующий вид:

$$-\frac{dx}{dt} = k\sqrt{\frac{x}{a-x}}. \quad (5)$$

Для проверки приведенных уравнений кинетики были проведены опыты измерения скорости разложения амальгамы натрия чистой водой, причем, ввиду чрезвычайной чувствительности перенапряжения водорода на ртути к загрязнениям, принимались все меры предосторожности в отношении чистоты материалов и посуды. Опыты проводились в сосуде с мешалкой для перемешивания раствора в атмосфере водорода при 20° С. Концентрация Na в амальгаме для каждого момента времени течения реакции вычислялась из данных изменения концентрации NaOH в растворе, находимой измерением электропроводности при помощи платинированных микроэлектродов в отдельных пробах (0,3 см<sup>3</sup>), которые обратно в реакционный сосуд не возвращались. Одновременно по отношению к этим же электродам, служившим вспомогательным водородным электродом, измерялся потенциал амальгамы в том же щелочном растворе. Этот потенциал, следовательно, выражал непосредственно перенапряжение водорода.

На рис. 1 показаны прямые зависимости  $t$  от  $\sqrt{Na}$ , являющейся интегралом уравнения кинетики (4). Из этих прямых видно, что процесс разложения амальгамы разбавленными растворами щелочи действительно подчиняется уравнению (3). Прямолинейная зависимость эта сохраняется, однако, лишь около 6—7 час. течения реакции; в дальнейшем последняя вследствие загрязнения поверхности и уменьшения перенапряжения заметно ускоряется и точки выпадают из общего хода прямой.

Константы скорости, вычисленные из наклона прямых рис. 1, для ряда опытов при различных значениях начальной концентрации Na в амальгаме показывают достаточное постоянство:

Кривая рис. 1:	1	2	3	4	5
$a$ (г-мол/л) . . .	0,0144	0,0225	0,233	0,281	0,51
$k/S \cdot 10^5$ . . .	4,2	4,1	3,4	4,0	4,3

(величина [Na] выражена в г-молях на литр, время — в минутах, скорость рассчитана на 1 см<sup>2</sup> поверхности  $S$  амальгамы, которая в опытах составляла  $S = 13,8$  см<sup>2</sup>).

На рис. 2 для сравнения показана степень подчинения процесса для одного из опытов дифференциальному уравнению кинетики (3)

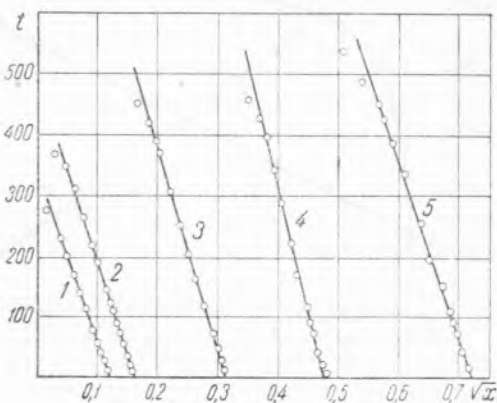


Рис. 1

(прямая 1), уравнению (4) (прямая 2), а также уравнению (5), выведенному без учета  $\psi_1$ -потенциала в уравнении для перенапряжения (кривая 3). Из этого рисунка ясно видно, что неучет  $\psi_1$ -потенциала в последнем уравнении приводит к выражению для кинетики реакции (5), которое не согласуется с опытом. Эти факты, следовательно, являются доказательством правильности уравнения (1) для перенапряжения водорода в щелочных растворах. Влияние  $\psi_1$  весьма существенно. Например, в 0,001 N растворе NaOH ( $\psi_1 \approx -0,180$  V) если бы  $\psi_1$  не оказывал влияния на кинетику выделения водорода, то скорость разложения амальгамы, при том же потенциале амальгамы, была бы в 30 раз больше. Кривые зависимости измеренных значений перенапряжения на амальгаме от  $\lg [\text{OH}^-]$  при  $i = \text{const}$  представляют со-

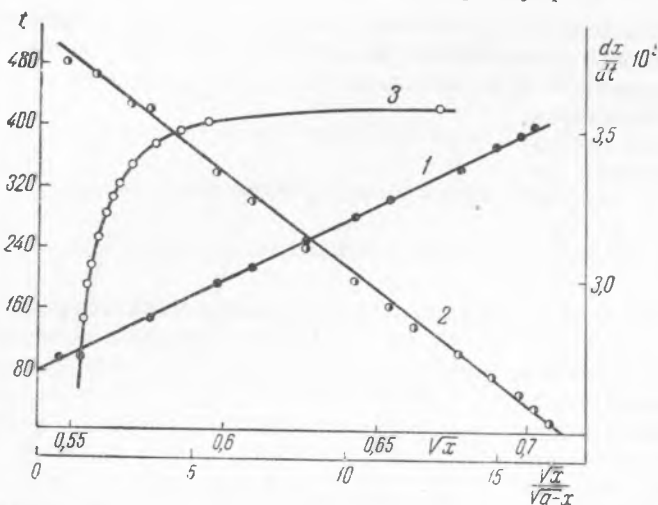


Рис. 2

бой непосредственную проверку уравнения (1). Коэффициент наклона прямых  $\eta - \lg [\text{OH}^-]$ , согласно вышеизложенному, при  $20^\circ$  должен быть равен 0,116; опытное его значение оказалось между 0,112 и 0,118 V. Так как константа скорости разложения амальгам колеблется для отдельных опытов в пределах  $20\%$ , то величина перенапряжения проведенными опытами находится с точностью до 4—5 mV. Перенапряжение водорода в щелочных растворах на ртутном электроде, как это следует из проведенных опытов, примерно на 55 mV. выше, чем в растворах кислоты той же концентрации. В кислых растворах при  $i = 1$  A/cm<sup>2</sup> и  $[\text{H}^+] = 1$   $\eta = 1,405$  V, а в щелочных растворах при  $[\text{OH}^-] = 1$   $\eta = 1,460$  V при  $20^\circ$ .

Проведенные опыты на примере разложения амальгамы натрия разбавленными растворами щелочи подтверждают высказанное А. Н. Фрумкинским представление об электрохимическом механизме процесса разложения амальгам. Они дали также возможность найти значение перенапряжения водорода на ртутном катоде в щелочных растворах и явились проверкой и подтверждением зависимости перенапряжения от состава разбавленных растворов щелочи (уравнение (1)), являющейся прямым следствием теории А. Н. Фрумкина о влиянии структуры двойного электрического слоя на кинетику разряда.

Кафедра электрохимии  
Московского государственного  
университета им. М. В. Ломоносова

Поступило  
29 X 1947

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> W. Frenkel и H. Heinz, Z. anorg. Chem., **133**, 158 (1924); A. Klein, *ibid.*, **137**, 39 (1924); W. Frenkel, E. Weingel и L. Cahen, *ibid.*, **171**, 82 (1928); F. Fletsher and M. Kilpatrick, J. Phys. Chem., **42**, 113 (1938); С. И. Скляренок и Б. А. Сахаров, ЖФХ, **21**, 97 (1947). <sup>2</sup> J. Brönsted and N. Kane, J. Amer. Chem. Soc., **53**, 3624 (1931). <sup>3</sup> А. Н. Фрумкин, Z. Phys. Chem., **160**, 116 (1932). <sup>4</sup> L. Hammet and A. Lorch, J. Amer. Chem. Soc., **54**, 2128 (1932). <sup>5</sup> С. Wagner и W. Traud, Z. Elektrochem., **44**, 391 (1938). <sup>6</sup> П. Д. Луковцев, С. Д. Левина и А. Н. Фрумкин, ЖФХ, **13**, 916 (1939).