

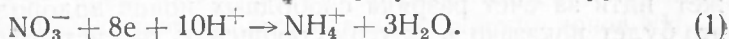
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик А. Н. ФРУМКИН и С. И. ЖДАНОВ

**ВОССТАНОВЛЕНИЕ НИТРАТ-ИОНА В ПРИСУТСТВИИ ЛАНТАНА
В КИСЛОЙ СРЕДЕ**

Явления, которые наблюдаются при восстановлении $0,001 \text{ н } \text{NO}_3^-$ на фоне лантана могут быть объяснены, исходя из представления об автокаталитическом характере этой реакции, ускоряемой образующимися в ходе процесса ионами OH^- . Вблизи поверхности электрода возникает слой с повышенным по сравнению с p_{H}^0 (p_{H} исходного раствора) значением p_{H} , в котором восстановление NO_3^- приводит к образованию гидроксиламина и аммиака. При определенных соотношениях между скоростью отвода ионов OH^- от поверхности электрода и величиной p_{H} у поверхности p_{H}^s возрастание p_{H}^s происходит скачкообразно ^(1,2). При уменьшении p_{H}^0 потенциал, при котором наступает скачкообразное возрастание силы тока, смещается в отрицательную сторону. Так как, с другой стороны, как это было показано ранее ⁽²⁾, положение волны восстановления NH_3O в NH_3 почти не зависит от p_{H}^0 , то при низких значениях p_{H}^0 ($p_{\text{H}}^0 < 3$) (см. рис. 1, кривые I и II) в результате скачкообразного возрастания силы тока происходит переход с исходной поляризационной кривой на волну восстановления NH_3O в NH_3 , в то время как при более высоких значениях p_{H}^0 и после скачка силы тока система остается на волне реакции $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NH}_3\text{O}$.

Конечный продукт восстановления NO_3^- — аммиак — при значениях p_{H} , которые достижимы в присутствии избытка La^{3+} , находится в растворе в основном в виде иона NH_4^+ , образующегося по уравнению



При низких p_{H}^0 необходимо различать два случая в зависимости от значения p_{H}^s , которое может установиться в результате протекания

реакции (1). Последнее зависит от величины $A = 10 \frac{(C_{\text{NO}_3^-})_0}{(C_{\text{H}^+})_0} \frac{D_{\text{NO}_3^-}^{1/2}}{D_{\text{H}^+}^{1/2}}$, где

$(C_{\text{NO}_3^-})_0$ и $(C_{\text{H}^+})_0$ — исходные концентрации NO_3^- и H^+ ; $D_{\text{NO}_3^-}$ и D_{H^+} — соответствующие коэффициенты диффузии. Если $A > 1$, то подача ионов H^+ не может восполнить трату их, связанную с восстановлением NO_3^- по уравнению (1), и p_{H}^s доходит до значений, лежащих в щелочной области. Наблюдающиеся при $A > 1$ явления были в общих чертах рассмотрены ранее ⁽²⁾. При $A < 1$ реакция у поверхности электрода не может сделаться щелочной. Согласно полученным в настоящей работе опытными данными величина $(D_{\text{H}^+}/D_{\text{NO}_3^-})^{1/2}$ на фоне $0,08 \text{ M } \text{LaCl}_3$ равна 2,26. Таким образом, для того, чтобы выполнялось условие $A < 1$, необходимо, чтобы $(C_{\text{H}^+})_0 > 4,43 (C_{\text{NO}_3^-})_0$. В наших опытах (см. рис. 1) $(C_{\text{NO}_3^-})_0$ равнялось $1,056 \cdot 10^{-3} \text{ н}$ и переход от $A > 1$ к $A < 1$ должен был произойти при $(C_{\text{NO}_3^-})_0 = 4,67 \cdot 10^{-3} \text{ н}$. В действительности, как это видно из рис. 1, характер поляризационных кривых меняется при значениях $(C_{\text{NO}_3^-})_0$ около $4,4 \cdot 10^{-3}$ в удовлетворительном согласии с результатами расчета.

В настоящем сообщении рассматриваются явления, которые наблюдаются при восстановлении нитрат-иона в случае $A < 1$, т. е. в тех условиях, когда реакция раствора в околоэлектродном слое не может перейти в щелочную область в результате протекания реакции (1). При восстановлении иона NO_3^- в кислой среде, наряду с реакцией (1), протекает и реакция выделения водорода. Соответствующую ей силу тока обозначим через i_{H_2} . На рис. 1 приведены для сравнения пунктиром поляризационные кривые растворов, содержащих ионы H^+ в той же концентрации, что и исследуемый раствор, но не содержащих NO_3^- . Как видно, до наступления скачка или резкого подъема силы

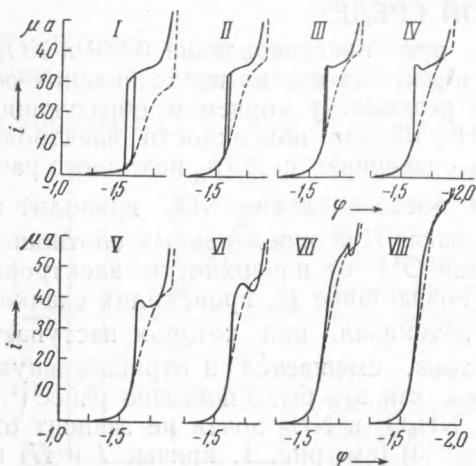


Рис. 1. Поляризационные кривые растворов $0,08 \text{ M LaCl}_3 + 1,056 \cdot 10^{-3} \text{ M KNO}_3 + x \text{ HCl}$. I — $x = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; II — $4,11 \cdot 10^{-3}$; III — $4,42 \cdot 10^{-3}$; IV — $4,52 \cdot 10^{-3}$; V — $4,72 \cdot 10^{-3}$; VI — $5,47 \cdot 10^{-3}$; VII — $6,5 \cdot 10^{-3}$; VIII — $8,19 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. По н. к. э. $m = 1,81 \text{ мг/сек}$, $\tau = 3,8 \text{ сек}$.

электрохимического процесса — выделения водорода. Последнее может идти за счет разряда свободных ионов водорода, а также, как это будет показано в другом сообщении, за счет разряда ионов NH_4O^+ с образованием NH_3O и $1/2 \text{ H}_2$.

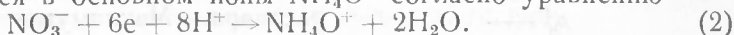
Одновременное протекание нескольких процессов делает разработку количественной теории реакции в этих условиях затруднительной, так что приходится ограничиться ориентировочными соображениями. Причину аномальной формы поляризационных кривых при $A < 1$, как и в случае $A > 1$, нужно искать в автокаталитическом протекании восстановления NO_3^- . Мы остановимся на рассмотрении последнего, не учитывая параллельного протекания реакции выделения водорода.

Как было показано (²), для возникновения скачкообразных изменений силы тока необходимо, чтобы на кривой, выражающей зависимость подачи ионов H^+ к электроду (и отвода ионов OH^- от него) от p_{H}^s , имелись две области более сильного подъема, разделенные участком, в котором ход кривой приближается к горизонтальному. Второй подъем связан с участием в процессе ионов OH^- или $\text{La}(\text{OH})_2^{2+}$, образующихся у поверхности электрода и диффундирующих вглубь раствора. В случае $A < 1$, когда переход p_{H}^s в щелочную область невозможен, нужно было ожидать исчезновения скачка тока. Однако в некотором узком интервале значений p_{H}^0 скачок силы тока и петля гистерезиса сохраняются, хотя реакция приэлектродного слоя после скачка силы тока, судя по форме поляризационной кривой, остается кислой (рис. 1, кривые III и IV), и только при еще более сильном подкислении исход-

тока электрохимический процесс в значительной мере, а при $[\text{H}^+] \geq 4,4 \cdot 10^{-3}$ практически целиком заключается в реакции выделения водорода. На верхней ветви при $[\text{H}^+] < 4,4 \cdot 10^{-3}$ выделение водорода прекращается, так как величина p_{H}^s переходит в щелочную область (а значение потенциала недостаточно отрицательно для выделения H_2 из воды). В соответствии с этим предельный ток зависит лишь от концентрации ионов NO_3^- , но не от величины p_{H}^0 . Однако при $[\text{H}^+] \geq 4,4 \cdot 10^{-3}$ картина меняется. В этом случае сила тока при потенциалах, лежащих отрицательнее потенциала скачкообразного подъема, превышает предельный ток восстановления иона NO_3^- в аммиак, что указывает на одновременное протекание другого

ного раствора скачок силы тока на кривой ток — напряжение исчезает, переходя сначала в крутой подъем (кривые *V* и *VI*), а затем совершенно сглаживаясь (кривые *VII* и *VIII*). Объяснение скачкам силы тока в случае $A < 1$ может быть, повидимому, дано при учете роли возникающего при восстановлении NO_3^- гидроксилamina в переносе протонов H^+ к поверхности электрода. Действительно, при восстановлении NO_3^- в гидроксилamin возможны два случая в зависимости от величины p_{H}^s (переход NH_3O в NH_3 мы при этом не учитываем):

1. $p_{\text{H}}^s < 5,85$. Так как при $p_{\text{H}} = 5,85$, как следует из результатов потенциометрического титрования NH_3O на фоне La^{3+} , величина $\gamma = [\text{NH}_4\text{O}^+]:[\text{NH}_3\text{O}]$ равна 1, то в результате восстановления в первой стадии образуются в основном ионы NH_4O^+ согласно уравнению



Если обозначить через R_{H^+} предельное количество ионов H^+ , которые могут диффундировать в этих условиях к поверхности электрода из объема раствора, то максимальная величина тока восстановления NO_3^- в гидроксилamin $i_{\text{в}}$, очевидно, равна $\frac{6}{8}R_{\text{H}^+}F$.

2. $p_{\text{H}}^s > 5,85$. При $p_{\text{H}}^s > 5,85$ у поверхности электрода образуются в основном уже не ионы NH_4O^+ , а молекулы NH_3O с тратой 7H^+ на бе. На первый взгляд обстоятельство это не изменяет баланса процесса по ионам H^+ , так как образующиеся частицы NH_3O , диффундируя в объем раствора, в конечном счете все равно превращаются в ионы NH_4O^+ . Однако первичное образование нейтральных молекул NH_3O — акцепторов протонов — меняет условия диффузии ионов H^+ к поверхности электрода. Действительно, диффузионный слой в этом случае можно разбить на две части, граница между которыми определяется условием $p_{\text{H}} = 5,85$. Гидроксилamin в части, более отдаленной от поверхности электрода, находится в основном в виде ионов NH_4O^+ ; приближенно концентрацию NH_3O в этой части раствора можно считать исчезающе малой. В части, более близкой к поверхности электрода, γ уменьшается по мере приближения к электроду; частицы NH_3O движутся от электрода к указанной границе раздела, а ионы NH_4O^+ — в обратном направлении. Концентрацией свободных ионов водорода в этом объеме можно пренебречь. Таким образом, перенос протонов совершается в этой части диффузионного слоя при помощи ионов NH_4O^+ , а молекулы NH_3O играют такую же роль, как ионы OH^- в случае подщелоченного околоэлектродного слоя, сокращая путь, который должны пройти ионы водорода. Расчет, который можно приближенно привести для случая стационарной диффузии, показывает, что это сокращение составляет $\frac{1}{8}$ пути*. Найденное ранее значение величины $i_{\text{в}}$ нужно поэтому помножить на $\frac{8}{7}$, так что $i_{\text{в}} = \frac{6}{7}R_{\text{H}^+}F$. Зависимость $i_{\text{в}}$ от величины p_{H}^s выражается, следовательно, кривой, подобной кривой, изображенной на рис. 2, которая, достигнув предела, определяемого уравнением $i_{\text{в}} = \frac{6}{8}R_{\text{H}^+}F$, вновь начинает подыматься, когда

* Действительно, примем приближенно, что коэффициенты диффузии NH_3O и NH_4O^+ равны ($=D_{\text{B}}$). Обозначим толщину диффузионного слоя через l , поверхность электрода через S ; расстояние от поверхности электрода до некоторой точки в диффузионном слое через x ; значение x , соответствующее $p_{\text{H}} = 5,85$, через l_1 ;

суммарную концентрацию гидроксилamina через $(C_{\text{B}})_x$. Тогда $(C_{\text{B}})_x = \frac{1}{6D_{\text{B}}S} \frac{i_{\text{в}}(l-x)}{F}$,

$$(C_{\text{B}})_{l_1} = \frac{1}{6D_{\text{B}}S} \frac{i_{\text{в}}(l-l_1)}{F}; \text{ при } x = l_1 \text{ в рассматриваемом приближении } [\text{NH}_4\text{O}^+] \sim C_{\text{B}}$$

и, следовательно, поток NH_4O^+ к единице поверхности электрода равен $\frac{1}{6D_{\text{B}}S} \times \frac{i_{\text{в}}(l-l_1)}{F} \times \frac{D_{\text{B}}S}{l_1} = \frac{1}{6} \frac{i_{\text{в}}(l-l_1)}{Fl_1}$. С другой стороны, поток ионов H^+ из объе-

p_{H}^s проходит через значение 5,85, приближаясь к величине $\frac{6}{7} R_{\text{H}^+} F$. Как было показано (2), при такой форме кривой зависимости i от p_{H}^s и автокаталитическом течении реакции должны наблюдаться скачкообразные изменения плотности тока и петля гистерезиса.

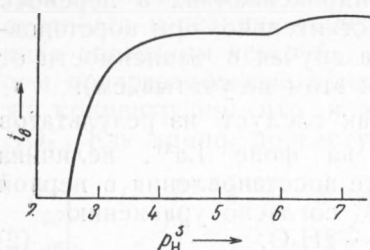


Рис. 2. Зависимость переноса ионов H^+ к поверхности электрода от p_{H}^s при $p_{\text{H}}^0 = 2,5$

вследствие возрастания p_{H}^s , отношение $i_{\text{H}_2}/i_{\text{в}}$ падает, а величина $i_{\text{в}}$ возрастает, приближаясь к предельному току по NO_3^- . Обозначим через R'_{H^+} часть потока ионов H^+ к поверхности электрода из объема раствора, которая тратится на выделение водорода, и через R''_{H^+} — часть, которая тратится при восстановлении NO_3^- . Тогда $i_{\text{H}_2} = R'_{\text{H}^+} F$ и $i_{\text{в}} = \beta R''_{\text{H}^+} F$, где β равно $\frac{6}{7}$ или $\frac{6}{8}$ при образовании гидроксилamina и, согласно (1), $\frac{8}{10}$ при образовании NH_3 ; во всех случаях $\beta < 1$.

До появления щелочной реакции в околоэлектродном слое сумма $R'_{\text{H}^+} + R''_{\text{H}^+}$ не может превысить предельного значения R_{H^+} определяемого исходной концентрацией ионов H^+ в растворе, которое практически уже достигается при потенциалах, соответствующих максимуму поляризационной кривой. При этих и более отрицательных потенциалах можно, следовательно, положить $R'_{\text{H}^+} + R''_{\text{H}^+} = R_{\text{H}^+}$, откуда для суммарного тока, как легко убедиться, получается выражение

$$i = i_{\text{H}_2} + i_{\text{в}} = R_{\text{H}^+} F - \frac{1-\beta}{\beta} i_{\text{в}}. \quad (3)$$

Согласно (3), при возрастании $i_{\text{в}}$ величина i должна уменьшаться*, чем и объясняется появление спада тока на поляризационной кривой после максимума. Необходимо, однако, отметить, что, как следует из опытов, проведенных с добавкой желатины, которые будут изложены в другом месте, эта часть поляризационной кривой восстановления NO_3^- в кислых растворах несколько искажена тангенциальными движениями поверхности ртути. Подъем силы тока при дальнейшем увеличении катодной поляризации связан с разрядом ионов лантана.

Поступило
16 VI 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Н. Фрумкин, С. И. Жданов, ДАН, 92, 629 (1953). ² А. Н. Фрумкин, С. И. Жданов, ДАН, 96, 805 (1954). ³ W. Kemula, Z. Grabowski, C. R. Soc. Sc. et Let. Varsovie, Cl. III, 78 (1951); Z. Grabowski, Roczniki Chem., 27, 285 (1953).

ма раствора к границе раздела, расположенной при $x = l_1$, равен $\frac{8}{6} \frac{i_{\text{в}}}{F}$, поток NH_4O^+

в обратном направлении $\frac{1}{6} \frac{i_{\text{в}}}{F}$, и суммарный поток протонов к этой границе раздела

$$\frac{7}{6} \frac{i_{\text{в}}}{F}. \text{ Следовательно, } \frac{7}{6} \frac{i_{\text{в}}}{F} = \frac{1}{6} \frac{i_{\text{в}}(l-l_1)}{F l_1} \text{ и } \frac{l_1}{l} = \frac{1}{8}.$$

* Если одновременно не происходит резкое возрастание β , как это имеет место при $p_{\text{H}}^s = 5,85$ (см. выше).