

К ТЕОРИИ РАЗЛОЖЕНИЯ АМАЛЬГАМ РАСТВОРАМИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

О. Л. Канцан и З. А. Иофа

Реакции разложения амальгам щелочных и щелочноземельных металлов водными растворами электролитов представляет собой типичный электрохимический процесс, протекающий на границе металлической и водной фазы. Это впервые было показано А. П. Фрумкинским [1] в работе, посвященной объяснению найденной Бренстедом и Кэйнсом [2] прямолинейной зависимости между скоростью разложения разбавленной амальгамы натрия кислотными буферными растворами и квадратным корнем из концентрации натрия в амальгаме:

$$-\frac{d[\text{Na}]}{dt} = k[\text{Na}]^{1/2}. \quad (1)$$

Такая зависимость скорости реакции от квадратного корня из концентрации металла в амальгаме для химических реакций является необычной*, и для ее объяснения в рамках формальной кинетики требуются дополнительные гипотезы, в то время как электрохимический подход к процессу разложения амальгам дает возможность просто и естественно объяснить все закономерности, которые найдены при изучении кинетики разложения амальгам.

Однако этот электрохимический подход до сих пор в литературе не был использован с достаточной полнотой. Ряд исследователей подходили к реакции разложения амальгам с точки зрения формальной кинетики [3], другие привлекали представление о кислотно-основных функциях системы [2], третьи связывали скорость разложения амальгам с величиной радиуса иона щелочного металла, растворенного в ртути [4].

С точки зрения рассматриваемой здесь электрохимической теории процесс разложения амальгам представляется состоящим из двух сопряженных между собой электрохимических реакций, связанных общим потенциалом амальгамы в данном электролите, в остальном же протекающих независимо друг от друга.

Первая реакция состоит в ионизации металла, растворенного в ртути, и разряде его ионов:



вторая — в разряде ионов водорода в кислых растворах по уравнению:



или в щелочных растворах — в выделении водорода из молекул воды:



Разряд и ионизация металла амальгамы представляют собой обратимую реакцию, способную протекать в обоих направлениях с очень большой скоростью, значительно большей, чем скорость сопряженной с ней реакции (3) или (4). Поэтому можно считать, что система из амальгамы и раствора все время находится в равновесии, и одновременное протекание реакции выделения водорода практически не оказывает влияния на это равновесие. Отсюда потенциал разложения амальгамы

* Интеграл уравнения (1) $t = 2/k(V[\text{Na}]_0 - V[\text{Na}])$ показывает, что эта реакция, в отличие от обычных, резко заканчивается в определенный отрезок времени, зависящий от начальной концентрации металла в амальгаме и от константы скорости данной реакции.

в каждый момент времени должен быть очень близок к равновесному потенциалу, определяемому уравнением:

$$\varphi = \varphi_{\text{ам}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{Me}^{+n}} f_{\text{Me}^{+n}}}{c_{\text{Me}} f_{\text{Me}}}, \quad (5)$$

где $c_{\text{Me}^{+n}}$, c_{Me} — концентрации ионов металла в растворе и металла в амальгаме, $f_{\text{Me}^{+n}}$ и f_{Me} — их коэффициенты активности, $\varphi_{\text{ам}}^{\circ}$ — нормальный потенциал амальгамного электрода.

Мы предполагаем, что для разбавленных амальгам перенапряжение водорода и зависимость скорости выделения водорода от потенциала электрода не отличаются от таковых для чистой ртути; следовательно, для расчета скорости разложения амальгам водными растворами электролитов надо знать законы выделения водорода на ртутном катоде. Электрохимическая реакция выделения водорода (3) и (4) на ртути связана, как известно, с большим перенапряжением, и поэтому она протекает с замедленной скоростью, определяя таким образом скорость всего процесса разложения амальгам.

Согласно теории А. Н. Фрумкина [6] скорость выделения водорода, определяемая плотностью тока i , зависит от поверхностной концентрации частиц, из которых выделяется водород, и от потенциала электрода.

Зависимость потенциала электрода φ от плотности тока i и состава раствора выражается следующим образом: для кислых растворов:

$$\varphi = A_{\text{кисл}} - \psi_1 + \frac{2RT}{F} \ln c_{\text{H}_3\text{O}^+} - \frac{2RT}{F} \ln i \quad (6)$$

(где $A_{\text{кисл}}$ — постоянная, ψ_1 — потенциал на расстоянии одного ионного радиуса от поверхности электрода, $c_{\text{H}_3\text{O}^+}$ — концентрации ионов водорода) и для щелочных

$$\varphi = A_{\text{щел}} + \psi_1 - \frac{2RT}{F} \ln i, \quad (7)$$

где $A_{\text{щел}}$ — постоянная.

Если $\psi_1 \gg \frac{RT}{nF}$, то можно показать [6], что изменение его величины с изменением концентрации электролита подчиняется уравнению:

$$\psi_1 = \psi_1^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln c, \quad (8)$$

где ψ_1° — потенциал диффузной части двойного слоя при экстраполировании концентрации электролита до единицы, c — общая концентрация электролита, которая может быть заменена концентрацией катионов. Справедливость этого выражения для кислых растворов была показана в опытах с одновалентными катионами в работе В. С. Багоцкого и И. Е. Яблоковой [7].

Тогда уравнения (6) и (7) для разбавленных растворов чистых кислот и щелочей принимают следующий вид:

$$\varphi = A'_{\text{кисл}} + \frac{RT}{F} \ln c_{\text{H}_3\text{O}^+} - \frac{2RT}{F} \ln i, \quad (9)$$

$$\varphi = A'_{\text{щел}} + \frac{RT}{nF} \ln c_{\text{Me}^{+n}} - \frac{2RT}{F} \ln i, \quad (10)$$

где $A'_{\text{кисл}} = A_{\text{кисл}} - \psi_1^{\circ}$ и $A'_{\text{щел}} = A_{\text{щел}} + \psi_1^{\circ}$.

Уравнение для перенапряжения водорода в разбавленных растворах чистых кислот при учете уравнения (9) имеет следующий вид:

$$\eta = -A'_{\text{кисл}} + \frac{2RT}{F} \ln i. \quad (11)$$

Для перенапряжения в разбавленных растворах щелочи из уравнения (10) получается следующая зависимость:

$$\eta = \varphi_{\text{II}}^{\circ} - A'_{\text{щел}} - \frac{2RT}{F} \ln c_{\text{OH}^-} + \frac{2RT}{F} \ln i, \quad (12)$$

где $\varphi_{\text{II}}^{\circ}$ — потенциал водородного электрода в 1*N* щелочи.

В присутствии нейтральных солей в значительной концентрации в растворе кислоты или щелочи потенциал диффузионной части двойного слоя принимает постоянное при данной общей концентрации электролита значение. Тогда ψ_1 — потенциал в уравнениях (6) и (7) можно включить в константу и написать их в следующем виде:

$$\varphi = A''_{\text{кисл}} + \frac{2RT}{F} \ln c_{\text{H}_3\text{O}^+} - \frac{2RT}{F} \ln i, \quad (13)$$

$$\varphi = A''_{\text{щел}} - \frac{2RT}{F} \ln i, \quad (14)$$

где $A''_{\text{кисл}} = A_{\text{кисл}} - \psi_1$, $A''_{\text{щел}} = A_{\text{щел}} + \psi_1$.

Справедливость и приложимость уравнений (11) и (13) для ртутного электрода в кислых растворах была показана в ряде работ А. П. Фрумкина и его сотрудников [8]. В щелочных растворах уравнения (12) и (14) проверены П. Д. Луковцевым, С. Д. Левинной и А. П. Фрумкиным [9] для никелевого электрода и З. А. Иофа и З. Б. Печковской [10] для ртутного электрода методом измерения скорости разложения амальгамы натрия разбавленными растворами щелочи.

При разложении амальгам щелочных и щелочноземельных металлов происходит образование гидроокиси соответствующего металла и уменьшение концентрации амальгамы. В связи с этим согласно уравнению (5) непрерывно меняется и потенциал амальгамы, и соответственно изменению потенциала, а также состава раствора, непрерывно меняется и скорость выделения водорода, подчиняясь приведенным выше уравнениям. Отсюда следует, что как абсолютная скорость разложения амальгамы, так и характер изменения этой скорости со временем должны зависеть от природы и состава электролита, в котором эта амальгама разлагается.

РАЗЛОЖЕНИЕ АМАЛЬГАМ ЩЕЛОЧНЫМИ РАСТВОРАМИ

Разложение амальгам разбавленными растворами щелочи и растворами, содержащими избыток ионов металла, образующего амальгаму

Для вывода уравнения кинетики этого процесса надо приравнять выражение (5) для потенциала амальгамы и выражение (10) для зависимости потенциала выделения водорода в разбавленных растворах щелочи от плотности тока:

$$\varphi_{\text{ам}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln c_{\text{Me}^{+n}} / f_{\text{Me}^{+n}} - \frac{RT}{nF} \ln c_{\text{Me}} / f_{\text{Me}} = A'_{\text{щел}} + \frac{RT}{nF} \ln c_{\text{Me}^{+n}} - \frac{2RT}{F} \ln i.$$

Решим это уравнение относительно плотности тока, принимая $f_{\text{Me}^{+n}} = 1$, и одновременно сгруппируем все постоянные величины:

$$i = \exp \left[\frac{F}{2RT} (A'_{\text{щел}} - \varphi_{\text{ам}}^{\circ}) \right] c_{\text{Me}}^{\frac{1}{2n}} / f_{\text{Me}}^{\frac{1}{2n}}. \quad (15)$$

Скорость разложения амальгамы, отнесенная к единице площади, равна

$$\frac{i}{nF} = - \frac{dc_{\text{Me}}}{dt} = \frac{k'}{V_{\text{ам}}} (c_{\text{Me}} / f_{\text{Me}})^{\frac{1}{2n}}, \quad (16)$$

где

$$k' = \frac{1}{nF} \exp \left[\frac{F}{2RT} (A'_{\text{цел}} - \varphi_{\text{ам}}^{\circ}) \right], \quad (17)$$

$V_{\text{ам}}$ — объем амальгамы (ток рассчитывается по количеству разложившейся амальгамы). Если коэффициент активности металла в амальгаме в измеряемом интервале времени остается постоянным, то уравнение (16) легко интегрируется, и решение его имеет следующий вид:

$$k't = \frac{2n}{2n-1} \cdot \frac{1}{f_{\text{Me}}^{2n}} \left(\frac{c_{\text{нач}}^{2n-1}}{c_t^{2n-1}} - c_t^{2n-1} \right), \quad (18)$$

и для амальгамы одновалентного металла

$$k't = \frac{2V_{\text{ам}}}{f_{\text{Me}}^{1/2}} (c_{\text{нач}}^{1/2} - c_t^{1/2}). \quad (19)$$

Это последнее уравнение было проверено в работе З. А. Иофа и З. Б. Печковской [10] при изучении реакции разложения амальгамы натрия чистой водой. Данные авторов показали справедливость предпосылок, лежащих в основе вывода этого уравнения и, в частности, предположения о влиянии изменения потенциала диффузной части двойного слоя ψ_1 на пореонапряжение водорода в разбавленных растворах щелочи*.

Из уравнения (17) следует, что константа скорости разложения амальгам может быть вычислена из легко доступных измерению величин: $\varphi_{\text{ам}}^{\circ}$ — нормального потенциала амальгамного электрода и $A'_{\text{цел}}$ — значения потенциала выделения водорода на ртутном катоде при $i = 1 \text{ A/cm}^2$ и концентрации щелочи, равной $1N$. Так как это последнее значение не зависит от природы металла в разбавленной амальгаме, то изменение константы скорости k находится в зависимости только от нормального потенциала амальгамы: чем более отрицателен этот потенциал, тем больше константа скорости разложения амальгамы.

Выражения для зависимости скорости разложения амальгамы от изменения ее концентрации имеют такой же вид в случае разложения амальгамы растворами, содержащими избыток щелочи или соли металла амальгамы. Однако, ввиду того что при избытке электролита $\psi_1 = \text{const}$, константа скорости k'' принимает значение:

$$k'' = \frac{1}{nF} \exp \left[\frac{F}{2RT} (A''_{\text{цел}} - \varphi_{\text{ам}}^{\circ}) \right] - \frac{1}{c_{\text{Me}}^{1+n}}, \quad (20)$$

из которого видно, что она зависит, кроме того, от концентрации электролита: чем больше эта концентрация, тем меньше константа скорости.

При разложении достаточно концентрированных амальгам щелочных металлов концентрированными растворами щелочи того же металла

* В недавно опубликованной работе Трумплера и Гута [13] высказывается необоснованное сомнение в необходимости учета ψ_1 -потенциала и в приложимости уравнений (3) и (4). Авторы работали с концентрированными буферными растворами, для которых нельзя ожидать влияния ψ_1 -потенциала, так как он в течение всего опыта разложения амальгам такими растворами остается постоянной величиной. Приложимость этих уравнений и влияние ψ_1 -потенциала убедительно доказаны в наших работах [10] и [14].

Расходится с фактами утверждение Трумплера и Гута о том, что до сих пор не удавалось рассчитать скорость разложения амальгам. Этот расчет на основе излагаемой здесь теории был подробно проведен в цитируемой ими работе З. А. Иофа и З. Б. Печковской [10], а также в работе З. А. Иофа и О. П. Канцан [14].

потенциал амальгамы в течение некоторого отрезка времени остается постоянным. Соответственно этому, согласно уравнению (3), постоянной остается за этот отрезок времени скорость реакции разложения:

$$\frac{dc_{Me}}{dt} = \text{const.} \quad (21)$$

Зависимость такого вида действительно наблюдалась в опытах Френкеля и Хейнца [14].

Разложение амальгам растворами, содержащими избыток соли, не оказывающей влияния на потенциал амальгамы

При разложении амальгам растворами, содержащими избыток соли, не оказывающей влияния на потенциал амальгамы, ϕ_1 -потенциал имеет постоянное значение. Однако потенциал амальгамы изменяется не только вследствие изменения концентрации амальгам, но также и вследствие изменения концентрации ионов металла амальгамы в растворе.

Сопоставление уравнений (5) и (3) дает в этом случае для плотности тока следующее выражение:

$$i = \exp \left[\frac{F}{2RT} (A'_{\text{цел}} - \phi_{\text{ам}}^{\circ}) \right] \left(\frac{f_{Me}}{f_{Me+n}} \right)^{\frac{1}{2n}} \left(\frac{c_{Me}}{c_{Me+n}} \right)^{\frac{1}{2n}}, \quad (22)$$

где

$$c_{Me+n} = \frac{(c_{\text{нач}} - c_t) V_{\text{ам}}}{V_{\text{р-р}}},$$

и для скорости

$$-\frac{dc_{Me}}{dt} = \frac{k''}{V_{\text{ам}}} \left(\frac{f_{Me}}{f_{Me+n}} \right)^{\frac{1}{2n}} \left(\frac{V_{\text{р-р}}}{V_{\text{ам}}} \right)^{\frac{1}{2n}} \left(\frac{c_t}{c_{\text{нач}} - c_t} \right)^{\frac{1}{2n}}. \quad (23)$$

Здесь $V_{\text{р-р}}$ — объем раствора, $c_{\text{нач}}$, c_t — начальная концентрация амальгамы и концентрация ее в момент времени t .

$$\text{Или} \quad - \left(\frac{c_{\text{нач}} - c_t}{c_t} \right) dc_{Me} = k''' dt, \quad (24)$$

где

$$k''' = \frac{k'' V_{\text{р-р}}^{\frac{1}{2n}}}{V_{\text{ам}}^{\frac{2n-1}{2n}}}.$$

При $n = 1$ решение уравнения (24) имеет следующий вид:

$$k''' t = \frac{c_{\text{нач}}}{2} \arccos \frac{2c_t - c_{\text{нач}}}{c_{\text{нач}}} - \sqrt{c_t (c_{\text{нач}} - c_t)}. \quad (25)$$

РАЗЛОЖЕНИЕ АМАЛЬГАМ КИСЛЫМИ РАСТВОРАМИ

При рассмотрении процесса разложения амальгам щелочных и щелочно-земельных металлов кислыми растворами приходится учесть два осложняющих этот процесс обстоятельства. Первое состоит в том, что в кислом растворе при одинаковом потенциале скорость выделения водорода на

ртутном катоде на несколько порядков выше, чем в растворе щелочной той же концентрации. Поэтому скорость разложения амальгам щелочных металлов растворами с малым значением pH так велика, что перемешивание не может возместить убыль продуктов реакции на границе амальгамы и раствора, и скорость реакции определяется скоростью диффузии металла в амальгаме и ионов в растворе к поверхности раздела. Второе осложняющее обстоятельство в опытах разложения амальгам кислотными растворами состоит в том, что по мере растворения амальгамы кислотность раствора падает при одновременном образовании соли, и, для того чтобы кислотный раствор не перешел в щелочной, необходимо иметь раствор с достаточным количеством кислоты.

Так как при указании образования соли общая концентрация электролита не изменяется, то во всех случаях ϕ_1 -потенциал остается постоянным.

Приведенные ниже рассуждения относятся к случаю разложения амальгам с таким значением потенциала, что определяющей скоростью разложения является реакция разряда водорода, а не диффузионный процесс.

Разложение амальгам чистыми разбавленными растворами кислоты

Для вывода уравнения кинетики в этом, как и в выше рассмотренных случаях, следует сопоставить уравнение (5) для потенциала амальгамного электрода и уравнение (6) для скорости выделения водорода при данном потенциале в кислом растворе:

$$\begin{aligned}\phi_{ам} + \frac{RT}{nF} \ln c_{Me^{+n}} f_{Me^{+n}} - \frac{RT}{nF} \ln c_{Me} f_{Me} = \\ = A''_{кисл} + \frac{2RT}{F} \ln c_{H_2O^+} - \frac{2RT}{F} \ln i.\end{aligned}$$

Отсюда

$$-\frac{dc_{Me}}{dt} = \frac{K'}{V_{ам}} \left(\frac{c_{Me} f_{Me}}{c_{Me^{+n}} f_{Me^{+n}}} \right)^{\frac{1}{2n}} c_{H_2O^+} \quad (26)$$

где

$$K' = \frac{1}{nF} \exp \left[\frac{F}{2RT} (A''_{кисл} - \phi_{ам}^{\circ}) \right]. \quad (27)$$

Для одновалентного щелочного металла обозначим начальную концентрацию амальгамы через a , концентрацию в момент времени t через x , а начальную концентрацию кислоты через b , тогда концентрация ионов металла будет $(a - x)$, концентрация кислоты будет $(b - a + x)$, и уравнение (26) примет вид (если коэффициенты активности принять равными единице):

$$-\frac{dx}{dt} = \frac{K'}{V_{ам}} \frac{V_x (b - a + x)}{V_{a-x}}. \quad (28)$$

Если при полном разложении амальгамы раствор становится нейтральным, то уравнение (28) принимает более простой и удобный для интегрирования вид:

$$-\frac{dx}{dt} = \frac{K'}{V_{ам}} \frac{x^{1/2}}{V_{a-x}}. \quad (29)$$

Разложение разбавленных амальгам кислыми буферными растворами; содержащими в избытке соль металла амальгамы

В этой реакции, которая упомянута в начале настоящего сообщения, можно считать постоянным как рН раствора, так и содержание в нем ионов металла. Тогда дифференциальное уравнение вместо (26) примет вид:

$$-\frac{dc_{\text{Me}}}{dt} = K'' (c_{\text{Me}} f_{\text{Me}})^{\frac{1}{2n}}, \quad (30)$$

где

$$K'' = \frac{K'}{V_{\text{ам}}} c_{\text{H}_2\text{O}^+} (c_{\text{Me}+n} f_{\text{Me}+n})^{\frac{1}{2n}}.$$

Интеграл этого уравнения (при $f_{\text{Me}} = 1$) имеет вид [ср. с (18)]:

$$K''t = \frac{2n}{2n-1} \left(\frac{c_{\text{нач}}^{\frac{2n-1}{2n}}}{c_t^{\frac{2n-1}{2n}}} - c_t^{\frac{2n-1}{2n}} \right), \quad (31)$$

и для одновалентного металла:

$$K''t = 2 (V c_{\text{нач}} - V c_t). \quad (32)$$

Разложение разбавленных амальгам слабокислыми растворами, содержащими избыток соли металла амальгамы

В этом случае, как и в предыдущем, ϕ_1 -потенциал, а также концентрация ионов металла остаются постоянными, однако концентрация ионов водорода по мере растворения амальгамы уменьшается. Дифференциальное уравнение кинетики в этом случае:

$$-\frac{dc_{\text{Me}}}{dt} = K''' c_{\text{H}_2\text{O}^+} (c_{\text{Me}} f_{\text{Me}})^{\frac{1}{2n}}, \quad (33)$$

где

$$K''' = \frac{K'}{V_{\text{ам}}} \cdot \frac{1}{(c_{\text{Me}+n} f_{\text{Me}+n})^{\frac{1}{2n}}}.$$

Для амальгамы одновалентного металла, принимая, что коэффициент активности этого металла не зависит от концентрации, получим уравнение:

$$-\frac{dx}{dt} = K''' x^{1/2} (b - a + x), \quad (34)$$

и при $b = a$

$$-\frac{dx}{dt} = K''' x^{1/2}, \quad (36)$$

интеграл которого

$$K'''t = 2 \left(\frac{1}{V a} - \frac{1}{V x} \right). \quad (36)$$

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ИОНОВ НА РЕАКЦИЮ РАЗЛОЖЕНИЯ АМАЛЬГАМ

До сих пор мы рассматривали процесс разложения амальгам чистыми растворами электролитов. В присутствии ионов, способных специфически адсорбироваться на ртутной поверхности, ϕ_1 -потенциал представляет

собой адсорбционный потенциал, и знак его отвечает знаку заряда адсорбированного иона.

Адсорбция ионов не оказывает влияния на равновесный потенциал амальгамы, однако влияет на скорость выделения водорода, причем для кислых растворов [6], как это доказано опытами [12], при адсорбции положительных ионов, например тетраалкиламмониевой соли, скорость выделения водорода уменьшается. Соответственно этому в присутствии положительных ионов скорость разложения амальгам в кислых растворах должна также уменьшаться.

Противоположный результат должен получаться при добавлении поверхностно-активных ионов в щелочной раствор. Из теории [6] следует ожидать, что при добавлении поверхностно-активных положительных ионов в щелочной раствор скорость разложения амальгам будет возрастать.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
23. XI. 1950

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Фрумкин, Z. phys. Chem., 160, 116, 1932.
2. Brönsted a. Kane, Journ. Amer. Soc., Chem., 53, 3624, 1931.
3. F. A. Fletcher a. M. Kilpatrick, Journ. Phys. Chem., 42, 113, 1938.
4. С. И. Скляренко и Б. И. Сахаров, Журн. физ. химии, 21, 97, 1947.
5. А. Н. Фрумкин, Z. phys. Chem., A164, 121, 1933.
6. А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 24, 244, 1950.
7. В. С. Багоцкий и И. Е. Яблокова, Журн. физ. химии, 23, 413, 1949.
8. В. С. Багоцкий, ДАН СССР, 58, 1387, 1947.
9. П. Д. Луковцев, С. Д. Левина и А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 18, 916, 1939.
10. З. А. Иофа и З. Б. Печковская, ДАН СССР, 59, 265, 1948.
11. W. Fraenkel u. H. Heinz, Z. anorg. Chem., 133, 153, 1924.
12. З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Е. М. Кучинский, Ф. Чистяков, Журн. физ. химии, 13, 1105, 1939.
13. G. Trumpler u. K. Gut, Helv. Chimica Acta 33, VI, 1922, 1950.
14. З. А. Иофа и О. Л. Канцан, Труды Второй Всесоюзной конференции по теоретической и прикладной электрохимии, Издат. АН УССР, 1949, стр. 124