

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик А. Н. ФРУМКИН и С. И. ЖДАНОВ

**К ВОПРОСУ О ВОССТАНОВЛЕНИИ ИОНА НИТРАТА
НА КАПЕЛЬНОМ РТУТНОМ КАТОДЕ**

При восстановлении нитрат-иона на капельном ртутном катоде в присутствии лантана и церия обнаруживаются две аномалии: резкое возрастание, «скачок», силы тока при определенном потенциале и гистерезис, т. е. несовпадение потенциала возрастания силы тока с потенциалом спада ее при обратном снятии поляризационной кривой (¹⁻³). Недавно было показано (⁴), что бромат- и иодат-ионы ведут себя аналогично иону нитрата. Это интересное явление не получило до сих пор правильного объяснения. Следует подчеркнуть, что среди исследователей отсутствует также единство мнения о механизме восстановления нитрат-иона. Так, разные исследователи указывали на разные конечные продукты реакции (аммиак (^{1, 2}), гидроксилламин (³), аммиак и гидроксилламин (⁵)), а Л. Мейтес утверждал, что волна, приписываемая восстановлению нитрат-иона, в действительности отвечает каталитическому восстановлению воды или ионов водорода (⁶).

Способность нитрат-иона восстанавливаться на капельном ртутном катоде чешская школа электрохимиков (^{2, 4}) объясняет тем, что нитрат-ионы в присутствии поливалентных катионов приобретают способность перемещаться к катоду благодаря образованию «ионных пар», заряженных в целом положительно, либо благодаря образованию диполей в поле многовалентных катионов. При этом существенное значение приписывается неоднородности поля у поверхности капельного электрода. Трехвалентные катионы перезаряжают поверхность ртути, что по Мажеку (⁴) усложняет картину следующим образом. Диполи или комплексы могут приблизиться к катоду только на расстояние, на котором меняется знак ζ -потенциала. Некоторая часть нитрат-ионов, обладающих избыточным запасом энергии, проникает к катоду, восстанавливается, разрушаясь предварительно на N^{5+} и $3O^{2-}$, а образующиеся при реакции гидроксил-ионы осаждают лантан и устраняют тем самым препятствие для проникновения к катоду нитрат-ионов. При этом процесс восстановления должен быстро нарастать, чем и объясняется скачок тока. В присутствии поливалентных катионов действительно происходит перезарядка поверхности ртути, как это было показано измерениями емкости А. Н. Фрумкина и М. А. Ворсиной (⁷); не вызывает сомнений и возможность образования ионных пар между поливалентными катионами и анионами. Однако, в остальном изложенный механизм восстановления нитрат-иона неприемлем, так как он основывается на неправильных представлениях о движении ионов к электроду и противоречит ряду опытных данных. Вопрос о механизме разряда анионов был разобран с точки зрения теории замедленного разряда в работах А. Н. Фрумкина и соавторов (⁷), показавших, что теория эта позволяет без труда объяснить каталитическое действие поливалентных катионов снижением отрицательного значения ψ_1 -потенциала (т. е. потенциала на расстоянии одного ион-

ного радиуса от поверхности металла) или переходом от отрицательных значений к положительным.

Наши экспериментальные исследования подтвердили, что нитрат-ион восстанавливается в присутствии избытка постороннего электролита тем легче, чем выше валентность катиона (рис. 1). Скачок тока и гистерезис наблюдаются в присутствии La^{3+} и не наблюдаются в присутствии одно- и двухвалентных катионов $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ и Ca^{2+} . Ширина петли гистерезиса по оси потенциалов составляет для раствора $0,1 \text{ M } \text{LaCl}_3 + 10^{-3} \text{ N } \text{KNO}_3$ примерно 100 мВ (рис. 1). Если при потенциале катода, при котором скачок тока уже наступил, раствор интенсивно перемешать (например, струей водорода), то сила тока падает до первоначальной малой величины. Последний результат показывает, что скачок тока и гистерезис вызываются накоплением

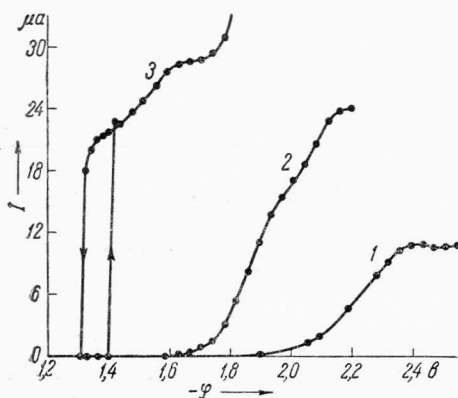


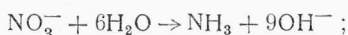
Рис. 1. Зависимость положения и формы волны нитрат-иона от валентности катиона постороннего электролита: 1 — $0,5 \text{ M } (\text{CH}_3)_4\text{NBr} + 10^{-3} \text{ M } (\text{CH}_3)_4\text{NNO}_3$; 2 — $0,1 \text{ M } \text{CaCl}_2 + 10^{-3} \text{ M } (\text{CH}_3)_4\text{NNO}_3$; 3 — $0,1 \text{ M } \text{LaCl}_3 + 10^{-3} \text{ M } (\text{CH}_3)_4\text{NNO}_3$. Кривые 1 и 2 испытаны на остаточный ток фона. На кривой 3 видна петля гистерезиса

в прикатодном пространстве продуктов реакции, ускоряющих ее. Аналогичные предположения уже высказывались в литературе (^{3, 4}).

Природа этого продукта реакции становится ясной из поведения волны нитрат-иона при под-

кислении и подщелачивании. И в том и в другом случае волна нитрат-иона приближается к обычной экспоненциальной форме, но подкисление смещает волну к более отрицательным потенциалам и, следовательно, замедляет реакцию, тогда как подщелачивание смещает волну в обратную сторону, т. е. ускоряет реакцию (рис. 2) *. Отсюда следует, что реакция восстановления нитрат-иона на капельном ртутном катоде автокаталитическая и ускоряется продуктом реакции — ионами гидроксила. Очевидно, упомянутые выше выводы Л. Мейтеса ошибочны и происходят от того, что он применял кислые растворы, в которых волна нитрат-иона сливалась с волной ионов водорода и маскировалась последней. В случае проведения реакции на фоне Ca^{2+} pH раствора не влияет на скорость восстановления NO_3^- .

Предельные токи волн восстановления нитрат-иона пропорциональны $\sqrt{p}$, где p — давление столба ртути, что указывает на их диффузионную природу. Как будет показано в другой статье, при потенциалах соответствующих скачку тока, NO_3^- восстанавливается до гидроксиламина, т. е. с тратой 6 электронов. В нейтральных и особенно в кислых растворах при этих же потенциалах происходит уже восстановление и гидроксиламина (см. рис 2), соответствующее присоединению еще 2 электронов и переходу в аммиак. При переходе NO_3^- в NH_3 возникают 9 ионов OH^- по реакции



если исходный раствор кислый, то для нейтрализации образующихся ионов OH^- тратится 9 ионов H^+ . Значение этого коэффициента было проверено на опыте следующим образом. При систематическом наблюде-

* Прибавление значительного избытка щелочи вызывает, однако, выпадение $\text{La}(\text{OH})_3$, сопровождающееся подавлением волны NO_3^- .

нии над изменением формы волны NO_3^- в присутствии La^{3+} при подкислении раствора можно обнаружить, что волна разряда ионов водорода начинает появляться над волной восстановления NO_3^- когда отношение концентраций $[\text{H}^+]$ и $[\text{NO}_3^-]$ в объеме раствора достигает 3,55 (рис. 2, кривая 6). В этих условиях количества ионов H^+ и NO_3^- , диффундирующих к поверхности электрода, относятся между собой как

$$3,55 \left(\frac{D_{\text{H}^+}}{D_{\text{NO}_3^-}} \right)^{1/2} = 3,55 \left(\frac{9,34 \cdot 10^{-5}}{1,92 \cdot 10^{-5}} \right)^{1/2} = 9,2,$$

где D_{H^+} и $D_{\text{NO}_3^-}$ — коэффициенты диффузии ионов. Таким образом, при восстановлении NO_3^- действительно исчезают 9 ионов H^+ на каждый восстанавливаемый ион NO_3^- .

Значение pH, устанавливающееся у поверхности катода, определяется диффузией ионов H^+ из объема раствора по направлению к катоду и диффузией ионов OH^- в обратном направлении. Как показывает математический анализ, который будет изложен в другом сообщении, учет этого обстоятельства при одновременном учете каталитического действия продукта реакции иона гидроксила достаточен для количественного объяснения скачкообразного возрастания силы тока при определенном потенциале и появления петли гистерезиса. Скачкообразное возрастание силы тока связано со скачкообразным переходом к более высоким значениям pH у поверхности электрода; раз возникнув, околоэлектродный слой со щелочной реакцией сохраняется благодаря ускоренному протеканию катодного процесса и при менее отрицательных потенциалах, что и приводит к появлению петли гистерезиса при исходной нейтральной и слабо кислой реакции раствора. С этой же точки зрения нетрудно объяснить изменения формы волны при переходе к щелочным, а также и к более кислым растворам. В этих расчетах не приходится делать допущений, выходящих за рамки обычной теории диффузии ионов в растворе и уравнений электрохимической кинетики. Необходимо только иметь в виду, что изменения состава раствора у поверхности растущей капли, вызванные реакцией, не исчезают полностью при ее отрыве (вызываемое падением капли перемешивание недостаточно).

С меньшей определенностью можно говорить в настоящее время о механизме элементарного акта этой реакции и, в частности, о причинах каталитического действия ионов OH^- . Можно было бы предположить, что ионы OH^- необходимы для устранения какого-то промежуточного устойчивого продукта, накопление которого замедляет реакцию. Это предположение опровергается, однако, тем, что совершенно аналогичные явления скачкообразного возрастания тока и появления петли гистерезиса наблюдаются и при восстановлении NO_2^- -иона (рис. 3). В этом случае первым устойчивым продуктом, возникающим после присоединения одного электрона, может быть только NO , как известно, легко восстанавливающееся на капельном электроде. Таким образом ускоряющее действие ионов OH^- должно относиться к самому элементарному акту присоединения электрона, а не

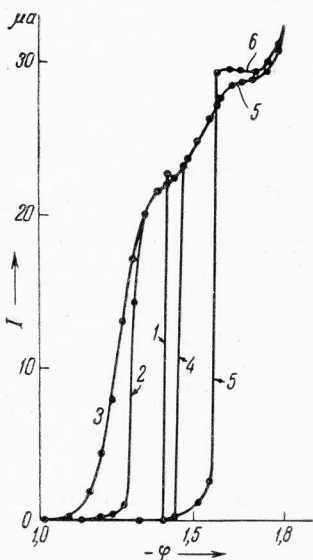
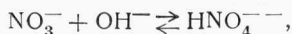


Рис. 2. Поведение волны нитрат-иона при подкислении и подщелачивании раствора: 1— $0,1\text{M LaCl}_3 + 10^{-3}\text{M} (\text{CH}_3)_4\text{NNO}_3$; 2—то же + $5,64 \cdot 10^{-4}\text{M LiOH}$; 3—то же + $2 \cdot 10^{-2}\text{M LiOH}$; 4—то же + $2,82 \cdot 10^{-4}\text{M HCl}$; 5—то же + $2,92 \cdot 10^{-3}\text{M HCl}$; 6—то же + $3,55 \cdot 10^{-3}\text{M HCl}$

к каким-либо последующим стадиям процесса. Далее, нужно иметь в виду, что это ускоряющее действие сказывается лишь в присутствии ионов La^{3+} и не наблюдается на фоне одно- и двухвалентных катионов. Наиболее естественным является предположение, согласно которому в водных растворах существует равновесие



которое обычно почти целиком смещено влево, но несколько сдвигается

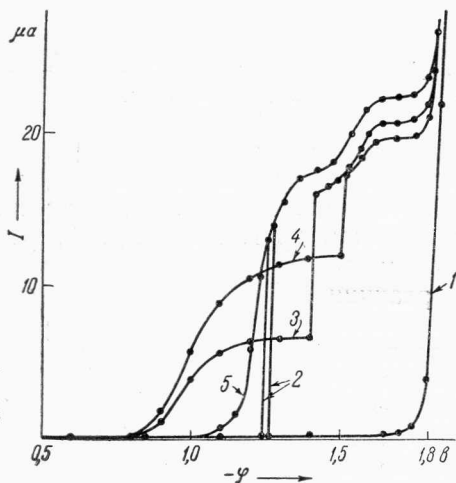
вправо под влиянием электрического поля La^{3+} -ионов. Образование двухзарядного аниона при положительном ψ_1 -потенциале, очевидно, должно облегчить восстановление; поэтому каталитическое действие ионов OH^- и проявляется в присутствии ионов La^{3+} .

Предположение об образовании аниона ортоформы азотной кислоты подтверждается литературными указаниями на каталитическое ускорение гидроксил-ионами реакций изотопного обмена кислорода между водой и рядом анионов, аналогичных NO_3^- , например, ClO_3^- , BrO_3^- и JO_3^- ⁽⁸⁾. Эти данные указывают, что реакция изотопного обмена идет через предварительное образование анионов ортоформ кислот.

В твердом состоянии известны и соли ортоазотной кислоты ⁽⁹⁾.

Аналогичные соображения применимы для объяснения возникновения скачка тока и гистерезиса при восстановлении на капельном

Рис. 3. Поведение волны нитрит-иона при подкислении и подщелачивании раствора: 1—0,1M LaCl_3 ; 2—0,1M $\text{LaCl}_3 + 10^{-3}\text{M}$ NaNO_2 ; 3—то же $+1,4 \cdot 10^{-3}\text{M}$ HCl ; 4—то же $+2,2 \cdot 10^{-3}\text{M}$ HCl ; 5—то же $+1,5 \cdot 10^{-2}\text{M}$ $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$. На кривой 2 видна петля гистерезиса. В кислых растворах (кривые 3 и 4) до появления скачка тока выступает волна NO



электроде ионов NO_2^- , BrO_3^- и JO_3^- в присутствии La^{3+} .

Выражаем благодарность Т. А. Крюковой за ценные методические советы при выполнении этой работы.

Поступило
24 VII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. Токуока, Coll. Czech. Chem. Comm., **4**, 444 (1932). ² М. Токуока, J. Ruzicka, ibid., **6**, 339 (1932). ³ I. Kolthoff, W. E. Harris, G. Matsuyama, J. Am. Chem. Soc., **66**, 1782 (1944); I. Kolthoff, J. Lingane, Polarography, **2**, 533 (1952). ⁴ J. Masek, Chem. Listy, **46**, 683 (1952). ⁵ С. И. Синякова, Г. Г. Каранович, Тр. комисс. анал. химии ОХН АН СССР, (5) **2**, 65 (1949). ⁶ L. Meites, J. Am. Chem. Soc., **73**, 4115 (1951). ⁷ М. А. Ворсина, А. Н. Фрумкин, ЖФХ, **17**, 295 (1943); А. Н. Фрумкин, Г. М. Флорианович, ДАН, **80**, 907 (1951). ⁸ Р. Бентли, Химия изотопов, Сб. 2, ИЛ, 1948, стр. 45; M. Dole, Chem. Rev., **51**, 263 (1952). ⁹ J. W. Mellor, A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry, **8**, 564 (1947).