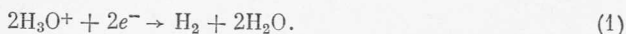


ОБ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ В СИСТЕМАХ,
СОДЕРЖАЩИХ ГИДРОКСИЛАМИН И ИОНЫ ВОДОРОДА

С. И. Жданов и А. Н. Фрумкин

В системах, содержащих гидроксиламин и ионы водорода, могут протекать следующие реакции:

1. Выделение водорода за счет разряда иона водорода (гидроксония):



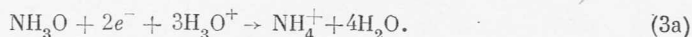
2. Выделение водорода за счет разряда иона гидроксиламмония:



3. Восстановление гидроксиламина в аммиак:



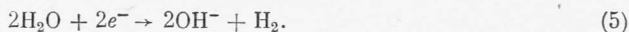
или



Как будет видно из дальнейшего, между скоростью этих реакций и концентрациями реагирующих веществ существуют заслуживающие внимания соотношения. Ранее было показано, что реакция (3) на ртутном электроде катализируется ионами La^{3+} и делается удобной для наблюдения в их присутствии [1]. В связи с этим указанная система изучалась нами на фоне $0,1 \text{ M LaCl}_3$. В этом случае к перечисленным процессам добавляется реакция разряда иона La^{3+} .



а при более отрицательных потенциалах, повидимому, и реакция выделения водорода из воды:



При тех значениях pH, которые могут быть реализованы в присутствии иона La^{3+} , т. е. при $\text{pH} < 8,0$, аммиак находится в растворе в основном в виде ионов аммония, которые поэтому и рассматриваются нами как конечный продукт реакции восстановления гидроксиламина по уравнениям (3) и (3a). Как показывает потенциометрическое титрование, при $\text{pH} \sim 8,0$ начинается выпадение гидроокиси лантана. Гидроксиламин может присутствовать как в виде ионов NH_4O^+ , так и в виде молекул NH_3O ; восстановление ионной и молекулярной форм протекает соответственно стехиометрическим схемам (3) и (3a). На рис. 1 представлены поляризационные кривые растворов $0,1 \text{ M LaCl}_3 + \text{HCl} + \text{NH}_3\text{O}$, снятые при помощи ртутного капельного электрода (при $-1,85 \text{ V}$, $m = 1,8 \text{ мг/сек.}$, $\tau = 3,8 \text{ сек.}$; потенциалы отнесены к н. к. э.). Растворы готовились прибавлением раствора NH_3O к исходному раствору состава $0,1 \text{ M LaCl}_3 + 5 \cdot 10^{-3} \text{ M HCl}$. Составы их, вычисленные с учетом разбавления первоначального раствора, приведены ниже. Из поляризационных кривых видно, что добавление NH_3O снижает величину предельного тока по водороду, в то же время несколько сдвигая начало водородной волны к более положительным потенциалам. При прибавлении гидроксиламина

(на рис. 1 начиная с кривой 5) появляется вторая волна, причем суммарная высота обеих волн при увеличении концентрации гидроксиламина сначала падает (кривые 5—7). Вторую волну естественно связать с реакцией восстановления гидроксиламина в аммиак [1]. Однако, уменьшение суммарной высоты обеих волн при увеличении концентрации гидроксиламина указывает на одновременное протекание реакции выделения водорода. В этом случае уменьшение тока по водороду при прибавлении гидроксиламина может перекомпенсировать увеличение тока восстановления гидроксиламина. При дальнейшем увеличении концентрации гид-

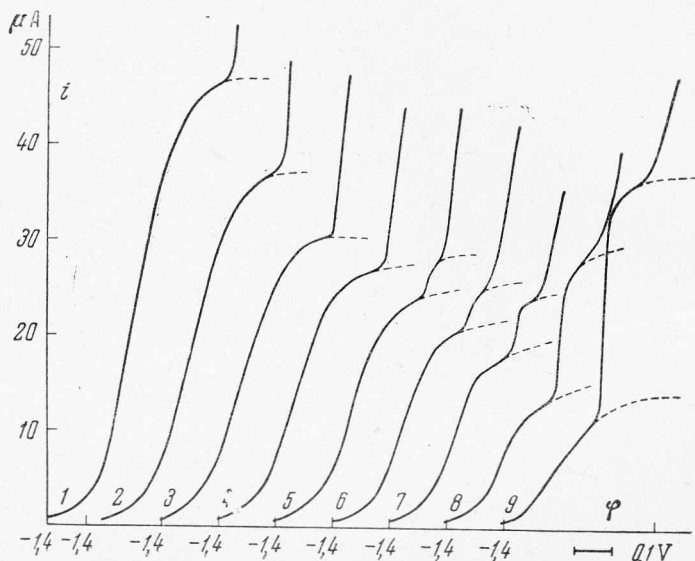


Рис. 1. Поляризационные кривые растворов: 1—30 мл 0,1 M LaCl_3 +1,6 мл 0,0995 N HCl; 2—30 мл 0,1 M LaCl_3 +1,6 мл 0,0995 N HCl+0,6 мл 0,05 N NH_2OH (pH=8,5); 3—30 мл 0,1 M LaCl_3 +1,6 мл 0,0995 N HCl+1,0 мл 0,05 N NH_2OH (pH=8,5); 4—30 мл 0,1 M LaCl_3 +1,6 мл 0,0995 N HCl+1,2 мл 0,05 N NH_2OH (pH=8,5); 5—30 мл 0,1 M LaCl_3 +1,6 мл 0,0995 N HCl+1,4 мл 0,05 N NH_2OH (pH=8,5); 6—30 мл 0,1 M LaCl_3 +1,6 мл 0,0995 N HCl+1,6 мл 0,05 N NH_2OH (pH=8,5); 7—30 мл 0,1 M LaCl_3 +1,6 мл 0,0995 N HCl+2,0 мл 0,05 N NH_2OH (pH=8,5); 8—30 мл 0,1 M LaCl_3 +1,6 мл 0,0995 N HCl+2,6 мл 0,05 N NH_2OH (pH=8,5); 9—30 мл 0,1 M LaCl_3 +1,6 мл 0,0995 N HCl+3,6 мл 0,05 N NH_2OH (pH=8,5). Начало кривых соответствует потенциалу — 1,4 V относит. н. к. э.

роксиламина величина тока при потенциалах, соответствующих второй волне, возрастает (кривые 8 и 9); как будет видно из дальнейшего, в этих системах при потенциалах второй волны протекает уже только реакция восстановления гидроксиламина.

При достаточном сдвиге потенциала в отрицательную сторону выступает волна фона, связанная с протеканием реакций (4) и (5); повышение концентрации гидроксиламина вызывает сдвиг этой волны в положительную сторону, облегчая разряд La^{3+} . К этому явлению мы вернемся ниже. Рассмотрим теперь некоторые кинетические и диффузионные характеристики реакций, протекающих на поверхности электрода.

ВЫДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДА

Из сдвига начальной части водородной волны в положительную сторону при прибавлении NH_3O следует, что реакция (2) на фоне La^{3+} протекает скорее реакции (1); иначе говоря, гидроксиламин принадлежит

к числу оснований, катализирующих выделение водорода. Механизм этого каталитического действия неясен. Как показали измерения электрокапиллярной кривой растворов $(\text{NH}_4\text{O})\text{Cl}$, любезно выполненные М. А. Геровичем, ион NH_4O^+ не обнаруживает заметной специфической (сверхэквивалентной) адсорбируемости на отрицательно заряженной поверхности электрода. Различие в скоростях реакций (1) и (2) не велико.

Ускорение выделения водорода при прибавлении NH_3O к кислому раствору наблюдается и на фоне K^+ , но в этом случае оно менее выражено.

Влияние добавления NH_3O к HCl на предельный ток по водороду зависит от степени участия ионов NH_4O^+ в переносе протонов к поверхности электрода. Условия переноса протонов определяются величиной pH у поверхности электрода, которую мы обозначим через pH_s . В растворе существует равновесие между частицами NH_3O , NH_4O^+ и H_3O^+ , выражаемое уравнением $\frac{[\text{NH}_3\text{O}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4\text{O}^+]} = K$. Потенциометрическим титрованием

раствора $(\text{NH}_4\text{O})\text{Cl}$ при помощи KOH , причем pH определялось стеклянным электродом (рис. 2, кривая 2), значение $\lg K$ в присутствии $0,1 \text{ M}$ LaCl_3 было найдено равным $-5,85$. При этом значении, как показывает графическое дифференцирование,

лежит точка перегиба на кривой 2 рис. 2*. Из найденного значения K следует, что при $\text{pH} < 5,85$ гидроксилamin находится в растворе преимущественно в виде ионов NH_4O^+ и только при значениях pH , больших $5,85$, концентрация NH_3O превышает концентрацию NH_4O^+ .

Рассмотрим состояние раствора у поверхности электрода при процессе выделения водорода в случае исходного раствора, содержащего ионы H_3O^+ и NH_4O^+ в сравнимых количествах. Величина $[\text{H}_3\text{O}^+]$ у поверхности электрода снижается по сравнению с первоначальным значением; однако до тех пор, пока pH_s заметно меньше $5,85$, концентрация NH_4O^+ в околоэлектродном слое остается постоянной. Протекание реакции (2) не вносит изменений в это обстоятельство, так как образующиеся по (2) частицы NH_3O , присоединяя H^+ , вновь дают ионы NH_4O^+ . Если концентрация ионов NH_4O^+ у поверхности остается равной концентрации в середине раствора, то последние, очевидно, не могут участвовать в переносе протонов к поверхности, и ток диффузии определяется целиком диффузией ионов водорода. Это положение изменяется только тогда, когда pH_s в околоэлектродном слое достигает значения $5,85$. При $\text{pH}_s > 5,85$ гидроксилamin у поверхности электрода находится частью или целиком в виде NH_3O и в диффузионном слое устанавливается градиент концентрации NH_4O^+ . В этих условиях ионы NH_4O^+ будут принимать участие в переносе протонов, и предельный ток по водороду должен возрасти по сравнению с тем значением, которое определяется диффузией только ионов H_3O^+ . Значение предельного тока для стационарной диффузии

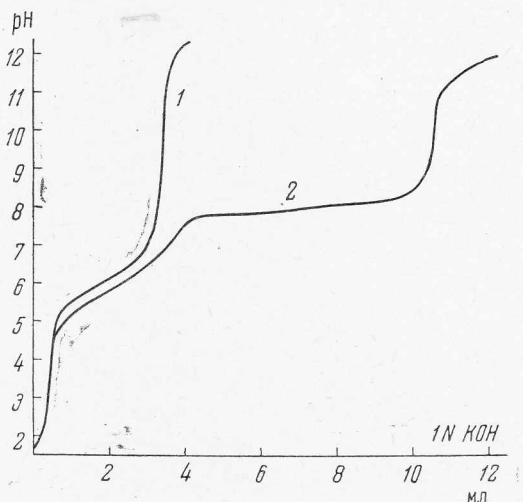


Рис. 2. Потенциометрическое титрование 1N KOH растворов: 1 — $30 \text{ мл } 0,1 \text{ M } \text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$; — $30 \text{ мл } 0,1 \text{ M } \text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl} + 3 \text{ мл } 1 \text{ M } \text{LaCl}_3$

* Согласно табличным данным, константа диссоциации растворов $\text{NH}_3\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$ в отсутствие La^{3+} равна $1,07 \cdot 10^{-8}$ при 20°C ; отсюда следует значение $\lg K = -6,17$, что согласуется с нашими данными, полученными без добавления La^{3+} (рис. 2, кривая 1).

через диффузионный слой толщиной l при $pH_s > 5,85$ можно приближенно определить следующим образом. Обозначим коэффициент диффузии ионов H_3O^+ через $D_{H_3O^+}$, коэффициенты диффузии NH_3O и NH_4O^+ , которые мы будем считать равными, через D_B , суммарную концентрацию гидроксиламина $[NH_4O^+] + [NH_3O]$ через c_B . Так как в отсутствии реакции (3) поток частиц NH_4O^+ к поверхности электрода равен потоку NH_3O в обратном направлении, то при выполнении условия равенства коэффициентов диффузии этих частиц должны быть равны по величине и противоположны по знаку соответствующие градиенты концентраций, а суммарная концентрация гидроксиламина во всех точках раствора должна быть постоянна: $c_B = \text{const.}$

Разобьем диффузионный слой на две части так, чтобы на границе их выполнялось условие $pH = 5,85$, и обозначим толщину слоя, более близкого к электроду, через l_1 . Во внешней части диффузионного слоя выполняется условие $pH < 5,85$, и, следовательно, $\frac{[NH_3O]}{[NH_4O^+]} < 1$. Приближенно мы примем $\frac{[NH_3O]}{[NH_4O^+]} \sim 0$ и $[NH_4O^+] = c_B = \text{const.}$ Во внешней части

диффузионного слоя ионы NH_4O^+ в этом приближении не участвуют в переносе протонов, и последний осуществляется ионами H_3O^+ . Поток протонов на единицу поверхности $R_{H_3O^+}$ во внешней части диффузионного слоя равен, следовательно, $D_{H_3O^+} \frac{(c_{H_3O^+})_0 - (c_{H_3O^+})_{l_1}}{l - l_1}$, где $(c_{H_3O^+})_0$ и $(c_{H_3O^+})_{l_1}$ — концентрации ионов H_3O^+ в объеме раствора и на указанной границе раздела. Так как $(c_{H_3O^+})_{l_1} \ll (c_{H_3O^+})_0$, то это выражение можно заменить на $D_{H_3O^+} \frac{(c_{H_3O^+})_0}{l - l_1}$. В части диффузионного слоя, примыкающей к электроду, во всех точках $[H_3O^+] \ll [NH_4O^+]$, и с достаточной точностью можно принять, что перенос протонов осуществляется только ионами NH_4O^+ . Величина его на 1 см^2 , следовательно, равна $D_B = \frac{[NH_4O^+]_{l_1} - [NH_4O^+]_s}{l_1}$. Величина $[NH_4O^+]_{l_1}$ при сделанных допущениях равна c_B ; концентрацией ионов NH_4O^+ у поверхности электрода $[NH_4O^+]_s$ при достаточно высоких значениях pH_s можно пренебречь. Найденное выражение можно, следовательно, заменить на $\frac{D_B c_B}{l_1}$. Из условия стационарности вытекает, что

$$R_{H_3O^+} \frac{D_{H_3O^+} (c_{H_3O^+})_0}{l - l_1} = \frac{D_B c_B}{l_1}. \quad (6)$$

Исключая l_1 из уравнения (6), находим

$$R_{H_3O^+} = \frac{D_{H_3O^+} (c_{H_3O^+})_0 + D_B c_B}{l}. \quad (7)$$

Таким образом, предельный ток в случае $pH_s > 5,85$ выражается через концентрации ионов водорода и гидроксиламмония так, как будто бы оба иона независимо участвовали в переносе протонов.

* При расчете потоков диффузии мы не учитывали влияния реакции $NH_3O + H_3O^+ \rightarrow NH_4O^+ + H_2O$ и обратной ей на изменения концентрации. Покажем, что это не приводит к ошибке в наших выводах. Обозначим скорость первого процесса (количество NH_4O^+ , образующееся в см^3 в 1 сек.) через v_1 , второго — через v_2 .

Тогда дифференциальные уравнения переноса вещества в нашей системе могут быть написаны в следующем виде (ось x -ов направлена от поверхности электрода перпендикулярно к ней):

$$D_B = \frac{\partial^2 [NH_4O^+]}{\partial x^2} + v_1 - v_2 = \frac{\partial [NH_4O^+]}{\partial t}, \quad (a)$$

Предполагая, что этот вывод может быть приближенно перенесен на случай диффузии к капельному электроду, находим следующее выражение для величины предельного тока при $\text{pH}_s > 5,85$:

$$i_d = MD_{\text{H}_3\text{O}^+}^{1/2} (c_{\text{H}_3\text{O}^+})_0 + MD_{\text{B}}^{1/2} c_{\text{B}}, \quad (8)$$

где M — коэффициент в уравнении Ильковича, равный $0,607 m^{1/2} \tau^{1/2}$, если концентрации выразить в мол/л, m — в мг/сек, i_d — в А/см². Если в исходном растворе содержится больше гидроксиламина, чем необходимо для нейтрализации кислоты, то выражение в правой части уравнения (8) сводится ко второму члену.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ГИДРОКСИЛАМИНА В АММИАК

Как было показано ранее [4], в присутствии ионов La^{3+} скорость указанной реакции возрастает при повышении pH, чем обусловлен ее автокаталитический характер и появление скачков силы тока при определенных значениях потенциала (рис. 1, кривые 8—9). Здесь мы остановимся на вопросе о высоте волны при восстановлении гидроксиламина. Так как при этой реакции, согласно (3) и (3а), тратятся протоны, то стационарное ее протекание требует подачи последних к поверхности электрода в виде ионов H_3O^+ или NH_4O^+ . Лишь при значениях $\text{pH}_s \sim 8$ в балансе реакции по протонам может начать играть роль использование протонов молекул воды с освобождением и обратной диффузией OH^- от поверхности электрода в объем раствора в виде свободных ионов OH^- или $\text{La}(\text{OH})^{2+}$ [2]. К рассмотрению этого случая мы вернемся несколько

$$D_{\text{B}} \frac{\partial^2 [\text{NH}_3\text{O}]}{\partial x^2} - v_1 + v_2 = \frac{\partial [\text{NH}_3\text{O}]}{\partial t} \quad (b)$$

$$D_{\text{H}_3\text{O}^+} \frac{\partial^2 c_{\text{H}_3\text{O}^+}}{\partial x^2} - v_1 + v_2 = \frac{\partial c_{\text{H}_3\text{O}^+}}{\partial t}, \quad (c)$$

Исключая из (а), (b) и (с) v_1 и v_2 и принимая во внимание условия стационарности, находим

$$D_{\text{B}} \left\{ \frac{\partial [\text{NH}_4\text{O}^+]}{\partial x} + \frac{\partial [\text{NH}_3\text{O}]}{\partial x} \right\} = A,$$

$$D_{\text{B}} \frac{\partial [\text{NH}_4\text{O}^+]}{\partial x} + D_{\text{H}_3\text{O}^+} \frac{\partial c_{\text{H}_3\text{O}^+}}{\partial x} = B.$$

Величина A выражает суммарный поток гидроксиламина к поверхности электрода и, согласно сказанному в тексте, при потенциалах, при которых не происходит реакции восстановления гидроксиламина, равна нулю. Следовательно,

$$c_{\text{B}} = [\text{NH}_4\text{O}^+] + [\text{NH}_3\text{O}] = \text{const.}$$

Величина «В» выражает суммарный поток протонов к поверхности электрода $R_{\text{H}_3\text{O}^+}$. В части диффузионного слоя, более отдаленной от поверхности электрода, при сделанных в тексте допущениях $[\text{NH}_4\text{O}^+] = \text{const}$

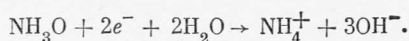
$$R_{\text{H}_3\text{O}^+} = D_{\text{H}_3\text{O}^+} \frac{\partial c_{\text{H}_3\text{O}^+}}{\partial x}, \quad (d)$$

в части, более близкой к поверхности $c_{\text{H}_3\text{O}^+} \ll [\text{NH}_4\text{O}^+]$ и

$$R_{\text{H}_3\text{O}^+} = D_{\text{B}} \frac{\partial [\text{NH}_4\text{O}^+]}{\partial x}. \quad (e)$$

Из уравнения (d) и (e) получаются приведенные в тексте соотношения.

ниже. До тех пор пока у поверхности электрода трата протонов компенсируется только диффузией ионов водорода и гидроксиламмония, сила тока восстановления гидроксиламина определяется скоростью подачи этих ионов так же, как и сила тока выделения молекулярного водорода. Так как к тому же, согласно уравнению (3), при восстановлении гидроксиламина, если последний содержится в растворе в виде ионов NH_4O^+ , как и при выделении H_2 , на каждый электрон тратится один протон, то количественное соотношение между концентрацией ионов H_3O^+ и NH_4O^+ в объеме раствора и силой тока по водороду, выведенное ранее и выражаемое уравнением (8), сохраняет свою силу в случае восстановления гидроксиламина. Вследствие этого измерение силы тока не позволяет определить, каким образом суммарный ток на второй волне кривых 5—7 распределяется между реакциями (1), (2) и (3). Иначе обстоит дело, если величина pH_s в околоэлектродном слое достигает более высоких значений. Как было показано ранее [2], при $\text{pH}_s \sim 8$, в случае протекания реакций восстановления в присутствии лантана, возможен отвод ионов гидроксила от поверхности электрода в виде комплексных катионов типа $\text{La}(\text{OH})^{2+}$ или благодаря выпадению осадка $\text{La}(\text{OH})_3$. В этих условиях, например, реакцию (3а) правильнее выразить следующим уравнением



Диффузионные ограничения, связанные с необходимостью подачи ионов H_3O^+ или NH_4O^+ к поверхности электрода, в этом случае отпадают; предельная величина тока определяется скоростью диффузии гидроксиламина в виде NH_4O^+ и NH_3O и может быть, следовательно, вычислена при помощи выражения $MD_B^{1/2} \{[\text{NH}_4\text{O}^+] + [\text{NH}_3\text{O}]\}$.

СОПОСТАВЛЕНИЕ С ОПЫТНЫМИ ДАННЫМИ

Высоты волн в интересующем нас интервале потенциалов могут, таким образом, определяться в зависимости от pH_s следующими соотношениями:

При $\text{pH}_s < 5,85$ (выделение водорода; в переносе протонов участвуют ионы H_3O^+):

$$i = MD_{\text{H}_3\text{O}^+}^{1/2} (c_{\text{H}_3\text{O}^+})_0. \quad (9)$$

При $\text{pH}_s > 5,85$ (выделение водорода и восстановление гидроксиламина; в переносе протонов участвуют ионы H_3O^+ и NH_4O^+):

$$i = MD_{\text{H}_3\text{O}^+}^{1/2} (c_{\text{H}_3\text{O}^+})_0 + MD_B^{1/2} [\text{NH}_4\text{O}^+]. \quad (10)$$

При $\text{pH}_s \sim 8$ (восстановление гидроксиламина)

$$i = 2MD_B^{1/2} c_B. \quad (11)$$

В таблице сопоставлены результаты расчета по уравнениям (9), (10) и (11) с высотами волн, найденными на опыте как для первой, так и для второй волны. Для нахождения предельных токов проводилась экстраполяция, которая на рисунке передана пунктиром. К сожалению, экстраполяция эта вносит значительную неточность в истолкование опытных данных, особенно в случае вторых волн. Величины $MD_{\text{H}_3\text{O}^+}^{1/2} (c_{\text{H}_3\text{O}^+})_0$ для всех значений $(c_{\text{H}_3\text{O}^+})_0$ вычислялись из высоты волны для исходного раствора, не содержащего гидроксиламина, значения $MD_B^{1/2} c_B$ — из высоты второй волны на кривой 9 в предположении, что весь ток в этом случае является током восстановления гидроксиламина в аммиак. Из

№ кривых (рис. 1)	$(\text{C}_{\text{H}_3\text{O}^+})_0$	$[\text{NH}_4\text{O}^+]$	$[\text{NH}_3\text{O}]$	i , набл. 1-я волна	i , набл. 2-я волна	i , выч. по ур. (9)	i , выч. по ур. (10)	i , выч. по ур. (11)
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	$5,05 \cdot 10^{-3}$	—	—	47	—	(47)	—	—
2	$4,01 \cdot 10^{-3}$	$0,94 \cdot 10^{-3}$	—	37	—	37,2	40,6	—
3	$3,35 \cdot 10^{-3}$	$1,53 \cdot 10^{-3}$	—	31	—	31,2	36,8	—
4	$3,02 \cdot 10^{-3}$	$1,83 \cdot 10^{-3}$	—	27,5	—	28,1	34,8	—
5	$2,71 \cdot 10^{-3}$	$2,12 \cdot 10^{-3}$	—	25	28,5	25,2	33,0	15,6
6	$2,38 \cdot 10^{-3}$	$2,41 \cdot 10^{-3}$	—	22	25,5	22,1	30,9	17,7
7	$1,76 \cdot 10^{-3}$	$2,98 \cdot 10^{-3}$	—	20	25	16,4	27,4	21,9
8	$0,85 \cdot 10^{-3}$	$3,80 \cdot 10^{-3}$	—	16	28,5	7,9	21,9	27,9
9	—	4,52	$0,59 \cdot 10^{-3}$	14,5	37,5	0	16,6	(37,5)

значений высот волн для кривых 1 и 9 следует, что

$$D_{\text{H}_3\text{O}^+}^{1/2} : D_{\text{B}}^{1/2} = 2,52.$$

Значения i даны в μA .

Как видно из сопоставления чисел 5-го и 6-го столбцов с вычисленными значениями, приведенными в 7—9-м столбцах, значительная часть полученных опытных данных допускает однозначное толкование. Если отношение $\frac{[\text{NH}_4\text{O}^+]}{(\text{C}_{\text{H}_3\text{O}^+})_0}$ не превышает заметно единицу (кривые 2—6), высота первой волны соответствует силе тока, вычисленной по уравнению (9); иначе говоря, в переносе протонов к поверхности электрода участвуют только ионы водорода, но не ионы гидроксиламмония. В этом интервале концентраций добавка гидроксиламина оказывает такое же влияние на предельный ток по водороду, какое оказала бы добавка, например, NaOH . Как было разъяснено выше, такие результаты должны получаться до тех пор, пока pH_s остается меньше 5,85. При дальнейшем возрастании отношения $\frac{[\text{NH}_4\text{O}^+]}{(\text{C}_{\text{H}_3\text{O}^+})_0}$ (кривые 7—9) высота первой волны начинает заметно превышать величину, вычисленную по уравнению (9), приближаясь в случае раствора, содержащего избыток свободного NH_3O (кривая 9), к величине, вычисленной по уравнению (10). В последнем случае реакция выделения водорода, очевидно, целиком обеспечивается протонами. переносимыми ионами NH_4O^+ . Нужно отметить, что вычисление величины предельного тока первой волны при больших значениях отношения $\frac{[\text{NH}_4\text{O}^+]}{(\text{C}_{\text{H}_3\text{O}^+})_0}$ очень неточно. Высота первой волны кривых 7 и 8 указывает на одновременное участие ионов H_3O^+ и NH_4O^+ в переносе протонов. Отсюда нужно было бы сделать вывод, что при значительном избытке ионов NH_4O^+ , по сравнению с ионами H_3O^+ в исходном растворе, величина pH_s достигает значений, близких к 5,85, до наступления второго подъема на поляризационной кривой. Возможно также, что благодаря начинающемуся восстановлению гидроксиламина в аммиак возникает градиент концентраций ионов NH_4O^+ , которые благодаря этому могут принять участие в переносе протонов. Количественное истолкование этого промежуточного случая представляется пока неясным.

Для суммарных высот первой и второй волн, приведенных в 6-м столбце таблицы, наиболее простые результаты получаются при больших относительных концентрациях гидроксиламина (кривые 8 и 9), с которых мы и начнем рассмотрение. Для растворов, использованных в этих опытах, как это видно из сопоставления значений i , приведенных в 8-м и 9-м столбцах, величина i , вычисленная по уравнению (11), превышает величину, вычисленную по уравнению (10). Иначе говоря, перенос протонов к электроду в этих случаях не может компенсировать трату их,

связанную с реакцией восстановления гидроксиламина. Отсюда следует, как это было разъяснено выше, что при приближении к предельному току восстановления гидроксиламина у поверхности электрода должна установиться щелочная реакция, вследствие чего восстановление гидроксиламина не сопровождается выделением водорода.

В согласии с этим выводом, суммарная высота первой и второй волн, как это следует из сравнения чисел 6-го и 9-го столбцов таблицы, для кривых 8 и 9 пропорциональна величине c_B . При меньших содержаниях гидроксиламина величина $D_{\text{H}_3\text{O}^+}^{1/2} (c_{\text{H}_3\text{O}^+})_0 + D_{\text{B}}^{1/2} [\text{NH}_4\text{O}^+]$ превышает $2D_{\text{B}}^{1/2} c_B$ и протекание процесса восстановления гидроксиламина уже не может поддерживать щелочной реакции у поверхности электрода. При потенциалах второй волны протекает поэтому и реакция выделения водорода, что подтверждается превышением наблюдаемого значения силы тока над силой тока, вычисленной по уравнению (11), в случае кривых 5—7. Как уже указывалось, из поляризационных измерений нельзя определить, каким образом суммарная сила тока распределяется между двумя процессами. Достижимые значения силы тока в этом случае определяются подачей протонов к поверхности электрода, которая может быть вычислена по уравнению (10). Как видно из сопоставления чисел 6-го и 8-го столбцов таблицы, наблюдаемые значения силы тока для кривых 5—7, т. е. в интервале значений pH_s , при которых еще происходит выделение водорода, по мере роста концентрации гидроксиламина приближаются к значениям, вычисленным по уравнению (10). И в этом случае нужно отметить, что вычисление предельного тока, соответствующего второй волне, очень неточно.

Из рассмотрения полученного материала вытекает, что второй подъем силы тока всегда сопровождается сдвигом величины pH_s к более высоким значениям. В случае исходных растворов с относительно высокой концентрацией H_3O^+ ионов, сдвиг этот не приводит к переходу pH_s через значение 5,85; в растворах, содержащих большой избыток ионов NH_4O^+ и тем более свободный гидроксилламин, в результате возрастания силы тока, протекающей в этих случаях скачкообразно, в околоэлектродном слое достигается щелочная реакция.

Отличительной особенностью поляризационных кривых восстановления растворов, для которых выполняется условие $D_{\text{H}_3\text{O}^+}^{1/2} (c_{\text{H}_3\text{O}^+})_0 + D_{\text{B}}^{1/2} [\text{NH}_4\text{O}^+] < 2D_{\text{B}}^{1/2} c_B$, является скачкообразное возрастание силы тока при переходе от первой ко второй волне. Ранее это явление было объяснено автокаталитическим характером реакции восстановления гидроксиламина, ускоряющейся при повышении pH [1]; теория возникновения скачков силы тока при автокаталитическом протекании электродного процесса была развита более подробно на примере реакции восстановления NO_3^- [2]. На основании первых полученных результатов представлялось, что между поляризационными кривыми восстановления NO_3^- и NH_3O имеется существенное различие, заключающееся в отсутствии во втором случае явления гистерезиса. Более точный промер поляризационных кривых растворов гидроксиламина показал, однако, что и в этом случае кривые прямого и обратного хода не совпадают, образуя ясно выраженную гистерезисную петлю (рис. 3). Можно, следовательно, предполагать, что развита для случая восстановления NO_3^- теория скачкообразных изменений силы тока применима и к восстановлению NH_3O .

Изложенные представления могут быть верны лишь при условии, что предельные токи, наблюдаемые в системах, содержащих гидроксилламин и ионы водорода, имеют диффузионную природу, а не определяются скоростью реакций, протекающих в объеме раствора. Опыт, проведенный, к сожалению, только с одним раствором, показывает, что это действительно так. На рис. 4 изображена наблюдаемая зависимость предельного

тока первой волны солянокислого гидроксилamina на фоне 0,1 M CaCl₂ от давления столба ртути p . Как следует из этих данных, предельные токи прямо пропорциональны $\sqrt{p}$, что подтверждает их диффузионную природу.

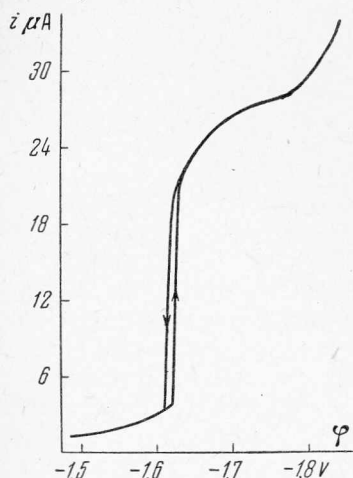


Рис. 3. Поляризационная кривая раствора: 0,1 M LaCl₃ + (3,6 · 10⁻³ M NH₂OH · HCl (pH ~ 5,9)

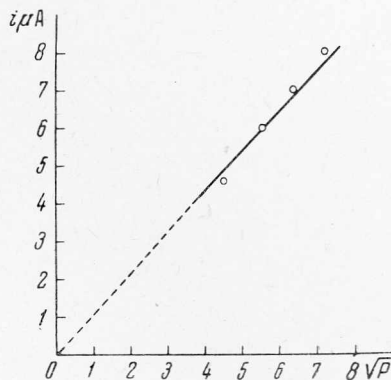
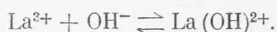


Рис. 4. Зависимость i_d первой волны NH₂OH · HCl от давления столба ртути. Состав раствора 0,1 M CaCl₂ + 2,78 · 10⁻³ M NH₂OH · HCl

ВЛИЯНИЕ pH НА ВОССТАНОВЛЕНИЕ La³⁺

Как уже было отмечено выше, волна фона, связанная в первую очередь с протеканием реакции (4), смещается в положительную сторону при повышении концентрации гидроксилamina в исходном растворе. Явление это не зависит, однако, от какого-либо специфического действия гидроксилamina или образующегося аммиака, а обусловлено целиком повышением pH_s. В этом легко убедиться, исследуя влияние подщелачивания и подкисления на положение волны La³⁺ в растворах, не содержащих добавок NH₃O. Как видно из рис. 5, и в этом случае волна лантана смещается в положительную сторону при повышении pH раствора. Иначе говоря, процесс разряда ионов La³⁺ ускоряется в присутствии ионов OH⁻. Аналогичные явления уже были описаны в электрохимической литературе, хотя на них и не было обращено достаточного внимания. Так, потенциал выделения празеодима смещается в положительную сторону при подщелачивании раствора [3]. Подобным же образом ведут себя и другие редкоземельные элементы [4, 5], а также кобальт [6] и индий [7]. Известно также, что анодная поляризация при растворении железа снижается при уменьшении кислотности, и хотя это явление объяснялось изменением состояния поверхности железного электрода, в действительности оно, возможно, имеет причины, близкие к явлению, описанному в настоящей работе [8]. Наиболее правдоподобно предположение, связывающее влияние повышения pH с увеличением содержания в растворе ионов La(OH)²⁺, находящихся в равновесии с ионами La³⁺:



Аналогичное предположение для случая восстановления Co^{2+} уже высказывалось в работе [6].

Представляется вероятным, что ток обмена между лантаном, растворенным в ртути, и ионами La(OH)²⁺ электролита больше, чем ток обмена

с сильно гидратированными ионами La^{3+} . Наличие очень прочно связанной гидратной оболочки в последнем случае может приводить к появлению значительной энергии активации электрохимического процесса при потенциалах, близких к равновесному. Соображения эти подтверждаются тем, что скорость обмена между ионом Fe^{2+} и гидролизованым ионом $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ более чем в 1000 раз превышает скорость обмена между Fe^{2+} и негидролизированным ионом Fe^{3+} [9].

Вопрос о влиянии pH на скорость разряда металлических катионов заслуживает дальнейшего более широкого исследования.

Волна лантана не дает ясно выраженного предельного тока. Даже при малых содержаниях La^{3+} в растворе при увеличении катодной поляризации наблюдается непрерывное увеличение силы тока, которое можно объяснить только выделением водорода из воды согласно реакции (5). На капельном электроде при этом появляются и пузырьки газа. Выделение водорода в присутствии ионов La^{3+} происходит при существенно более положительном потенциале ($\sim$ на 0,5 В), чем в случае растворов NaOH или KOH. Значительный интерес представляет вопрос о причине каталитического действия ионов La^{3+} на разряд молекулы воды. Согласно теории замедленного разряда специфическая адсорбция катионов, увеличивая эффективную составляющую поля двойного слоя, должна вызывать

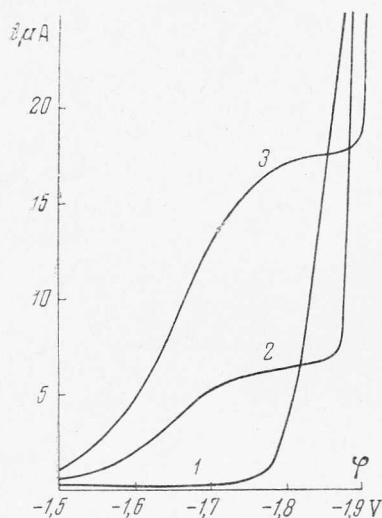


Рис. 5. Влияние pH на i , φ — кривые восстановления иона лантана: 1) 0,1 M LaCl_3 (pH $\sim$ 6); 2) + $0,663 \cdot 10^{-3}$ N HCl; 3) + $1,96 \cdot 10^{-3}$ N HCl.

ускорение разряда молекул воды, в то время как в кислых растворах специфическая адсорбция катионов вызывает замедление разряда ионов водорода, снижая их поверхностную концентрацию. О. Л. Канцан и З. А. Иофа действительно наблюдали небольшое ускорение выделения водорода из щелочных растворов в присутствии тетразамещенных аммонийных солей [10]. Как показали емкостные измерения [11], ионы лантана на отрицательно заряженной поверхности адсорбируются в сверхэквивалентных количествах, меняя знак ψ_1 — потенциала с отрицательного на положительный. Качественно ускорение выделения водорода из молекул воды под влиянием лантана может быть объяснено на этом основании, так как скорость этой реакции пропорциональна $\exp\left\{\frac{-\alpha(\varphi - \psi_1)F}{RT}\right\}$. Большая величина наблюдаемого эффекта заставляет предположить, что разряжаются молекулы воды, находящиеся в непосредственной близости к положительному иону лантана, например, входящие в его гидратную оболочку.

ВЫВОДЫ

Исследование условий протекания реакций выделения водорода и восстановления гидроксилamina в растворах, содержащих ионы H_3O^+ и гидроксилamin на фоне La^{3+} , показало, что величина предельного тока выделения водорода в доступном исследованию интервале потенциалов определяется переносом ионов H_3O^+ , пока отношение $\frac{[\text{NH}_4\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$ меньше или порядка единицы. При более высоких значениях этого отношения величина pH у поверхности электрода (pH_s) достигает значений, при которых

гидроксилamin существует в растворе в виде молекул NH_3O , а не ионов NH_4O^+ ($\text{pH}_s > 5,85$). В этих условиях в диффузионном слое создается градиент концентрации ионов NH_4O^+ , что делает возможным их участие в переносе протонов и повышает величину предельного тока по водороду. При этих же значениях pH_s делается возможным параллельное протекание реакции восстановления гидроксилamina в аммиак. При таком выборе состава раствора, когда подача протонов к поверхности электрода не может компенсировать их трату при восстановлении гидроксилamina и при участии в диффузионном процессе ионов NH_4O^+ , величина pH_s достигает значений, лежащих в щелочной области ($\text{pH}_s \sim 8$). Возрастание силы тока в этих условиях происходит скачкообразно, что связано с автокаталитическим действием ионов OH^- на реакцию восстановления NH_3O , и на поляризационной кривой появляется петля гистерезиса. Ток на второй волне в этом случае идет целиком на восстановление NH_3O в аммиак.

Повышение величины pH_s облегчает восстановление иона лантана, что связано, повидимому, с большей реакционной способностью ионов типа $\text{La}(\text{OH})^{2+}$ по сравнению с негидролизрованными ионами La^{3+} . Ионы La^{3+} вызывают значительное снижение перенапряжения выделения водорода из воды.

Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

Поступила
30. XII. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. С. И. Жданов, А. Н. Фрумкин, ДАН СССР, **92**, 789, 1953.
2. А. Н. Фрумкин, С. И. Жданов, ДАН СССР, **96**, 805, 1954.
3. A. Swensen, G. Glockler, Journ. Amer. Chem. Soc., **71**, 1641, 1949.
4. C. R. Estee, G. Glockler, Journ. Amer. Chem. Soc., **70**, 1344, 1948.
5. S. W. Rabideau, G. Glockler, Journ. Amer. Chem. Soc., **70**, 1342, 1948.
6. R. Brdička, Coll. Czech. Chem. Commun. **3**, 396, 1931.
7. D. Cozzi, S. Vivarelli, Zs. f. Elektrochem., **57**, 408, 1953.
8. J. D'Ans, W. Breckheimer, Zs. f. Elektrochem., **56**, 585, 1952.
9. J. Silverman, R. Dodson, Journ. phys. Chem., **56**, 846, 1952.
10. О. Л. Капцан, З. А. Иофа, Журн. физ. химии, **26**, 201, 1952.
11. М. А. Ворсина, А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, **17**, 295, 1943.