

Академик А. Н. ФРУМКИН, В. Н. КОРШУНОВ и З. А. ИОФА

О КИНЕТИКЕ РАЗЛОЖЕНИЯ АМАЛЬГАМ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В БУФЕРНЫХ РАСТВОРАХ

Ранее ⁽¹⁾ было показано, что скорость реакции разложения амальгам щелочных металлов растворами электролитов с высоким значением pH (>10) в отсутствие каталитически активных загрязнений не зависит от состава, концентрации и pH раствора и определяется лишь концентрацией амальгамы, подчиняясь кинетическому уравнению:

$$i = kC_{\text{ам}}, \quad (1)$$

где i — скорость разложения амальгамы, а/см²; $C_{\text{ам}}$ — концентрация ее, г-экв/л; k — константа. Эти факты привели к выводу, что в сильно щелочной среде разложение амальгам протекает путем непосредственного взаимодействия атомов металла амальгамы с молекулами воды без разделения катодного и анодного процессов, которое наступает только в присутствии загрязнений, снижающих водородное перенапряжение. С другой стороны, по литературным данным ⁽²⁾ разложение разбавленных амальгам в буферных растворах с pH ~7—9 подчиняется уравнению Бренстеда—Кейна

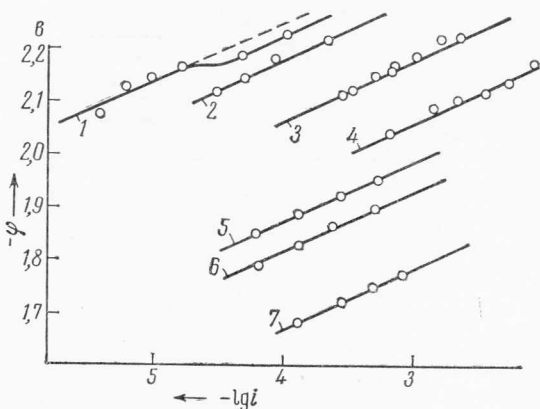


Рис. 1. Кривые $\phi - \lg i$ амальгам калия и ртути, полученные в 0,33 N фосфатных буферных растворах: 1 — pH 9,8; 2 — pH 9,0; 3 — pH 7,9; 4 — pH 7,0; 5 — pH 6,7; 6 — pH 6,1; 7 — pH 4,6

$$i = kC_{\text{ам}}^{0,5}, \quad (2)$$

которое легко выводится на основе электрохимических представлений ^(3,4). Казалось существенным выяснить, имеется ли реальное различие в механизме разложения амальгам при более высоких и более низких pH, или же протекание разложения амальгам по электрохимическому механизму в цитированных исследованиях зависело лишь от присутствия каталитически активных загрязнений. Для выяснения этого вопроса нами было проведено исследование кинетики разложения амальгам калия в 0,33 N фосфатных буферных растворах в области pH 7—10 с применением методики очистки растворов и амальгам и измерения кинетики разложения, которая практически не отличалась от описанной в ⁽¹⁾. Буферные растворы готовились смешением необходимых количеств 0,33 N растворов КОН и KH_2PO_4 . Полистироловый прибор, в котором производились измерения, был аналогичен примененному в работе ⁽¹⁾, но имел меньшие размеры: объем раствора 100 мл, площадь зеркала амальгамы 4,5 см², температура $20 \pm 1^\circ\text{C}$.

Полученные нами данные по скорости разложения амальгам К различных концентраций (от 0,02 до 1,4 N) в 0,33 N фосфатных буферных раство-

рах (рН 7—10) представлены на рис. 1 в координатах: потенциал амальгамы по н. к. э.— логарифм плотности тока разложения (кривые 1—4). В более кислых буферных растворах нами были проведены также прямые поляризационные измерения выделения водорода на ртути (кривые 5—7).

Как видно из рис. 1 (кривые 2—4), между потенциалами амальгам и логарифмами скоростей их разложения наблюдается тафелевская зависимость с коэффициентом наклона b , близким к значению 0,115 в. Аналогичная зависимость наблюдается и в кислых буферных растворах при катодной поляризации ртути (кривые 5—7), причем при высоких плотностях тока начинает образовываться амальгама К. В этом случае поляризационная кривая снималась по методике, описанной в (5). О вероятной причине излома кривой 1 будет сказано ниже.

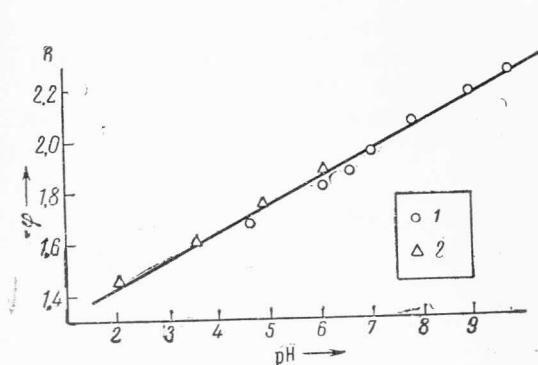


Рис. 2. Зависимость потенциала электрода от рН при $i = 10^{-4}$ а/см²: 1 — наши данные; 2 — данные Багоцкого и Яблоковой

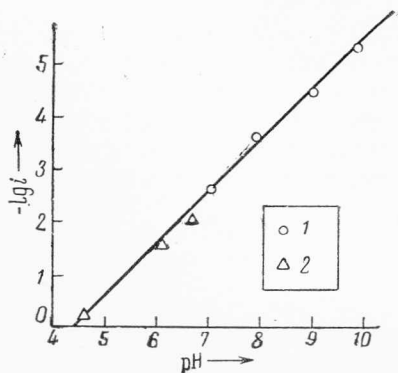


Рис. 3. Зависимость логарифма плотности тока выделения водорода от рН буферного раствора при $\varphi = -2,1$ в: 1 — точки, полученные на амальгамах К; 2 — на ртути

Данные рис. 1 использованы для построения рис. 2 и 3. На рис. 2 представлена зависимость потенциала электрода от рН раствора при $i = 10^{-4}$ а/см². Для сравнения, на этом же рисунке приведены аналогичные данные, полученные ранее В. С. Багоцким и И. Е. Яблоковой (6) при поляризационных измерениях в кислых буферных растворах, получавшихся добавлением HCl к 0,3 N раствору K₃PO₄. Как видим, данные эти весьма близки к полученным нами.

Рассмотрение рис. 2 показывает, что имеет место непрерывная прямолинейная зависимость между потенциалом электрода при $i = \text{const}$ и рН раствора вплоть до рН ~ 10 с близким к теоретическому наклоном 0,111 в. Это означает, что как в кислой среде на ртути, так и в умеренно щелочной среде на амальгамах разряд ионов H₃O⁺ протекает по электрохимическому механизму, а скорость разряда определяется величиной перенапряжения водорода на ртути в данных условиях. Сохранение постоянного наклона прямой $\varphi - \text{pH}$ ($i = \text{const}$), а также прямых $\varphi - \lg i$ (кривые 5—7 рис. 1) вплоть до высоких плотностей тока показывает также, что щелочной металл, растворенный в ртути, не влияет существенно на величину водородного перенапряжения. Анализ кривой рис. 2 приводит к выводу, что вплоть до рН ~ 10 как анионы буфера, так и молекулы воды не участвуют непосредственно в электродном процессе. Разряд последних, по-видимому, происходит лишь при более отрицательных потенциалах, достигаемых, например, при катодной поляризации ртути в растворах тетраалкиламмониевых солей (7).

Рис. 3 иллюстрирует зависимость логарифма плотности тока выделения водорода при поляризации ртути и при разложении амальгам К в буферных растворах от рН раствора при $\varphi = \text{const}$. Как видно из рисунка, имеет место прямая пропорциональность между скоростью выделения во-

дорода (в том числе и при разложении амальгамы) и концентрацией ионов H_3O^+ . Как следует из теории замедленного разряда, увеличение общей концентрации электролита при $\text{pH} = \text{const}$ должно увеличить перенапряжение водорода и уменьшить скорость разряда ионов H_3O^+ , поскольку отрицательное значение ψ_1 -потенциала уменьшается. Опыты, результаты которых приведены в табл. 1, подтвердили этот вывод*.

Таблица 1

Состав раствора	pH	$C_{\text{ам}}(N)$	$-\varphi$	$-\lg i$
0,1 N (KOH + KH_2PO_4)	7,6	0,048	2,130	3,31
0,1 N (KOH + KH_2PO_4) + + 1,25 N KCl	7,6	0,044	2,062	4,10

Таким образом, кинетика разложения амальгам щелочных металлов в буферных растворах со значением $\text{pH} < 10$ в согласии с литературными данными зависит не только от концентрации амальгамы, но и от состава, концентрации и pH раствора и подчиняется закономерностям, выведенным на основе предположения об электрохимическом механизме процесса. С другой стороны, как было показано в (1), в сильно щелочной среде имеет место химическая реакция между металлом амальгамы и молекулами воды. Различие механизмов приводит к различию кинетических уравнений (1) и (2). Для того чтобы дать общую картину процесса разложения амальгам щелочных металлов в водных растворах, можно предположить, что при любом значении pH имеют место две независимые и одновременно протекающие реакции:

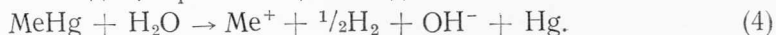
а) электрохимическая реакция, состоящая из сопряженных стадий — ионизации металла амальгамы:



и необратимой стадии разряда ионов H_3O^+ :



б) химическая стадия, протекающая в одном акте по схеме:



Уравнение кинетики реакции (3б), получаемое сочетанием уравнения электрохимической кинетики для процесса разряда ионов H_3O^+

$$i = k [\text{H}_3\text{O}^+] e^{-\alpha\varphi F/RT} \quad (5)$$

и термодинамического соотношения, связывающего потенциал амальгамы с ее концентрацией,

$$\varphi = \varphi_0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Me}}}{a_{\text{Me}^+}} = \varphi'_0 - B \lg C_{\text{ам}}, \quad (6)$$

имеет вид:

$$i_3 = k_1 [\text{H}_3\text{O}^+] C_{\text{ам}}^{B/0,116} = k_1 [\text{H}_3\text{O}^+] C_{\text{ам}}^n \quad (n \geq 0,5) \quad (7)$$

(коэффициент B , учитывающий отклонение амальгам от свойств-идеальных растворов, равен 0,058 в при 20° для разбавленных амальгам, сильно возрастающая в случае амальгам, близких к насыщению). Уравнение (7) для разбавленных амальгам и при постоянном pH раствора переходит в уравнение (2) Бренстеда — Кейна. Кинетика реакции (4) определяется уравнением:

$$i_x = k'_2 C_{\text{ам}} [\text{H}_2\text{O}] = k_2 C_{\text{ам}}. \quad (1a)$$

Согласно высказанному выше предположению, плотность тока разложения амальгамы в любом случае является суммой плотностей токов элект-

* В более концентрированных буферных растворах, однако, с ростом концентрации буфера наблюдается понижение перенапряжения водорода, тем большее, чем больше концентрация. Этот эффект требует дополнительного исследования.

электрохимической и химической составляющих этого процесса и определяется уравнением:

$$i_{\text{разл}} = i_{\text{э}} + i_{\text{х}} = k_1 [\text{H}_3\text{O}^+] C_{\text{ам}}^n + k_2 C_{\text{ам}}. \quad (8)$$

В буферных растворах с не очень высоким рН величина $k_1 [\text{H}_3\text{O}^+]$ в уравнении (7) достаточно велика, поэтому ток электрохимической составляющей (7) значительно выше, чем ток химической реакции (1а), константа скорости которой k_2 мала (1). Кинетика процесса разложения амальгам в этих условиях определяется скоростью реакции (3б) и подчиняется уравнению (7), частным случаем которого является уравнение (2).

В растворах с высоким значением рН (>10) величина $k_1 [\text{H}_3\text{O}^+]$ делается столь малой, что плотность тока химической реакции (1а) становится выше тока электрохимической составляющей (7). В этом случае кинетика процесса разложения амальгам определяется скоростью реакции (4) и подчиняется уравнению (1).

В области рН растворов около 10, где значения $i_{\text{э}}$ и $i_{\text{х}}$ соизмеримы друг с другом, имеют место кинетические закономерности смешанного типа. Последнее подтверждается рассмотрением формы кривой I (рис. 1), которая относится к раствору со значением рН 9,8. Расчет показывает, что при потенциалах нижней части кривой I преобладает разряд ионов H_3O^+ по электрохимическому механизму, но при достижении значительных концентраций амальгамы величина тока, рассчитанного по (1а), возрастает и, складываясь с током электрохимической составляющей, искажает тафелевскую зависимость. Используя полученное нами в (1) значение константы k_2 для амальгамы К, мы внесли поправку на ток разложения по схеме (4). В результате такой поправки вместо верхней части кривой I получилась пунктирная прямая, являющаяся продолжением начального прямолинейного участка этой кривой.

Приведенная здесь трактовка процесса выделения водорода из фосфатных буферов является, однако, неполной, поскольку мы не рассмотрели вопрос об источниках пополнения разряжающихся ионов H_3O^+ . В случае исследованных нами растворов диффузия H_3O^+ -ионов из объема раствора практически не имеет значения из-за малой концентрации последних, и донорами протонов в объеме раствора должны служить молекулы воды или анионы фосфорной кислоты. Расчет показывает, что диссоциация воды может обеспечить плотности тока, не превышающие $3 \cdot 10^{-6}$ а/см² при рН 8 и $3 \cdot 10^{-7}$ при рН 10 (8,9). Таким образом, основным источником протонов в рассматриваемом случае должны быть анионы буфера. Кинетические ограничения, которые накладывает на процесс выделения водорода конечная скорость диссоциации аниона, были рассмотрены в (10). Сопоставление выводов этой работы с нашими результатами будет предметом дальнейшего исследования.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
21 VII 1961

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Н. Коршунов, З. А. Иофа, ДАН, **141**, № 1 (1961). ² J. Brönsted, N. Kane, J. Am. Chem. Soc., **53**, 3624 (1931); F. Fletcher, M. Kilpatrick, J. Phys. Chem., **42**, 113 (1938); W. Dunning, M. Kilpatrick, J. Phys. Chem., **42**, 215 (1938); С. И. Скляренок, Б. А. Сахаров, ЖФХ, **21**, 97 (1947); G. Trümpler, K. Gut, Helv. Chim. acta, **33**, 1922 (1950); **34**, 2044 (1951). ³ А. Н. Фрумкин, Zs. phys. Chem., A **160**, 116 (1932). ⁴ L. Hammett, A. Lorch, J. Am. Chem. Soc., **54**, 2128 (1932). ⁵ J. O' M. Bockris, R. Watson, J. chim. Phys., **49**, 70 (1952). ⁶ В. С. Багоцкий, И. Е. Яблокова, ЖФХ, **23**, 413 (1949). ⁷ З. А. Иофа, А. Н. Фрумкин, Э. А. Мазниченко, ЖФХ, **31**, 2042 (1957). ⁸ P. Delahay, J. Am. Chem. Soc., **74**, 3497 (1952). ⁹ А. Н. Фрумкин, Advances of Electrochemistry, **1**, 1961. ¹⁰ H. Nürnberg, G. Riesenbeck, M. v. Stackelberg, Zs. Elektrochem., **64**, 130 (1960); Collection, **26**, 126 (1961).