

МЕХАНИЗМ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРОВ НА АМАЛЬГАМАХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ ИНДИЙ

В. Н. Коршунов, А. Н. Фрумкин, Т. В. Иванова

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

В [1] показано, что скорость разложения амальгам (Ам) щелочных металлов (Ме) в водных растворах при $pH > 10$ определяется в основном скоростью химического взаимодействия атомов Ме с молекулами H_2O . Представляло интерес исследовать механизм разложения в случае, когда в Ам вводится третий, менее активный, компонент.

Согласно [2], добавление Cd вызывает вытеснение Ме на межфазную границу Ам | вакуум. В [3] обнаружено, что добавка Tl к амальгамам Li, Na, K приводит к сдвигу ΔE равновесного потенциала E этих Ам в отрицательную сторону; при допущении, что рост химического потенциала Me_2 при введении Me_3 связан преимущественно с ростом концентрации электронов, возникающих при диссоциации атомов Me_2 и Me_3 , было выведено термодинамическое соотношение:

$$\frac{\partial \ln f_2}{\partial x_3} = \sqrt{\frac{\partial \ln f_2}{\partial x_2} \cdot \frac{\partial \ln f_3}{\partial x_3}}, \quad x_2, x_3 \rightarrow 0 \quad (1)$$

(f — коэффициенты активности растворенных в Hg металлов, x — мольные доли их; индекс «2» относится к щелочному, «3» — к добавляемому Ме). Если при не очень больших x_3 правая часть уравнения (1) является для данной смешанной Ам величиной постоянной (K), то после интегрирования и подстановки в уравнение Нернста имеем:

$$\Delta E = -K \frac{RT}{nF} x_3. \quad (2)$$

Наличие сдвига E должно изменить реакционную способность Ам.

При 20° нами исследована кинетика разложения Ам Li, Na, K, Cs в водных растворах 2 N MeOH после добавления в Ам 99,999%-ного In ($x_3 = 0,00 - 0,68$) как Ме, наиболее хорошо растворимого в Hg. Исследование проводилось методом равновесия [4, 5]: Hg или Ам индия катодно поляризуется в изучаемом растворе при $i = \text{const}$ или $E = \text{const}$ до момента, когда E системы принимает максимальное (i — минимальное) и не изменяющееся далее значение; при достижении такого стационарного состояния пропускаемый ток уравнивает разложение Ам. Для ряда i и x_3 определялась также (титрованием) аналитическая концентрация c_{Am} щелочных Ме в образующихся смешанных Ам. Все растворы подвергались очистке на Hg-катоде.

Поляризационные ($E, \lg i$) кривые (ПКр) (рис. 1) на насыщенной ($x_3 = 0,68$) Ам индия в растворах MeOH при не очень больших i являются тафелевскими зависимостями (ТЗ) с коэффициентов наклона b , равным 0,118—0,122 в, близким к $2,3 RT/F$, и совпадают друг с другом во всех щелочах, кроме CsOH; в 2 N CsOH указанные ТЗ параллельно смещены в положительную сторону на 0,05 в (все величины E отнесены к н.к.э.). Ход ПКр не изменяется при использовании как стеклянной, так и полистироловой аппаратуры и проводников из Pt, Cu, In в качестве контакта с Ам. С ростом i на ПКр в растворах NaOH и KOH наблюдается излом; после точки излома прямое течение кривых сохраняется, но b уменьшается до значения 0,058—0,068 в, близкого к $2,3 RT/F$. Последовательное снижение x_3 смещает участки ПКр с большим b в сторону меньших i (в NaOH и KOH такое смещение может быть прослежено до $x_3 \sim 0,5$; быстрое нарастание c_{Am} при $i = \text{const}$ при дальнейшем уменьшении x_3 приводит к тому, что метод равновесия перестает быть применимым); излом ПКр четко выражен уже во всех растворах, более пологие участки кривых (в том числе и при $x_3 = 0$) являются, для данного щелочного Ме, продолжением друг друга, составляя часть общей прямой типа:

$$E = A - b \lg i \quad (3)$$

со значениями констант A и b : $-2,496$ и $0,059$ в (LiOH), $-2,447$ и $0,067$ в (NaOH), $-2,458$ и $0,068$ в (KOH), $-2,476$ и $0,063$ в (CsOH). Ход ПКр после точки излома зависит, не очень сильно, от природы Ме.

Можно дать следующее объяснение виду ПКр: в интервале i , где кривые имеют больший наклон, механизм разложения Ам является электрохимическим; скорость выделения H_2 ограничена скоростью разряда на Ам молекул H_2O и определяется величиной перенапряжения η H_2 на Ам. Сдвиг ПКр в положительную сторону в CsOH дополнительно подтверждает такой вывод: известно [6], что катионы Cs^+ поверхностноактивны;

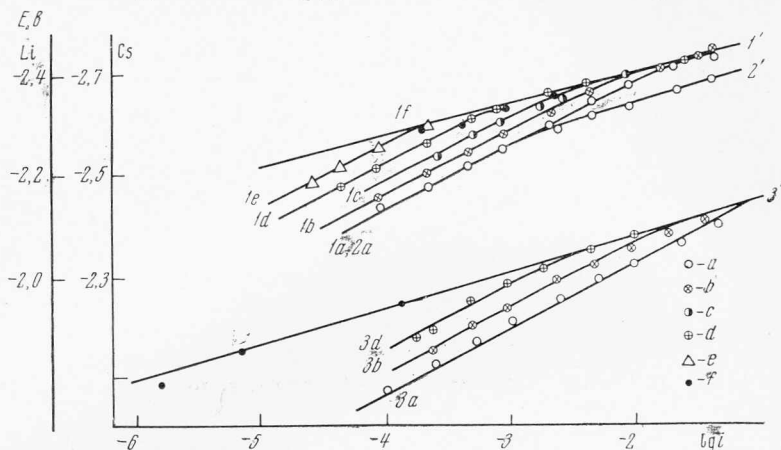


Рис. 1. Поляризационные кривые в растворах 2 N MeOH (1, 1' — LiOH; 2, 2' — NaOH и KOH; 3, 3' — CsOH) на амальгамах In: $a - x_3 = 0,68$; $b - 0,50$; $c - 0,42$; $d - 0,30$; $e - 0,15$; $f - 0,00$

согласно теории замедленного разряда, специфическая адсорбция их должна привести к повышению η в кислой среде (экспериментально подтверждено в [7] на Hg-катоде) и к снижению — в щелочной (снижение η на 0,04 в в растворе 0,5 N CsOH на Ga-электроде наблюдалось И. А. Багоцкой). В интервале i , где ПКр имеют меньший наклон, разложение Ам происходит, по-видимому, по химическому механизму, следуя кинетическому уравнению:

$$i = ka_{AM}, \quad (4)$$

где a_{AM} — активность щелочного Ме в Ам. В [1], вместо (4) предполагалась действительная зависимость $i = kc_{AM}$; поскольку исследованный в [1] интервал c_{AM} и, следовательно, i был весьма узок, а разброс данных достаточно велик, констатация подчинения рассматриваемого процесса указанной зависимости не соответствовала, вероятно, действительности.

Таким образом, скорость разложения простых Ам активных Ме в щелочной среде определяется скоростью взаимодействия атомов Ме с молекулами H_2O ; после введения In (до насыщения) процесс, в исследованном интервале i , становится преимущественно электрохимическим; в области средних концентраций In можно реализовать переход от одного из упомянутых механизмов к другому. Такой переход (выражающийся в изломе ПКр) становится осуществимым вследствие уменьшения η на Ам In по сравнению с Hg (согласно [8], в 0,1 N $HClO_4$, при изменении x_3 In от 0 до 0,68, $\Delta\eta \sim 0,1$ в). Если предположить, что ПКр, описываемая уравнением (3), характеризуемая величиной $b = 2,3 RT / F$, отражающая процесс химического разложения и получаемая комбинированием (4) с уравнением Нернста, не претерпевает изменения для данного Ме при вариациях x_3 (что подтверждается опытом), т. е. если добавление In изменяет лишь a_{AM} , а не константу k в уравнении (4), то упомянутая ПКр и электрохимическая ТЗ для разряда молекул H_2O на соответствующей Ам, вследствие различия наклонов, должны пересечься. В случае Hg (точ-

нее — разбавленной Ам активного Ме) точка пересечения находится при столь малых i (которым соответствуют столь малые значения $c_{\text{Ам}}$), что экспериментальное ее выявление становится неосуществимым. Введение In , сопровождающееся смещением ТЗ в сторону больших i , делает такое выявление возможным.

Полученные данные позволяют оценить величину константы a уравнения Тафеля в случае электрохимического выделения H_2 на Hg в щелочной

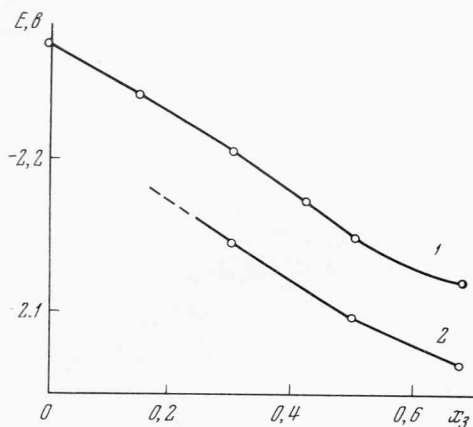


Рис. 2

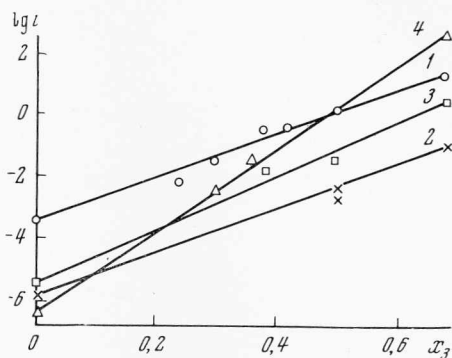


Рис. 3

Рис. 2. E , x_3 — зависимость при $i = 10^{-4}$ a/cm^2 в растворах: 1 — LiOH ; 2 — CsOH

Рис. 3. Зависимость логарифма скорости разложения 0,1 N амальгам (выраженной в a/cm^2) от величины x_3 в растворах: 1 — LiOH ; 2 — NaOH ; 3 — KOH ; 4 — CsOH

среде в гипотетических условиях отсутствия разряда ионов Me^+ . Закономерность повышения E ($i = 10^{-4}$ a/cm^2) с уменьшением x_3 в растворе LiOH может быть экстраполирована к $x_3 = 0$ (рис. 2); изменение η при переходе от катода из насыщенной Ам индия к Hg равно 0,16 в. Исполь-

Таблица 1

x_3	$c_{\text{Ам}}, N$	$-E$, в	i , a/cm^2	x_3	$c_{\text{Ам}}, N$	$-E$, в	i , a/cm^2
CsOH				KOH			
0,36	0,116	2,340	0,033	0,50	0,075	2,355	0,02
0,30	0,17	2,329	0,005	0,38	0,21	2,365	0,023
0,00	0,55	2,083	$1,5 \cdot 10^{-6}$	0,00	0,19	2,087	$5 \cdot 10^{-6}$
NaOH				LiOH			
0,68	0,03	2,342	0,025	0,50	0,002	2,400	0,026
0,50	0,95	2,332	0,012	0,42	0,008	2,387	0,025
0,50	0,30	2,325	0,009	0,38	0,012	2,420	0,04
0,00	0,74	2,101	$7 \cdot 10^{-6}$	0,30	0,03	2,384	0,01
—	—	—	—	0,30	0,11	2,405	0,033
—	—	—	—	0,24	0,20	2,339	0,01
—	—	—	—	0,00	0,1	2,235	$3 \cdot 10^{-4}$

зуя эту величину и характеристики ТЗ насыщенной AmIn в 2 N LiOH , получаем, что константа a для Hg в 1 N MeOH равна примерно 1,7 в. Реальность проведенной экстраполяции подтверждается ПКр выделения H_2 в 0,2 N $(\text{CH}_3)_4\text{NI}$, снятыми на Hg и AmIn ($x_3 = 0,68$). Указанные кривые параллельны, имеют наклон 0,12 в, но ПКр Hg смещена на 0,155 в в отрицательную сторону. Найденное значение константы a почти на 0,2 в выше такового, определенного в [9] на основе исследования кинетики разложения Ам в недостаточно чистых растворах, но примерно на 0,1 в ниже

величины, полученной в растворах $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ [10]; последнее связано, по-видимому, с различием энергетических барьеров в ходе разряда H_2O , вследствие различия размеров ионов Me^+ и $(\text{CH}_3)_4^+\text{N}^+$. Отметим, что разность величин констант a на Hg в 1 *N* MeOH и 1 *N* HA ($\sim 0,3$ в) близка к аналогичной разности на Ca-катоде [11, 12].

Введение In в Ам щелочных Me меняет не только механизм, но и скорость реакции разложения. На основе анализа концентрационных измерений (табл. 1), учитывая, что в области i , в которой определены значения c_{AM} , наклон ПКр близок к $2,3 RT/F$, с использованием уравнений Нернста и (3) произведен ориентировочный расчет ряда зависимостей, характеризующих упомянутое ускорение (для получения строго количественных соотношений требуется дополнительное исследование).

а) Влияние добавок In на скорость i разложением Ам ($c_{\text{AM}} = 0,1$ *N*) по химическому механизму (рис. 3). Зависимость $\lg i$, x_3 приближенно линейна, экстраполяция до $x_3 = 0,68$ позволяет оценить увеличение i при переходе от простой Ам до насыщенной по In (табл. 2). Скорость разложения простых Ам не зависит регулярным образом от радиуса R атома щелочного Me [1], ускоряющее же действие введения In отчетливо усиливается с ростом R . Очевидно, что экспериментальная проверка ускорений не может быть сделана в области значительных x_3 : этому будут препятствовать диффузионные ограничения по щелочному Me. Однако в интервале средних значений x_3 эффект ускорения может быть проиллюстрирован следующим способом: отдельно готовились амальгамы К ($c_{\text{AM}} = 0,5$ *N*, скорость разложения $i = 1,5 \cdot 10^{-5}$ *a/cm*²) и In; определенные объемы их сливались, полученная смешанная Ам ($x_3 = 0,4$; $c_{\text{AM}} = 0,17$ *N*) разлагалась со скоростью (газометрически найденной) $i = 2,2 \cdot 10^{-2}$ *a/cm*² (ускорение — $1,5 \cdot 10^3$), что согласуется с данными рис. 3.

б) Влияние добавок In на величину E амальгам ($c_{\text{AM}} = 0,1$ *N*) (рис. 4). Зависимость (E , x_3) в этом случае также приближенно линейна, что позволяет сделать вывод о качественной применимости уравнения (2) к систе-

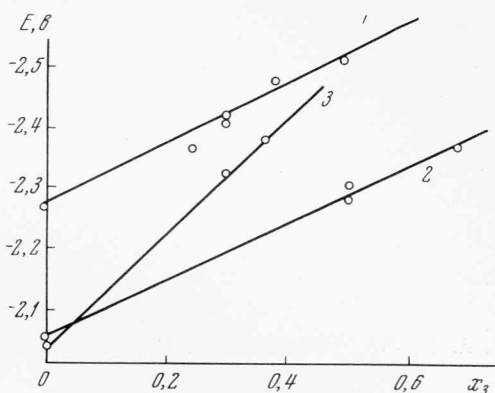


Рис. 4. E , x_3 — зависимость при $c_{\text{AM}} = 0,1$ *N* в растворах: 1 — LiOH; 2 — NaOH; 3 — KOH

Таблица 2

Me	Li	Na	K	Cs
i_2 (<i>a/cm</i> ²), $x_3 = 0,68$	20	0,1	2	500
i_1 (<i>a/cm</i> ²), $x_3 = 0,00$	$3 \cdot 10^{-4}$	10^{-6}	$3 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-7}$
i_2/i_1	$7 \cdot 10^4$	10^5	$7 \cdot 10^5$	$2 \cdot 10^9$

мам, концентрированным по 3-му компоненту (количественная применимость уравнения (1) для таких систем требует дальнейшего исследования).

в) Влияние добавок In на концентрацию $c_{\text{равн}}$ равновесно-образующихся Ам при $i = 10^{-3}$ *a/cm*². С увеличением x_3 значение $c_{\text{равн}}$ резко уменьшается (табл. 3); при катодной поляризации насыщенной АмIn в растворах LiOH, KOH, CsOH не наблюдается поэтому существенного внедрения Me в Ам (изучение спада E амальгам после выключения i подтверждает

Таблица 3

x_0	0	0,24	0,30	0,38	0,42	0,50	0,68
$c_{\text{равн}}(N)$ 2N LiOH	0,3	0,02	0,003	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-6}$

указанный факт). Можно сделать общий вывод, что имеется определенное сходство электродных свойств насыщенной AmIn и жидкого Ga [12]; введение In в Hg позволяет осуществить в известном смысле плавный переход применительно к процессу выделения H_2 из щелочных растворов, от Hg к Ga .

Поступила
11 марта 1968 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Коршунов, З. А. Иофа, Докл. АН СССР, **141**, 143 (1961).
2. В. Б. Лазарев, Электрохимия, **3**, 300 (1967).
3. C. Wagner, J. Chem. Phys., **19**, 626 (1951).
4. O'M. Boskris, N. Watson, J. chim. Phys., **49**, 70 (1952).
5. А. Н. Фрумкин, В. Н. Коршунов, З. А. Иофа, Докл. АН СССР, **141**, 413 (1961).
6. А. Н. Фрумкин, Б. Б. Дамаскин, Н. В. Николаева-Федорович, Докл. АН СССР, **115**, 751 (1957; **121**, 129 (1959)).
7. Э. А. Мазниченко, Б. Б. Дамаскин, З. А. Иофа, Докл. АН СССР, **138**, 1377 (1961).
8. J. Butler, A. Makrides, Trans. Faraday Soc., **60**, 1664 (1964).
9. О. Л. Капцан, З. А. Иофа, Ж. физ. химии, **26**, 193, 201 (1952).
10. З. А. Иофа, А. Н. Фрумкин, Э. А. Мазниченко, Ж. физ. химии, **21**, 2042 (1957).
11. К. Сабо, И. А. Багоцкая, Докл. АН СССР, **150**, 128 (1963); **156**, 420 (1964).
12. К. Сабо, И. А. Багоцкая, Н. Б. Григорьев, Ж. физ. химии, **38**, 2059 (1964).