

В. Н. КОРШУНОВ и З. А. ИОФА

О КИНЕТИКЕ РАЗЛОЖЕНИЯ АМАЛЬГАМ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 27 VI 1961)

Бренстед и Кейн в 1931 г. ⁽¹⁾ показали, что кинетика разложения разбавленных амальгам натрия в фосфатных буферах (рН ~ 7—9) описывается уравнением

$$i = kC_{\text{ам}}^{0,5}, \quad (1)$$

где i — скорость разложения амальгамы, $C_{\text{ам}}$ ее концентрация, k — константа. Справедливость уравнения (1) для разных амальгам и буферных растворов была подтверждена в ряде работ ⁽²⁻⁵⁾, а его теоретическое истолкование было дано А. Н. Фрумкиным ⁽⁶⁾ и Гамметом и Лорхом ⁽⁷⁾, которые предложили рассматривать реакцию разложения амальгам как процесс электрохимический, в котором разряд ионов водорода является замедленной стадией, определяющей скорость всего процесса.

Данные по разложению амальгам щелочных металлов растворами с высоким значением рН (> 10), полученные различными авторами ^(1-4, 8-10), сильно отличаются друг от друга, поэтому неодинаково и истолкование экспериментальных результатов. В работе ⁽⁸⁾ указанное электрохимическое представление было применено к процессу разложения амальгам в сильно щелочной среде. Было найдено, что при учете зависимости активности амальгам от концентрации показатель степени при $C_{\text{ам}}$ в уравнении (1) должен превысить величину 0,5. Бокрис и Уотсон ⁽⁹⁾ для объяснения различий в закономерностях разложения амальгам щелочных и щелочно-земельных металлов предположили химическое взаимодействие поверхностных атомов металла амальгамы с молекулами воды, однако при выводе кинетических зависимостей исходили из уравнения (1), вытекающего из электрохимической теории. Волков ⁽¹⁰⁾ показал, что при изучении кинетики разложения амальгам большую роль играет удаление поверхностных загрязнений, в результате которого удается резко снизить скорости разложения.

Таким образом, на основании полученных данных не возникало сомнений в том, что кинетика разложения амальгам щелочных металлов в буферных растворах с рН ~ 7—9 следует электрохимической теории и подчиняется кинетическому уравнению (1). В случае же сильно щелочных растворов (рН > 10) расхождение данных не позволяет однозначно судить о кинетике и механизме процесса.

Настоящая работа посвящена изучению кинетики разложения амальгам щелочных металлов водными растворами электролитов в условиях максимальной чистоты реагентов и аппаратуры.

Скорость разложения определялась газометрическим методом. Концентрация амальгамы, готовившейся электролизом, находилась титрованием избытка добавленной к амальгаме кислоты. Во избежание попадания загрязнений из стекла, опыты производились в полистироловом приборе. Органические примеси, которые могли бы перейти из полистирола в раствор, при высших отрицательных потенциалах, присущих амальгамам щелочных металлов, должны десорбироваться с поверхности электрода и не могут влиять на кинетику разложения. Растворы, из которых получались амальгамы и в которых они разлагались, подвергались длительной катодной очистке.

Были устранены платиновые контакты, а потенциалы амальгам находились расчетом или измерением в отдельной ячейке. Размещение системы не проводилось, так как в условиях наших опытов оно не оказывало влияния на кинетику разложения.

Прибор, в котором производились измерения, показанный на рис. 1, представлял собой полистироловый стакан с навинчивающейся крышкой. Он заполнялся исследуемым раствором и продувался водородом. Амальгама из сосуда *A* через трехходовый кран переводилась в чашку *B*. Выделявшийся водород попадал в колокол и далее в газовую бюретку *C*. Колокол и бюретка были стеклянными, так как прилипание пузырьков водорода к полистиролу затрудняло отсчет объема газа. Как видно из рис. 1, амальгама не соприкасалась со стеклом, ускоряющим, как показал опыт, процесс разложения. Соприкосновение же раствора со стеклом не влияло за время опыта заметно на этот процесс.

Поверхность амальгамы очищалась сбрасыванием при помощи рычага *P* слоя амальгамы с центрами усиленного выделения водорода. Сброшенный слой удалялся из прибора через кран *K*. Перед отсчетом объема выделившегося водорода пузырьки его, находившиеся на поверхности амальгамы, переводились рычагом *P* в га-

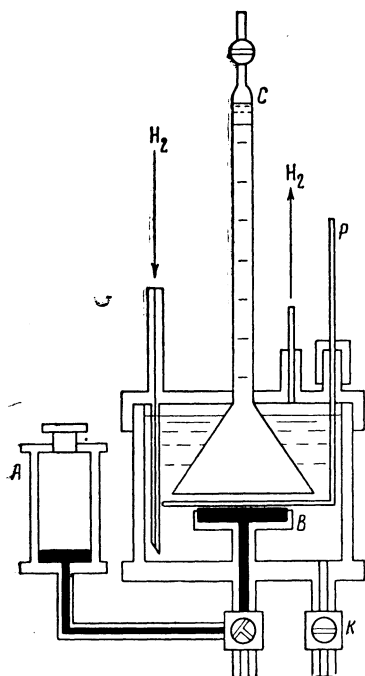


Рис. 1

зовую бюретку. Температура опытов составляла $20 \pm 1^\circ$. Объем раствора 500 мл. Площадь зеркала амальгамы 20 см^2 . Так как вследствие высокого отрицательного потенциала амальгамы происходит вытягивание раствора между стенками прибора и амальгамой, истинная поверхность соприкосновения ее с раствором превышает видимую, поэтому значения плотностей тока разложения амальгам следует считать несколько завышенными.

На рис. 2 показана зависимость скорости разложения амальгам Li, Na и K от их концентраций в различных растворах, полученная указанным выше методом. Как видно, имеет место прямая пропорциональность между концентрацией амальгамы и скоростью ее разложения, что соответствует кинетическому уравнению

$$i = kC_{\text{ам}}. \quad (2)$$

(*i* выражено в а/см^2 , $C_{\text{ам}}$ в г-экв./л). Ниже приводим значения констант *k*:

Амальгама	Li	Na	K
<i>k</i> , $\text{а/см}^2 \cdot \text{л/г-ЭКВ}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$

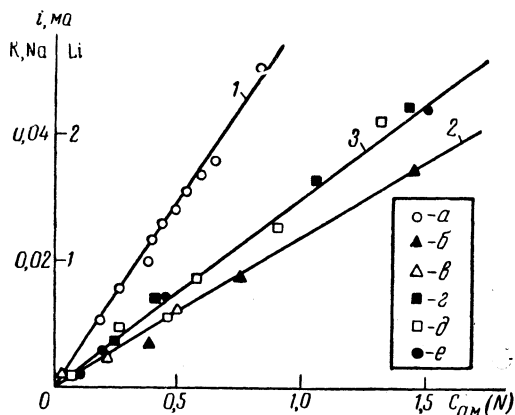


Рис. 2. Зависимость скорости разложения амальгам Li (1), Na (2) и K (3) от их концентрации в водных растворах электролитов: *a* — амальгама Li в 0,1 *N* растворе LiOH; *б* — амальгама Na в 0,1 *N* растворе NaOH; *в* — амальгама K в 0,1 *N* растворе KOH; *г* — то же в 0,1 *N* растворе KOH + KH_2PO_4 с pH 10,6; *д* — то же в 0,1 *N* растворе KOH + KH_2PO_4 с pH 11,4; *е* — то же в 1 *N* растворе KOH

На рис. 3 данные по разложению амальгам Li, Na и K в 0,1 N растворах электролитов представлены в координатах: потенциал-логарифм плотности тока разложения. При малых концентрациях амальгам Na и K имеет место линейная зависимость $\varphi - \lg i$ с коэффициентом наклона 0,06—0,07 в. При переходе к концентрированным амальгамам, коэффициент активности которых возрастает, наблюдается увеличение наклона. В случае амальгамы Li, для которой зависимость между логарифмами коэффициента активности и концентрации амальгамы в рассматриваемом интервале концентраций линейна (11), получается прямая $\varphi - \lg i$ с коэффициентом наклона 0,073—0,075 в.

В табл. 1 сведены результаты опытов по разложению амальгамы Li приблизительно постоянной концентрации в различных растворах.

Из данных рис. 2 и табл. 1 видно, что скорость разложения амальгам Li и K не зависит от состава, концентрации и pH раствора. Единственным фактором, определяющим скорость разложения амальгам в данных условиях, является их концентрация.

Для сопоставления полученных нами данных с данными предыдущих работ в табл. 2 сведены плотности тока разложения 0,55 N амальгам Li и K в растворах электролитов (pH ~12—13) по данным разных авторов *. Поскольку выражение результатов экспериментов в ряде работ весьма от-
лично друг от друга, нами произведен соответствующий пересчет.

Загрязнения на поверхности амальгамы, попавшие, например, из стекла, меняют не только величину скорости разложения, но и характер кинетической зависимости. На рис. 4 приведены опыты по разложению амальгамы Li в 0,1 N LiOH. При тщательном удалении загрязненных участков с поверхности амальгамы (кривая 1) скорость разложения оказывается наименьшей и пропорциональна концентрации амальгамы. Кривая 2 относится к случаю, когда загрязненные участки остались неуда-
ленными. После их удаления в момент, указанный стрелкой, скорость разложения резко падает и приближается к скорости, выраженной прямой 1. После внесения стеклянных осколков на чистую поверхность амальгамы (кривая 3), скорость разложения несколько возрастает и уже не пропорциональна концентрации амаль-

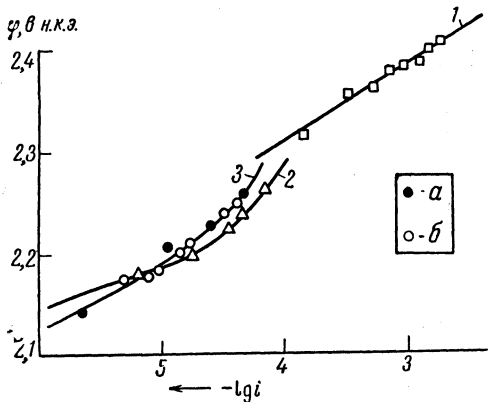


Рис. 3. Кривые $\varphi - \lg i$: 1 — амальгамы Li в 0,1 N LiOH; 2 — амальгамы Na в 0,1 N NaOH; 3 — амальгамы K в 0,1 N KOH (а) и в 0,1 N растворе KOH + KH_2PO_4 (б)

Таблица 1

$C_{ам}(N)$	Состав и конц. электролита	i , а/см ²	φ , в н. к. э.
0,54	0,1 N LiCl	$1,8 \cdot 10^{-3}$	2,413
0,51	0,55 N LiCl	$1,6 \cdot 10^{-3}$	2,374
0,47	2,0 N LiCl	$1,5 \cdot 10^{-3}$	2,313
0,45	10,8 N LiCl	$2,0 \cdot 10^{-3}$	2,111
0,50	0,63 N LiOH	$1,6 \cdot 10^{-3}$	2,352
0,50	2,20 N LiOH	$1,6 \cdot 10^{-3}$	2,325
0,50	5,0 N LiOH	$1,5 \cdot 10^{-3}$	2,307

Таблица 2

Плотность тока разлож. 0,55 N амальгам		Источник
Li	K	
$15 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$	(4)
$6 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	(8)
$5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	(9)
$1,6 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	Наши данные

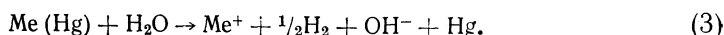
* В (10) для случая разложения ~0,2 N амальгамы Na в насыщенном растворе NaCl получена $i = 3,47 \cdot 10^{-7}$ а/см². Опыты проводились в условиях, где не была обеспечена полная гармоничность.

амы. В этом случае, как и в случае кривой 2, процесс разложения лучше описывается уравнением (1).

Проведенные нами опыты показали, что катодная поляризация амальгам Li в растворе $N(CH_3)_4J$ до потенциала 2,73 в н. к. э. не влияет на скорость

их разложения. Было также найдено, что смешанная амальгама Li и K разлагается в растворе $LiOH + KOH$ со скоростью, являющейся суммой скоростей разложения амальгам Li и K в отдельности.

На основе полученных нами данных можно сделать вывод, что процесс разложения амальгам щелочных металлов растворами с высоким pH, при условии достаточной чистоты проведения опыта, протекает путем непосредственного взаимодействия поверхностных атомов металла амальгамы с молекулами воды по упрощенной схеме (3) без разделения катодного и анодного процессов:



Этот вывод находится в согласии с предположением, высказанным Бокрисом и Уотсоном, хотя в условиях их опытов реакция (3) и не могла наблюдаться, так как (см. табл. 2) полученные этими авторами скорости разложения амальгам значительно выше найденных нами, т. е. поверхность амальгам в опытах Бокриса и Уотсона была загрязненной. Однако в отличие от того, что предполагали авторы работы (9), кинетика реакции разложения амальгам в сильно щелочной среде выражается уравнением (2) первого порядка. Попадание на поверхность амальгамы загрязнений, водородное перенапряжение на которых снижено, приводит к разделению катодного и анодного процессов. Кинетика разложения амальгам в этих условиях близка к зависимости, выраженной уравнением (1) и вытекающей из электрохимических представлений. Как будет показано в следующей работе, кинетика разложения амальгам в фосфатных буферных растворах при $pH < 10$ следует уравнению (1) и подчиняется электрохимическому механизму и в условиях максимальной чистоты.

Выражаем глубокую благодарность академику А. Н. Фрумкину за советы и внимание, оказанные при выполнении этой работы.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
26 VI 1961

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. Brönsted, N. Кане, J. Am. Chem. Soc., **53**, 3624 (1931). ² F. Fletcher, M. Kilpatrick, J. Phys. Chem., **42**, 113 (1938). ³ W. Dunning, M. Kilpatrick, J. Phys. Chem., **42**, 215 (1938). ⁴ С. И. Склярёнок, Б. А. Сахаров, ЖФХ, **21**, 97 (1947); ЖПХ, **20**, 406 (1947); ЖОХ, **17**, 1385 (1947). ⁵ G. Trümpler, K. Gut, Helv. chim. acta, **33**, 1922 (1950); **34**, 2044 (1951). ⁶ А. Н. Фрумкин, Zs. phys. Chem., **A160**, 116 (1932). ⁷ L. Hammet, A. Lorch, J. Am. Chem. Soc., **54**, 2128 (1932). ⁸ О. Л. Капцан, З. А. Иофа, ЖФХ, **26**, 193, 201 (1952). ⁹ J. O'M. Bockris, R. Watson, J. Chim. Phys., **49**, 70 (1952). ¹⁰ Г. И. Волков, ЖФХ, **27**, 194 (1953); **29**, 390 (1955). ¹¹ I. Ueda, Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ., **22**, 448 (1933).