

## ЗАВИСИМОСТЬ ЭФФЕКТА АМАЛЬГАМЫ АММОНИЯ ОТ ПОТЕНЦИАЛА ЭЛЕКТРОЛИЗА

А. В. КОНЬКОВА, А. Г. СТРОМБЕРГ

Рассматривая вопрос о влиянии потенциала электролиза на эффект амальгамы аммония (ЭАА), следует прежде всего обратить внимание на некоторые особенности, имеющие место при наличии этого эффекта.

Как известно, при проведении электролиза в отсутствие ЭАА соотношение поверхностей катода и анода подбирается таким образом, чтобы плотность тока (соответственно и поляризация) анода была значительно меньше плотности тока катода. При этом можно считать, что анод практически не поляризуется и его потенциал остается постоянным. Величина падения напряжения в растворе ( $iR$ ) настолько мала, что ею можно пренебречь. Тогда вместо уравнения

$$E = \varphi_a - \varphi_k + iR \quad (1)$$

можно записать:

$$\Delta E = -\Delta\varphi_k \quad (2)$$

( $E$  — напряжение, наложенное на ячейку;  $i$  — ток электролиза;  $R$  — сопротивление раствора;  $\varphi_a$ ,  $\varphi_k$  — соответственно потенциалы анода и катода).

В условиях ЭАА ток электролиза увеличивается по сравнению с током без ЭАА на 2—3 порядка (из-за довольно большой концентрации разряжающихся ионов аммония и увеличения поверхности катода), при этом омическое падение напряжения в растворе достигает значительной величины, и равенство (2) не соблюдается. Потенциал анода (нас. к. э.) в условиях ЭАА остается постоянным, что обеспечивается его большой поверхностью  $\simeq 12,5 \text{ см}^2$ .

Таким образом, если в практике АПН под термином «потенциал электролиза» понимается обычно напряжение, наложенное на ячейку (и равное потенциалу катода), которое задается и поддерживается во время предварительного электролиза постоянным, то в условиях ЭАА под потенциалом электролиза понимается величина потенциала катода по отношению ко второму вспомогательному электроду сравнения.

Необходимо отметить, что на величину потенциала катода определенным образом влияет концентрация ионов аммония в растворе. В общем случае для напряжения, наложенного на ячейку, имеем выражение (1) или

$$-\varphi_k = E - \varphi_a - iR. \quad (3)$$

Разряд аммония на ртути — процесс обратимый, однако при малых перенапряжениях для тока аммония (значительно меньшего величины предельного тока) можно принять справедливое выражение

$$i = K_I C_{\text{и}} e^{-\frac{\alpha}{b'} \varphi_{\text{к}}}, \quad (4)$$

где  $K_I$  — константа скорости электролитической реакции при  $\varphi_{\text{к}} = 0$ ;  $C_{\text{и}}$  — концентрация ионов аммония в растворе;  $\alpha$  — коэффициент переноса;  $b' = \frac{RT}{F}$  ( $F$  — число Фарадея).

Подставляя (4) в (3), получим

$$(\varphi_{\text{к}} + E - \varphi_{\text{а}}) e^{\frac{\alpha}{b'} \varphi_{\text{к}}} = R K_I \cdot C_{\text{и}}. \quad (5)$$

Из этого уравнения видим, что при постоянстве  $E$  и  $\varphi_{\text{а}}$  концентрация ионов аммония сложным образом влияет на величину  $\varphi_{\text{к}}$ , причем это влияние усиливается с уменьшением абсолютной величины  $\varphi_{\text{к}}$ , т. е. с уменьшением напряжения.

Действительно, при внешнем напряжении  $E = 2,5$  в потенциал катода ( $\varphi_{\text{к}}$ ), измеренный с помощью капилляра Луггина по отношению ко второму вспомогательному электроду (нас. к. э.), в растворах с концентрацией иона аммония 0,1; 0,2 и 1,0 г-ион/л оказался равным соответственно — 1,96; — 1,94 и — 1,88 в<sup>1</sup>). Для тех же концентраций иона аммония при напряжении 4,0 в значения потенциала катода равны соответственно — 2,00; — 1,99 и — 1,97 в. Из сравнения этих опытных данных можно видеть, что при одинаковых концентрациях иона аммония в растворе большему значению внешнего напряжения соответствует более отрицательные значения потенциала катода, причем с изменением концентрации при большем напряжении наблюдается более слабое изменение потенциала катода. Эти опытные факты качественно хорошо объясняются формулой (5). При постоянстве  $C_{\text{и}}$  в правой части уравнения (5) и при увеличении  $E$  в левой части уравнения для сохранения равенства величина  $\varphi_{\text{к}}$  должна стать менее положительной (более отрицательной).

В условиях ЭАА катодная поляризация ртутного электрода в определенной степени ограничена разрядом катионов фона ( $\text{NH}_4^+$ ), как правило, присутствующих в растворе в большом количестве. Опыты, проведенные нами для выяснения зависимости между внешним напряжением  $E$  и потенциалом катода, показывают, что в интервале напряжения от 1 до  $\sim 2$  вольт, когда ион аммония еще не разряжается, между  $E$  и  $\varphi_{\text{к}}$  существует прямая пропорциональность. С дальнейшим ростом напряжения, когда потенциал катода становится отрицательнее равновесного потенциала иона аммония в растворе данной концентрации, на ртутной капле идет процесс восстановления ионов  $\text{NH}_4^+$ , причем значение тока  $i$  возрастает. При этом увеличение напряжения теперь лишь незначительно сдвигает потенциал катода в сторону отрицательных значений, вызывая в основном увеличение омического падения напряжения в растворе.

Следует отметить также, что потенциал катода во время электролиза в условиях ЭАА несколько сдвигается в положительную сторону.

При проведении электролиза в условиях ЭАА поверхность ртутной капли ( $S$ ) с течением времени увеличивается, плотность тока на катоде

<sup>1</sup>) Разность потенциалов между катодом и вторым вспомогательным электродом измерялась с помощью потенциометра ППТВ-1 с точностью  $\pm 0,005$  в.

при этом уменьшается (при  $i \approx \text{const}$ ). В свою очередь уменьшение плотности тока вызывает уменьшение перенапряжения катода ( $\eta$ ), которое связано с плотностью тока уравнением

$$\eta = \frac{RT}{\alpha zF} \ln \frac{i}{S} \quad (6)$$

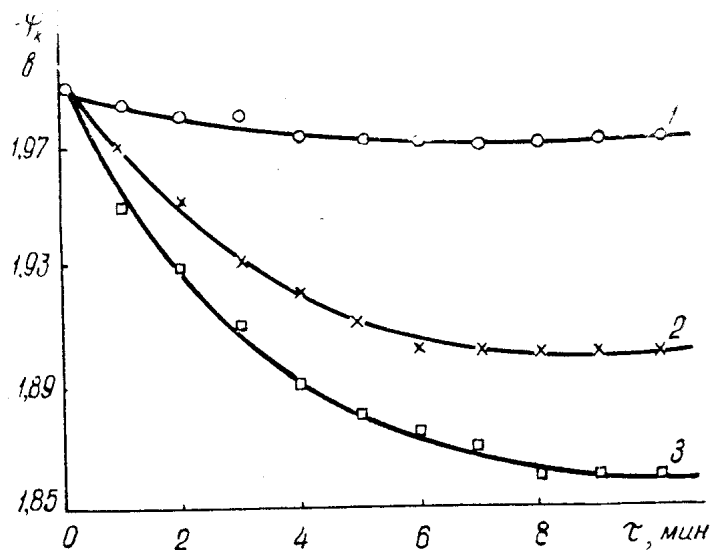


Рис. 1. Зависимость потенциала катода от времени электролиза в растворах  $\text{NH}_4\text{Cl}$  различной концентрации. Кривая 1 —  $C_{\text{NH}_4^+} = 0,01$  н; кривая 2 —  $C_{\text{NH}_4^+} = 0,1$  н; кривая 3 —  $C_{\text{NH}_4^+} = 1,0$  н

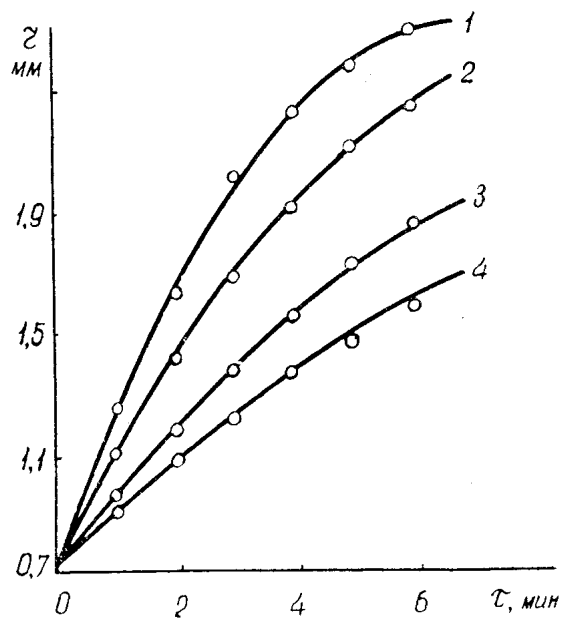


Рис. 2. Зависимость радиуса капли от времени электролиза при различных потенциалах катода: 1 —  $\varphi_{\text{K}} = -1,99$  в; 2 —  $\varphi_{\text{K}} = -1,97$  в; 3 —  $\varphi_{\text{K}} = -1,95$  в; 4 —  $\varphi_{\text{K}} = -1,93$  в

С увеличением концентрации ионов аммония в растворе скорость роста капли амальгамы аммония увеличивается [1]. Соответственно этому скорость изменения плотности тока и величины потенциала като-

да с ростом  $C_{\text{NH}_4}$  также должна возрастать. Это положение подтверждается на опыте. На рис. 1 кривыми 1, 2, 3 представлены результаты измерений потенциала катода в различные моменты времени электролиза, проведенного в 0,01; 0,1 и 1,0 н. растворах  $\text{NH}_4\text{Cl}$  при внешнем напряжении 4,0 вольта. Из сравнения этих кривых легко видеть, что наибольшее изменение потенциала катода во времени и с наибольшей скоростью происходит в наиболее концентрированном растворе.

Влияние потенциала электролиза на кинетику роста капли амальгамы аммония представлено на рис. 2. Опыты по изучению этого влияния проводились при следующих условиях:

$$C_{\text{NH}_4^+} = 1,0 \text{ г} = \text{ион/л}; V = 10 \text{ мл}; \text{pH} = 9, t = 16^\circ\text{C}.$$

Из рис. 2 видно, что с повышением значения потенциала электролиза скорость роста капли амальгамы аммония увеличивается. Однако, как показали эксперименты, при этом от потенциала электролиза зависит лишь время достижения предельного радиуса капли амальгамы аммония, а не сама величина этого радиуса.

---