

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; φ_a , φ_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

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

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

Подставляя (4) в (3), получим

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

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 в¹). 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 соответствуют 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 $C_{\text{н}}$ 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 (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 ~ 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 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

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

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

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

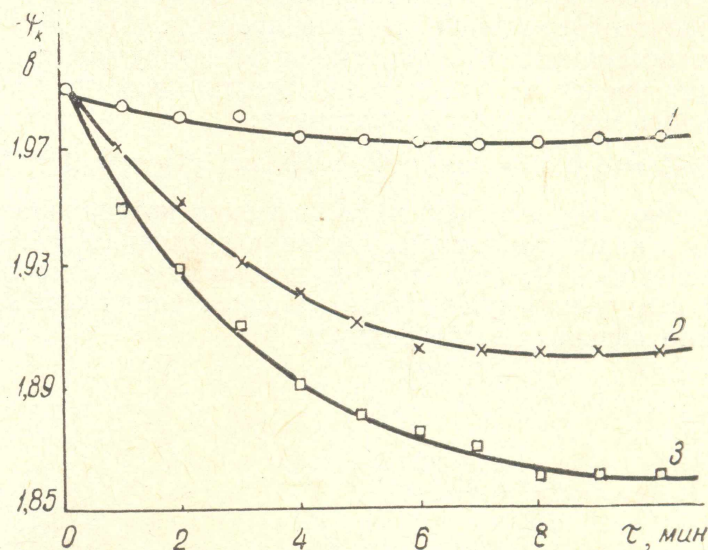


Рис. 1. Зависимость потенциала катода от времени электролиза в растворах NH_4Cl различной концентрации. Кривая 1 — $C_{\text{NH}_4^+} = 0,01$ н; кривая 2 — $C_{\text{NH}_4^+} = 0,1$ н; кривая 3 — $C_{\text{NH}_4^+} = 1,0$ н

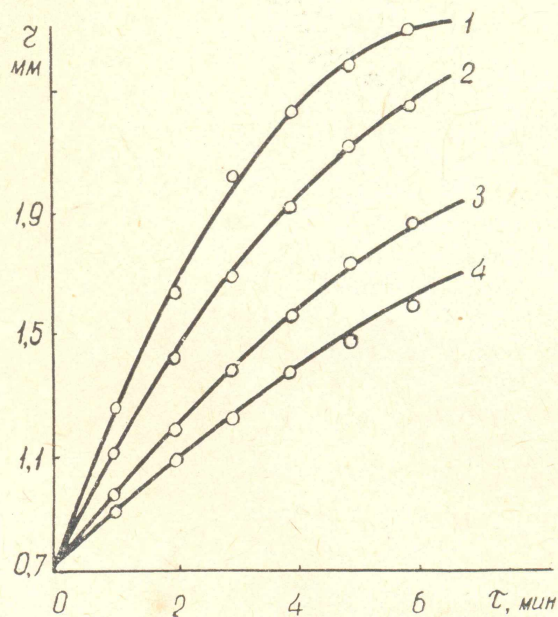


Рис. 2. Зависимость радиуса капли от времени электролиза при различных потенциалах катода: 1 — $\varphi_K = -1,99$ в; 2 — $\varphi_K = -1,97$ в; 3 — $\varphi_K = -1,95$ в; 4 — $\varphi_K = -1,93$ в

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_{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 NH_4Cl при внешнем напряжении 4,0 вольт. 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.