

Н. В. НИКОЛАЕВА и А. А. ГРОСМАН

ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ АНИОНА $S_2O_8^{2-}$ НА ПЛАТИНОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ

(Представлено академиком А. Н. Фурмкиным 30 I 1954)

В опубликованных за последнее время работах по исследованию электровосстановления анионов было показано, что скорость катодного восстановления анионов определяется замедленностью самого акта разряда (1). На основе теории замедленного разряда можно объяснить многие особенности процесса восстановления анионов, в том числе и наблюдаемый в разбавленных растворах на кривых зависимости тока от потенциала резкий спад тока вблизи точки нулевого заряда электрода. Зависимость начала спада тока на поляризационной кривой от положения нулевой точки была ранее обнаружена при восстановлении $S_2O_8^{2-}$ и $[Fe(CN)_6]^{3-}$ на кадмиевом и $S_2O_8^{2-}$ на свинцовом вращающихся электродах (2). Представлялось интересным проверить существование той же зависимости при восстановлении $S_2O_8^{2-}$ на платиновом электроде.

Исследование велось на гладком платиновом вращающемся электроде в атмосфере азота. Все потенциалы в работе даны по отношению к нормальному каломельному электроду.

На рис. 1 приведена катодная поляризационная кривая, снятая на платиновом электроде в растворе $10^{-3} N K_2S_2O_8$ (рис. 1, 4). Как видно из рисунка, восстановление персульфат-иона на платине начинается при потенциале 0,4 в; при увеличении поляризации ток достигает значений тока диффузии, который пропорционален концентрации $S_2O_8^{2-}$ в растворе. При дальнейшем увеличении катодной поляризации ток при потенциале, который лежит несколько отрицательнее точки нулевого заряда платины ($-0,17$ в), резко падает до очень низкого значения и начинает вновь расти лишь при сильно отрицательных потенциалах. Если в раствор прибавить индифферентный электролит, то происходит заметное уменьшение спада тока (рис. 1, 3, 2), а при концентрации Na_2SO_4 , равной 0,1 N, спад тока совсем исчезает и кривая восстановления $S_2O_8^{2-}$ принимает нормальный вид (рис. 1, 1). Наблюдаемый спад тока может быть объяснен, если учесть, что отрицательный заряд поверхности электрода создает препятствие для реакции, в которой участвует отрицательно заряженный анион.

Эффективность добавляемого электролита зависит от валентности катиона (см. рис. 2). Чем выше валентность катиона, тем при меньших его концентрациях исчезает минимум тока. Так, минимум на поляризационных кривых восстановления $S_2O_8^{2-}$ на платиновом электроде исчезает при концентрации Na^+ , равной 0,1 N, и Th^{4+} , равной $10^{-4} N$. Однако влияние валентности не столь сильно выражено, как в случае ртути. В противоположность ускоряющему действию катионов на процесс восстановления $S_2O_8^{2-}$, присутствие анионов вызывает резкое торможение реакции.

Как известно, анионы адсорбируются на положительно заряженной и слабо отрицательно заряженной поверхности. При положительном за-

ряде поверхности скорость реакции восстановления $S_2O_8^{2-}$ падает в зависимости от природы индифферентного аниона в ряду: $SO_4^{2-} > Cl^- > Br^-$ (см. рис. 3).

Если сравнить потенциалы, при которых величина тока достигает значений $0,7i_d$ (i_d — предельный ток диффузии), то получим для 0,01 N растворов Na_2SO_4 0,1 в, KCl 0,28 в, KBr 0,43 в, т. е. при переходе от 0,01 N Na_2SO_4 к 0,01 N KBr потенциал сдвигается на 0,33 в в отрицательную сторону. При отрицательном заряде поверхности электрода так-

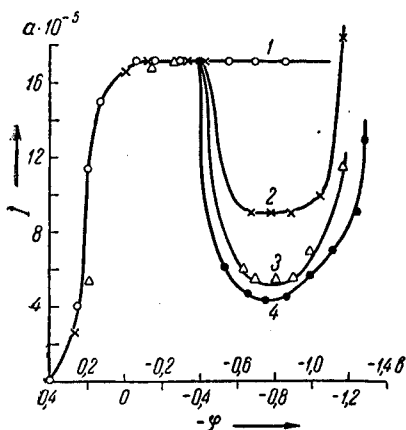


Рис. 1. Поляризационные кривые на платиновом электроде. 1 — в растворе $10^{-3} N K_2S_2O_8 + 10^{-1} N Na_2SO_4$; 2 — в растворе $10^{-3} N K_2S_2O_8 + 10^{-2} N Na_2SO_4$; 3 — в растворе $10^{-3} N K_2S_2O_8 + 10^{-3} N Na_2SO_4$; 4 — в растворе $10^{-3} N K_2S_2O_8$.

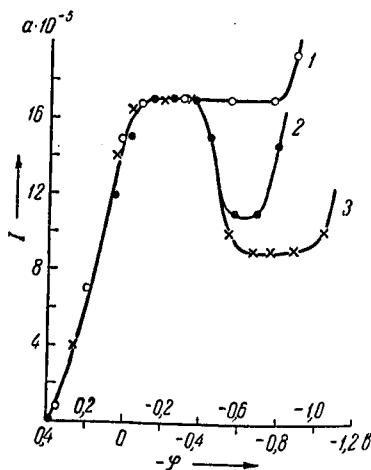


Рис. 2. Поляризационные кривые на платиновом электроде. 1 — в растворе $10^{-3} N K_2S_2O_8 + 10^{-4} N Th(NO_3)_4$; 2 — в растворе $10^{-3} N K_2S_2O_8 + 10^{-3} N La_2(SO_4)_3$; 3 — в растворе $10^{-3} N K_2S_2O_8 + 10^{-2} N Na_2SO_4$.

же наблюдается зависимость скорости реакции от природы аниона. Однако зависимость эта выражена более слабо и анионы располагаются в другой последовательности по сравнению с той, которая наблюдается в области положительных зарядов: сила тока растет в ряду $SO_4^{2-} < Cl^- < Br^-$. Аналогичное обращение последовательности действия анионов при переходе к отрицательным зарядам наблюдается и в случае восстановления $S_2O_8^{2-}$ на ртути.

В литературе до настоящего времени утвердилось мнение, что любые процессы электровосстановления на платине так или иначе связаны с атомарным водородом, адсорбированным на поверхности платины. Однако полученные нами данные по спаду тока на поляризационных кривых восстановления $S_2O_8^{2-}$ и зависимость этого явления от концентрации и природы постороннего электролита подобны явлениям, наблюдаемым при восстановлении $S_2O_8^{2-}$ на кадмиевом и свинцовом электродах и могут быть объяснены только в предположении, что разряд $S_2O_8^{2-}$ на платине является медленной реакцией, скорость которой зависит от распределения потенциала в двойном слое на границе металл — раствор. Нами показано, что восстановление $S_2O_8^{2-}$ на платине происходит без участия ионов водорода.

На рис. 4 приведены поляризационные кривые восстановления $S_2O_8^{2-}$ в кислых, нейтральных и щелочных растворах (изменение значений pH осуществлялось добавлением H_2SO_4 и $NaOH$). Как видно, переход от кислых растворов к нейтральным не приводит к заметному сдвигу первого участка кривой. Сдвиг же, наблюдаемый при переходе от нейтральных к щелочным растворам, объясняется известным из литературы изменением состояния поверхности платины в щелочных растворах (3).

Если бы ион водорода участвовал в реакции восстановления $S_2O_8^{2-}$, то это должно было сказаться на третьем участке нисходящей ветви кривой: при переходе от растворов с pH 3 к растворам с pH 11 должен наблюдаться сдвиг потенциала $\sim 0,5$ в. В действительности наблюдаемый сдвиг потенциала составляет всего 0,05—0,1 в. Ход кривой на четвертом участке определяется процессом выделения водорода на платине и, естественно, сильно зависит от pH раствора. Потенциалы, при которых происходит подъем кривых, совпадают с известными из литературных данных потенциалами выделения водорода на платиновом электроде.

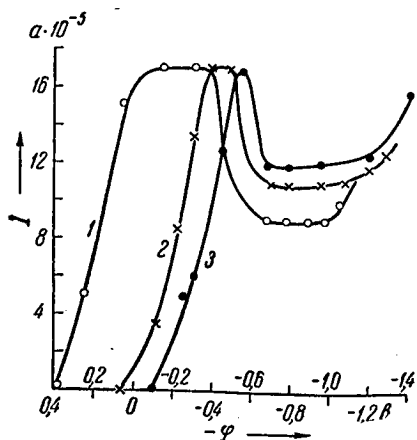


Рис. 3. Поляризационные кривые на платиновом электроде. 1 — в растворе $10^{-3} N K_2S_2O_8 + 10^{-2} N Na_2SO_4$; 2 — в растворе $10^{-3} N K_2S_2O_8 + 10^{-2} N KCl$; 3 — в растворе $10^{-3} N K_2S_2O_8 + 10^{-2} N KBr$

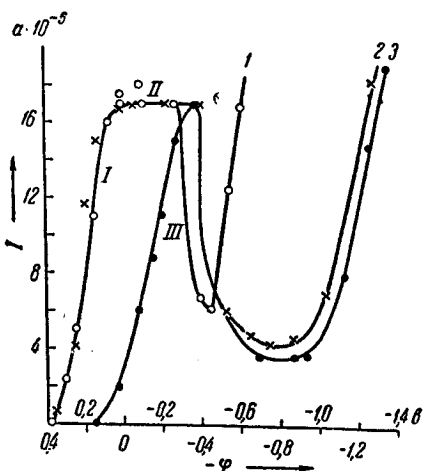


Рис. 4. Поляризационные кривые на платиновом электроде, снятые в растворе $10^{-3} N K_2S_2O_8$ с различными значениями pH: 1 — pH 3, 2 — pH 7, 3 — pH 11

Начало спада на поляризационных кривых восстановления на платиновом электроде происходит при потенциалах на 0,1—0,2 в отрицательнее, чем точка нулевого заряда платины, найденная из данных адсорбционных измерений. Вопрос о положении точки начала спада поляризационной кривой по отношению к точке нулевого заряда был разобран в работе Т. В. Калиш и А. Н. Фрумкина (4).

Наблюдаемый нами минимум тока на $i - \phi$ кривых восстановления $S_2O_8^{2-}$ на платине может полностью исчезать при определенных условиях обработки поверхности платинового электрода, что дает возможность судить о состоянии поверхности платины по изменению хода поляризационных кривых в разбавленных растворах. Однако эти данные носят предварительный характер и требуют дальнейшего исследования.

В заключение считаем своим приятным долгом выразить благодарность акад. А. Н. Фрумкину за постоянное руководство и исключительное внимание к работе.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
30 I 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Т. А. Крюкова, ДАН, 65, 517 (1949); А. Н. Фрумкин, Г. М. Флорианович, ДАН, 80, 907 (1950); Г. М. Флорианович, Электровосстановление анионов на ртутном катоде, Диссертация, МГУ, 1951; А. И. Левин, Е. А. Укше, Н. С. Брылина, ДАН, 88, 697 (1953); Н. В. Николаева, В. Н. Преснякова,

ДАН, 87, 61 (1952). ² Н. В. Николаева, Н. С. Шапиро, А. Н. Фрумкин,
ДАН, 86, 581 (1952). ³ А. Н. Фрумкин, А. И. Шлыгин, Изв. АН СССР, сер.
хим., 773 (1936) ⁴ Т. В. Калиш, А. Н. Фрумкин, ЖФХ, 28, № 3 (1954).