

Академик А. Н. ФРУМКИН, О. А. ПЕТРИЙ и Н. В. НИКОЛАЕВА-ФЕДОРОВИЧ

МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ АНИОНА $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$
НА РТУТНОМ КАПЕЛЬНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

А. Н. Фрумкин и Г. М. Флорианович (1) вывели приближенное уравнение, которое позволило рассчитать кривые восстановления аниона $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ в присутствии различных концентраций KCl в предположении медленности стадии присоединения электронов анионом, отталкиваемым заряженной поверхностью электрода. При изучении восстановления $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ими были получены поляризационные кривые, на которых, в отличие от случая восстановления $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, не наблюдалось увеличения скорости реакции после минимума в области сильно отрицательных потенциалов. Последнее обстоятельство наводило на мысль об иной природе медленной стадии в случае восстановления $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, например, о медленном проникновении аниона в поле двойного слоя в соответствии с теорией, развитой В. Г. Левичем (2, 3). В последнее время были высказаны и другие предположения о механизме восстановления анионов (4, 5).

В связи с этим нами было предпринято более подробное исследование механизма восстановления аниона $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ на ртутном капельном электроде. Измерения проводились в ячейке из йенского стекла (6) на капилляре с константами $m = 1,25$ мг/сек и $\tau = 6,1$ сек. при $\phi = -0,5$ в. Кривые исправлялись на токи заряжения, которые определялись для растворов $10^{-3} N \text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ с различными добавками по измерениям в растворах $10^{-3} N \text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ с теми же концентрациями добавок, а для растворов $10^{-3} N \text{Cs}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ и $10^{-3} N \text{Li}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ — в растворах с соответствующими концентрациями CsCl и LiCl. На

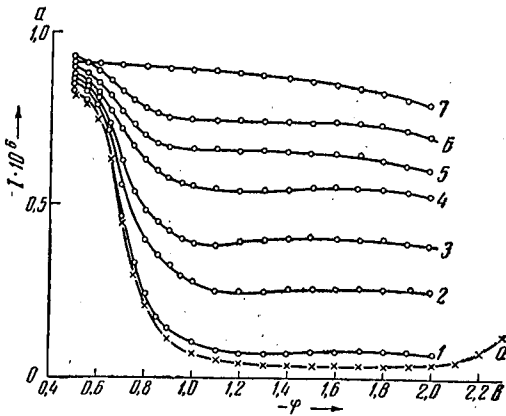


Рис. 1. Поляризационные кривые восстановления $10^{-3} N \text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ в присутствии KCl в концентрациях: 1 — 0, 2 — $5 \cdot 10^{-4} N$, 3 — $10^{-3} N$, 4 — $1,5 \cdot 10^{-3} N$, 5 — $2 \cdot 10^{-3} N$, 6 — $3 \cdot 10^{-3} N$, 7 — $3 \cdot 10^{-2} N$. а — поляризационная кривая восстановления $10^{-3} N \text{Li}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$

всех рисунках приведены только те части кривых, которые не искажены анодным растворением ртути и полярографическими максимумами первого рода. Потенциалы ϕ даны в вольтах против н.к.э.

1. Анион $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ в растворе $10^{-3} N \text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ в присутствии $3 \cdot 10^{-2} N$ KCl дает нормальную поляризационную кривую (рис. 1, 7). Величина предельного тока совпадает с значением, рассчитанным по уравнению Ильковича с $D = 8,9 \cdot 10^{-6}$ см²/сек. При уменьшении общей концентрации электролита на кривой восстановления $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ в области потенциала нулевого заряда появляются спады тока (рис. 1, 1—6). При $\phi = -1,2$ ток достигает минимального значения и затем почти не меняется с потенциалом. Величина минимального тока не зависит от высоты ртутного столба, что указывает на его кинетическую природу. Спады тока с аналогичным после-

дующим ходом кривых наблюдаются в растворах $2 \cdot 10^{-3} N$ и $3 \cdot 10^{-3} N$ $K_3Fe(CN)_6$, а также в растворах $10^{-3} N Cs_3Fe(CN)_6^*$ и $10^{-3} N Li_3Fe(CN)_6$ с добавками соответственно $CsCl$ и $LiCl$. В растворах $10^{-3} N Li_3Fe(CN)_6$ (рис. 1) с добавками $LiCl$ при потенциалах отрицательнее $-2,0$ наблюдается возрастание тока с потенциалом.

2. Для определения зависимости скорости восстановления $Fe(CN)_6^{3-}$ от потенциала поляризационные кривые были исправлены на концентрационную поляризацию по уравнению точной теории концентрационной поляризации для реакции первого порядка на капельном электроде Меймана — Багоцкого (8). Расчет показывает, что скорость восстановления $Fe(CN)_6^{3-}$ после достижения минимума с дальнейшим увеличением поляризации возрастает на 30—40% (рис. 2). Отсутствие подъема тока на экспериментальных кривых восстановления

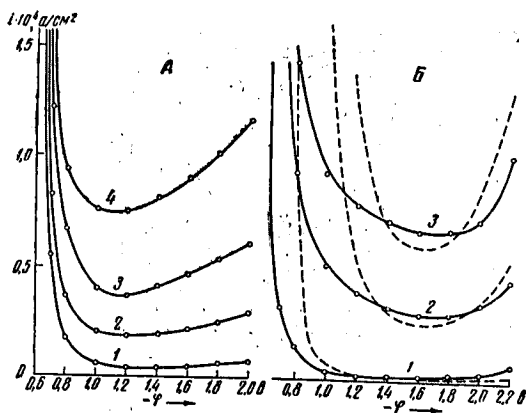


Рис. 2. Зависимость скорости восстановления $Fe(CN)_6^{3-}$ от потенциала. А — в растворах $10^{-3} N K_3Fe(CN)_6$ в присутствии KCl в концентрациях: 1—0, 2— $5 \cdot 10^{-4} N$, 3— $10^{-3} N$, 4— $1,5 \cdot 10^{-3} N$; Б — в растворах $10^{-3} N Li_3Fe(CN)_6$ в присутствии $LiCl$ в концентрациях: 1—0, 2— $2 \cdot 10^{-3} N$, 3— $3 \cdot 10^{-3} N$. Пунктир — кривые, рассчитанные по уравнению (1)

$Fe(CN)_6^{3-}$ при сильно отрицательных потенциалах объясняется тем, что скорость восстановления этого аниона лишь медленно возрастает с ростом

катодного потенциала, а период капания, а следовательно, и площадь капли, которой пропорционален кинетический ток, заметно убывают с увеличением отрицательного заряда поверхности. 3. Измерения в растворах $10^{-3} N K_3Fe(CN)_6$, $10^{-3} N Cs_3Fe(CN)_6$ и $10^{-3} N Li_3Fe(CN)_6$ с различными добавками соответственно KCl , $CsCl$ и $LiCl$ показывают, что скорость восстановления $Fe(CN)_6^{3-}$ во всех случаях пропорциональна концентрации постороннего катиона C в степени 3,0—3,2. При восстановлении $S_2O_8^{2-}$ в присутствии KCl и $CsCl$ показатель степени при C для зависимости скорости реакции от C изменяется от 1,3 при $\phi = -0,75$ до 2,0 при $\phi = -1,35$.

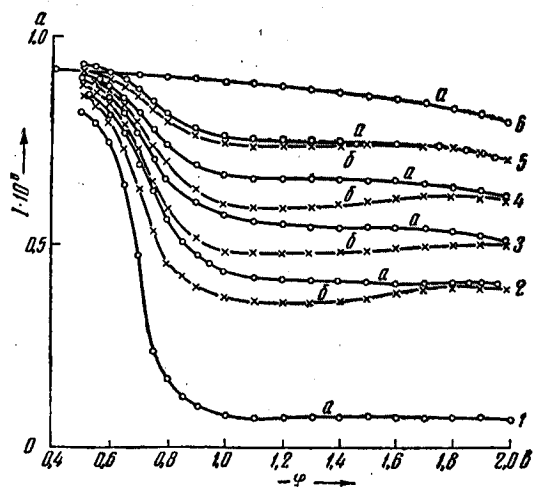


Рис. 3. Поляризационные кривые восстановления $10^{-3} N K_3Fe(CN)_6$ в присутствии KCl (а) и $K_4Fe(CN)_6$ (б) в концентрациях: 1—0, 2— $10^{-3} N$, 3— $1,5 \cdot 10^{-3} N$, 4— $2 \cdot 10^{-3} N$, 5— $3 \cdot 10^{-3} N$, 6— $10^{-1} N$

$Fe(CN)_6^{3-}$ увеличивается в 4 раза при замене K^+ на равную концентрацию Cs^+ . В случае восстановления $S_2O_8^{2-}$ скорость реакции при переходе от KCl к $CsCl$ возрастает в 7 раз.

4. Скорость восстановления

* $Cs_3Fe(CN)_6$ и $Li_3Fe(CN)_6$ были синтезированы из $K_3Fe(CN)_6$ по методике, описанной в (7).

5. Температурный коэффициент реакции восстановления $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ имеет положительное значение и зависит, как и в случае $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (8, 9), от природы катиона фона. В интервале температур от 0 до 30° скорость реакции увеличивается на 10% в растворе $10^{-3} N \text{Cs}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 + 10^{-3} N \text{CsCl}$, на 20% в растворе $10^{-3} N \text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 + 1,5 \cdot 10^{-3} N \text{KCl}$ и в 2 раза в растворе $10^{-3} N \text{Li}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 + 3 \cdot 10^{-3} N \text{LiCl}$.

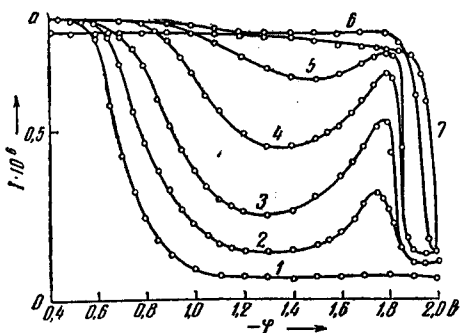


Рис. 4. Поляризационные кривые восстановления $10^{-3} N \text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ в присутствии $[(\text{C}_6\text{H}_{13})_4\text{N}] \text{Br}$ в концентрациях: 1—0, 2— $5 \cdot 10^{-6} N$, 3— $10^{-5} N$, 4— $1,5 \cdot 10^{-5} N$, 5— $2 \cdot 10^{-5} N$, 6— $5 \cdot 10^{-5} N$, 7— $10^{-4} N$

6. При отрицательных зарядах поверхности увеличение заряда анионов фона в ряду $\text{Cl}^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ приводит к уменьшению скорости восстановления $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ (рис. 3) и $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, в то время как специфически адсорбирующиеся галлоидные анионы ($\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$) при тех же потенциалах увеличивают скорость восстановления $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (10) и не оказывают влияния на скорость восстановления $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$.

7. Органические катионы $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$, $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]^+$, $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^{3+}$, $[(\text{C}_5\text{H}_{11})_4\text{N}]^+$ и $[(\text{C}_6\text{H}_{13})_4\text{N}]^+$ увеличивают скорость восстановления $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ во всей области потенциалов их адсорбции. Эффективность действия катионов возрастает с увеличением их концентрации и длины углеродной цепи. В случае добавок $[(\text{C}_6\text{H}_{13})_4\text{N}]^+$ обнаружено усиление влияния органического катиона на скорость восстановления $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ в области сильно отрицательных потенциалов, как это уже наблюдалось нами ранее при восстановлении $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ в присутствии $[(\text{C}_5\text{H}_{11})_4\text{N}]^+$ и $[(\text{C}_6\text{H}_{13})_4\text{N}]^+$ (11). Это явление можно объяснить на основании предположения о деформации органических катионов при высоких отрицательных зарядах поверхности, приводящей к изменению соотношения между положением центра активированного комплекса разряжающегося аниона и положительным зарядом катиона (12).

На основании совокупности полученных экспериментальных результатов и различных предложенных в настоящее время схем электровосстановления анионов (1, 2, 4) можно сделать вывод, что механизм восстановления $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ не отличается принципиально от механизма восстановления $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ и что скорость восстановления $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ определяется замедленным присоединением электрона к частице $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ вблизи поверхности электрода.

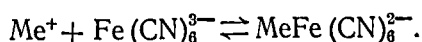
Исходя из этого предположения, нами был проведен расчет кривых восстановления $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ подобно тому, как это было сделано для случая восстановления $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (1), с тем, однако, отличием, что учет концентрационной поляризации производился не по приближенной формуле, а согласно теории Меймана — Багоцкого (8). Величина α определялась по восходящей части кривых и оказалась равной 0,16. Как видно из рис. 2, теоретические кривые, рассчитанные по уравнению

$$i = kC_A \exp \frac{\alpha F}{RT} \left(-\phi + \frac{3 + \alpha}{\alpha} \phi_1 \right), \quad (1)$$

где C_A — объемная концентрация анионов, k — константа, равная в данном случае $1,25 \cdot 10^{12}$ а·см/моль, передают общую форму опытных кривых. Однако между ними наблюдаются и расхождения, достигающие в области потенциалов от $-1,2$ до $-2,2$ 20%. Если учитывать логарифмическую зависимость ϕ_1 -потенциала от концентрации электролита при достаточно отрицательных потенциалах, то из уравнения (1) следует, что скорость восстановления трехзарядного аниона должна возрастать пропорционально

концентрации однозарядного катиона фона в степени $3 + \alpha$ и аналогично скорость восстановления двухзарядного аниона — в степени $2 + \alpha$, что приближенно подтверждается на опыте. Однако такая же зависимость скорости реакции от концентрации катионов может быть выведена и из других схем восстановления.

Хотя уравнение (1) и выражает приближенно зависимость скорости реакции от потенциала электрода и концентрации фона, лежащая в основе его теория нуждается в существенном исправлении, так как она не позволяет объяснить наблюдаемые значения температурных коэффициентов реакции и их зависимость от радиуса катиона, на что уже указывалось ранее (^{3,6}). Вывод уравнения (1) предполагает, что ψ_1 -потенциал не изменяется вдоль поверхности электрода; в этом случае, однако, как показывает расчет по формуле Левича (²), скорость проникновения трех- и двухзарядного аниона в электрическое поле отрицательно заряженного электрода была бы при рассматриваемых потенциалах на много порядков меньше наблюдаемых скоростей реакции. Выход из этого противоречия заключается в учете неравномерности распределения потенциала в двойном слое или, что сводится к тому же, взаимодействия аниона с близлежащими катионом (или катионами). Тот факт, что ион $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, не обладающий значительной специфической адсорбируемостью, оказывает влияние на скорость процесса при столь отрицательных потенциалах, также не может быть объяснен, если не предположить, что в некоторых точках на не слишком больших расстояниях от сильно отрицательно заряженной поверхности электрода ψ_1 -потенциал может принимать близкое к нулю или даже положительное значение. Для того чтобы учесть роль катионов в процессе восстановления анионов, можно было бы, следуя Гирсту (⁴), сохраняя классическую картину строения двойного слоя, предположить, что восстановлению подвергаются ионные пары типа $\text{MeFe}(\text{CN})_6^{2-}$ или $\text{Me}_2\text{Fe}(\text{CN})_6^-$, образующиеся в объеме раствора, например, по реакции:



Однако при равномерном распределении потенциала вычисленная скорость проникновения двухзарядного аниона оказывается слишком малой; в случае однозарядного аниона для объяснения появления минимума на кривой зависимости скорости от потенциала следовало бы допустить неправдоподобно малое значение α ($\sim 0,05$). Кроме того, толщина реакционного слоя реакции (³), по-видимому, должна быть очень мала и не превышать толщину диффузного двойного слоя, что возвращает нас к представлению о решающем значении взаимодействия аниона с катионами в двойном слое, а не в объеме раствора.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
28 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Фрумкин, Г. М. Флорианович, ДАН, 80, 907 (1951); ЖФХ, 29, 1827 (1955); А. Н. Фрумкин, Усп. хим., 24, 933 (1955). ² В. Г. Левич, ДАН, 67, 309 (1949); ДАН, 124, 869 (1959). ³ А. Фрумкин, Trans. Farad. Soc., 55, 156 (1959). ⁴ L. Gierst, Cinétique d'approche et réactions d'électrodes irréversibles, 1958. ⁵ P. Kivalo, H. Laitinen, J. Am. Chem. Soc., 77, 5205 (1955); А. Фрумкин, N. Nikolajeva, J. Chem. Phys., 26, 1552 (1957); P. Kivalo, J. Phys. Chem., 61, 1126 (1957). ⁶ А. Н. Фрумкин, Н. В. Николаева-Федорович, Вестн. Моск. унив., сер. хим., 769 (1957). ⁷ I. Meuer, Zs. anorg. Chem., 115, 206 (1921). ⁸ Н. Н. Мейман, ЖФХ, 22, 1454 (1948); В. С. Багоцкий, ЖФХ, 22, 1466 (1948). ⁹ А. Н. Фрумкин, Тр. 4-го совещ. по электрохимии 1956 г., Изд. АН СССР, 1959, стр. 21; Н. В. Николаева-Федорович, Б. Б. Дамаскин, там же, стр. 150. ¹⁰ Т. В. Калиш, А. Н. Фрумкин, ЖФХ, 28, 473 (1954); А. Фрумкин, N. Nikolajeva-Fedorovich, R. Ivanova, Canad. J. Chem., 37, 253 (1959). ¹¹ О. А. Петрий, Дипломная работа МГУ, 1959 г. ¹² Н. В. Николаева-Федорович, Л. А. Фокина, О. А. Петрий, ДАН, 122, 639 (1958).