

О КИНЕТИКЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ. II

А. Л. Ротинян

Ленинградский индустриальный институт

Несмотря на большое число работ, посвященных выяснению механизма возникновения окислительно-восстановительных потенциалов на индифферентных электродах, до сих пор еще не выработан однозначный взгляд на этот вопрос.

Существующие теории либо рассматривают окислительно-восстановительные потенциалы, получаемые на индифферентных электродах, как соответственно водородные или кислородные, либо же приписывают электроду только функции передатчика электронов.

Математическая обработка обеих теорий, как известно, приводит к идентичному выражению для равновесного потенциала, вследствие чего из изучения равновесных потенциалов трудно извлечь какие-либо указания в пользу той или другой теории.

Глубже подойти к изучению механизма образования окислительно-восстановительных потенциалов позволяет, повидимому, изучение кинетики установления равновесных потенциалов.

Для этой цели пригодны, очевидно, только те окислительно-восстановительные электродные процессы, равновесные потенциалы которых на индифферентных электродах устанавливаются с измеримой скоростью.

Несмотря на довольно значительное количество замедленных окислительно-восстановительных электродных процессов, работ, посвященных изучению их кинетики, насколько нам известно, не существует.

В настоящем сообщении сделана попытка изучения кинетики установления равновесных потенциалов при помощи кривых потенциал — время.

Объектом изучения мы выбрали окислительно-восстановительные потенциалы смесей мышьяковой и мышьяковистой кислот.

Измерение потенциалов производилось компенсационным методом. Методика измерений и приготовления растворов подробно описана в первом сообщении.¹ Диффузионные потенциалы элиминированы не были; однако практически они во всех опытах оставались постоянными.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Как известно,^{2,3} потенциалы смесей мышьяковой и мышьяковистой кислот достигают своих равновесных значений либо при большом избытке ионов водорода, либо в присутствии так называемого „передатчика потенциала“, в качестве которого Лоимаранта² предложил водистый калий. Скорость установления потенциала при этом меняется в зависимости от изменения концентраций реагентов.

Для изучения изменения потенциалов со временем нужно было подобрать такое соотношение концентраций реагентов, которое, с одной стороны, не очень бы растягивало эксперимент, а с другой — позволяло бы спокойно производить измерения. В этом отношении оказалось удобным производить измерения с различным соотношением мышьяковой и мышьяковистой кислот в 1 н. HCl с добавкой к раствору 0.001 м/л KJ.

Предварительные опыты были произведены с раствором, содержащим 0.001 мол/л H_2AsO_4 , 0.001 мол/л H_2AsO_3 , 1.0 мол/л HCl и 0.001 мол/л KJ . Раствор был бесцветен.

Электролит в этих опытах, как и во всех дальнейших, во время измерения потенциалов интенсивно перемешивался. Число оборотов мешалки поддерживалось таким, чтобы дальнейшее его увеличение уже не сказывалось на величине потенциала. Влияние перемешивания сильно сказывается в первые минуты после погружения электрода в раствор и постепенно исчезает при приближении потенциалов к своим равновесным значениям.

Результаты первых четырех опытов приведены на рис. 1.

По оси абсцисс отложено время в минутах, истекшее с момента погружения электрода в раствор; по оси ординат — потенциал в вольтах относительно водородного электрода.

В опыте 1 платиновый электрод Винклера, простоявший около четырех месяцев на воздухе, был промыт дистиллированной водой, высушен фильтровальной бумагой и погружен в исследуемый раствор.

После окончания опыта электрод был промыт и погружен на ~15 час. в дистиллированную воду. На другой день с этим же электродом был поставлен новый опыт 2, аналогичный первому. Перед опытом 3 электрод простоял около 20 час. в воде и столько же на воздухе. Перед опытом 4 электрод вообще не „отдыхал“. После опыта 3 электрод был сразу же тщательно промыт водой, высушен фильтровальной бумагой и погружен в раствор.

Из рис. 1 видно, что потенциал электрода в опыте 1 сначала сдвигается в сторону электроотрицательных значений, проходит через минимум и затем начинает быстро расти в сторону электроположительных значений. Приблизительно через 80 мин. он достигает значения $+0.55$ V, после чего остается постоянным много суток. В опыте 2 постоянное значение потенциала достигается быстрее, чем в опыте 1. В опыте 3 постоянный потенциал устанавливается быстрее, чем в опыте 2. В опыте же 4 постоянный потенциал устанавливается быстрее, чем во всех предыдущих опытах. Наблюденный в опыте 1 минимум на кривой в дальнейшем ни разу не был воспроизведен.

В результате дальнейших предварительных опытов были наблюдаемы также следующие факты.

1. Если перед опытом электрод подвергнуть катодной поляризации, то получаются кривые, похожие на кривые 1 и 3 рис. 1.

2. На электродах, поляризованных катодно в одинаковых условиях, получаются воспроизводимые результаты.

3. Скорость достижения равновесного потенциала возрастает, если после катодной поляризации электрода удалить из него часть находящегося в нем водорода, например погружением электрода после поляризации на некоторое время в воду, слабую азотную кислоту или же просто дать ему постоять на воздухе.

4. На окисленной поверхности платинового электрода, созданной поляризацией или погружением электрода в концентрированную азотную кислоту, явление совершенно меняется. В этом случае кривая изменяется во времени, опускаясь от более электроположительных к менее электроположительным значениям потенциала, и через некоторый промежуток времени достигает постоянного значения, равного устойчивому потенциалу предварительно наводороженного электрода.

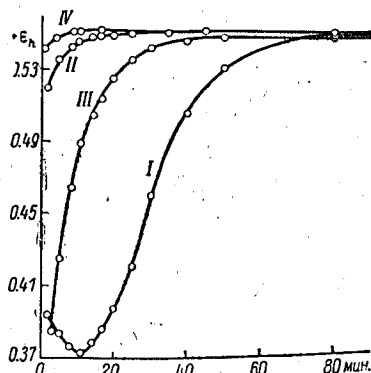


Рис. 1. Изменение потенциалов необработанных платиновых электродов во времени. Номера кривых соответствуют номерам опытов.

5. Увеличение кислотности среды увеличивает скорость достижения устойчивых потенциалов.

6. Увеличение концентрации иодистого калия ускоряет достижение устойчивых потенциалов как на катодно-поляризованном, так и на окисленном электродах. Последние два факта отметил еще Лоймаранта.²

7. Скорость достижения устойчивых потенциалов на электродах, состоящих из тонкого слоя платины, нанесенной на стекло, во много раз больше скорости достижения устойчивых потенциалов на электродах Винклера.

Все данные предварительных опытов говорят в пользу предположения о медленно устанавливаемом на электроде газовом равновесии, как о причине замедленного установления равновесных потенциалов.

Ясно обнаружить зависимость скорости достижения равновесных потенциалов от количества растворенного в платине водорода или, что то же, времени поляризации и силы поляризующего тока в условиях наших опытов не удалось. Поэтому мы стремились создать условия насыщения его водородом.

Воспроизводимость опытов, приведенных в табл. 1, говорит за то, что примененные условия поляризации отвечали этому требованию.

Нами раздельно была изучена кинетика установления равновесных потенциалов на катодно-поляризованных и окисленных электродах.

В настоящем сообщении приводятся результаты, полученные на катодно-поляризованных электродах. Результатам, полученным на окисленных электродах, будет посвящено следующее сообщение.

В табл. 1 приводятся данные пяти опытов, характеризующих воспроизводимость полученных результатов.

ТАБЛИЦА 1

Время в минутах, истекшее с момента погружения электрода в раствор	+ E_h , в вольтах				
	Опыт 7 4 X 1937 г. $J = 0.02$ А $\tau = 48$ ч.	Опыт 13 17 X 1937 г. $J = 0.01$ А $\tau = 50$ ч.	Опыт 20 22 X 1937 г. $J = 0.05$ А $\tau = ?$	Опыт 21 23 X 1937 г. $J = 0.05$ А $\tau = 13$ ч.	Опыт 62 16 I 1938 г. $J = 0.3$ А $\tau = 2$ ч.
2	0.4440	0.4450	0.4500	0.4490	0.4384
3	0.4560	0.4550	0.4600	0.4590	0.4465
4	0.4670	0.4650	0.4700	0.4700	0.4600
5	0.4730	0.4710	0.4770	0.4820	0.4664
8	0.4890	0.4970	0.4950	0.4990	0.4990
11	—	0.5030	—	0.5020	0.5040
14	0.5170	—	0.5150	0.5210	0.5085
17	0.5270	0.5260	0.5220	0.5250	0.5240
20	0.5337	0.5320	0.5270	0.5330	0.5315
25	0.5370	0.5370	—	0.5380	0.5390
30	0.5420	0.5395	0.5330	0.5410	0.5430
35	0.5440	—	0.5390	0.5420	0.5455
40	0.5452	—	0.5415	0.5430	0.5460
45	0.5460	—	0.5430	0.5440	0.5472
50	0.5465	—	0.5438	0.5450	0.5475
60	0.5472	—	0.5447	—	0.5485
70	0.5477	—	—	—	0.5490
80	0.5482	—	—	—	—
∞	0.5505	0.5500	0.5480	0.5490	0.5500

Опыты проводились на трех одинаковых по внешнему виду неплатинированных электродах Винклера.

Электролит содержал: 1 мол/л HCl, 0.001 мол/л KJ, 0.001 мол/л H_3AsO_4 и 0.001 мол/л H_3AsO_3 . Условия катодной поляризации указаны в табл. 2.

Если принять во внимание возможность некоторой неоднородности структуры электродов — фактора, трудно поддающегося контролю, но сильно влияющего на скорость диффузии водорода,⁴ то полученную воспроизводимость можно считать хорошей.

При другом соотношении концентраций мышьяковой и мышьяковистой кислот воспроизводимость кривых оказалась еще лучшей.

В табл. 2 и на рис. 2 приведены результаты серии опытов с переменным отношением концентраций мышьяковой и мышьяковистой кислот в 1 н. HCl с добавкой 0.001 моль/л KJ.

Цифры в скобках, рядом с указанием отношения концентраций H_3AsO_4 к H_3AsO_3 , указывают число опытов, из которых выведены средние данные табл. 2. Катодная поляризация проводилась в 0.1 н. H_2SO_4 . Время поляризации — 3 час., сила тока — 0.3 А. После окончания поляризации электрод быстро промывался дистиллированной водой, осторожно высушивался фильтровальной бумагой и погружался в исследуемый электролит. Для каждого опыта употреблялась новая порция электролита, около 100 мл. Промежуток времени между концом поляризации электрода и началом опыта во всех случаях не превышал 2 мин.

Ферстером и Прессприхом³ и нами¹ было показано, что получающиеся в этих условиях потенциалы являются равновесными.

Как видно из рис. 2, при прочих равных условиях скорость достижения равновесных потенциалов растет с увеличением отношения мышьяковой кислоты к мышьяковистой — факт, до сих пор в литературе не отмеченный.

ТАБЛИЦА 2

Время в минутах, истекшее с момента погружения элект- рода в раствор	$+E_h$, в вольтах				
	$C_{H_3AsO_4} : C_{H_3AsO_3}$				
	40 : 1 (2)	10 : 1 (3)	7 : 1 (3)	4 : 1 (2)	1 : 1 (5)
1	0.5752	—	0.4930	—	0.4234
1.5	0.5875	0.5430	0.5320	0.4720	—
2	0.5910	0.5530	0.5445	0.4990	0.4471
3	0.5925	0.5610	0.5590	0.5170	0.4557
4	0.5938	0.5680	0.5655	0.5270	0.4664
5	0.5940	0.5715	0.5675	0.5330	0.4739
6	—	0.5735	0.5690	0.5410	—
8	—	0.5760	0.5710	0.5490	0.4924
11	—	0.5765	0.5720	0.5560	0.5063
14	—	0.5770	0.5723	0.5600	0.5157
17	—	—	—	0.5625	0.5254
20	0.5952	0.5773	0.5726	0.5638	0.5314
30	—	—	—	0.5645	0.5407
40	0.5954	—	—	—	0.5442
60	—	—	—	—	0.5476
∞	0.5955	0.5779	0.5731	0.5659	0.5495

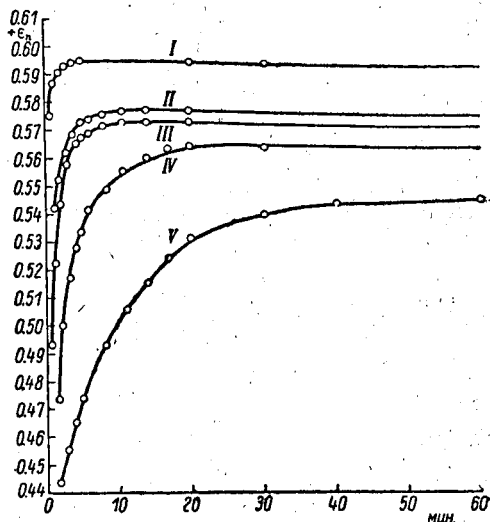


Рис. 2. Зависимость изменения потенциалов со временем на катодно-поляризованном электроде. Концентрация HCl всюду 1 моль/л, KJ 0.001 моль/л.

Кривая I соответствует $C_{H_3AsO_4} : C_{H_3AsO_3} = 40 : 1$; кривая II — 10 : 1; кривая III — 7 : 1; кривая IV — 4 : 1; кривая V — 1 : 1.

Обработка экспериментальных данных

Глубже подойти к изучению механизма установления потенциала позволяет рассмотрение изохрон потенциала, т. е. кривых зависимости потенциала от отношения $C_{H_3AsO_4} : C_{H_3AsO_3}$ для одних и тех же моментов времени.

На рис. 3 приведены двух-, четырех- и восьмиминутные изохроны, а также зависимость равновесных потенциалов (на рисунке обозначена: „изохрона ∞ “) от отношения $C_{H_3AsO_4} : C_{H_3AsO_3}$.

Если построить изохроны так, чтобы по оси абсцисс было отложено отношение концентрации мышьяковой кислоты к мышьяковистой, а по оси ординат разность ΔE между значением равновесного потенциала E_p и потен-

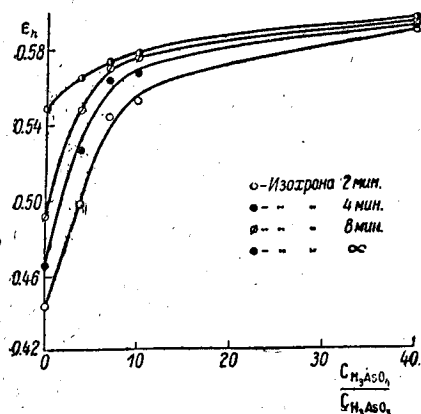
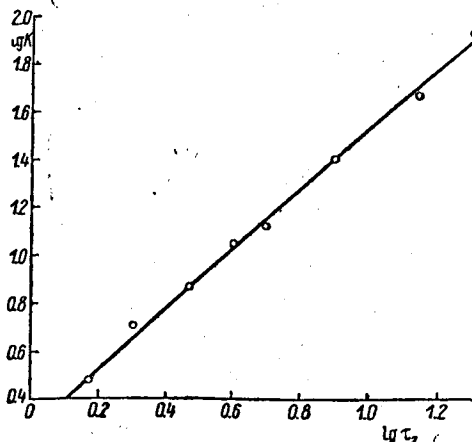


Рис. 3. Изохроны потенциалов.

Рис. 4. Зависимость $\lg K$ от $\lg \tau$.

циалом в данный момент E_τ , то получаются кривые, близкие к равнобоким гиперболом. Следовательно, каждая изохрона должна охватываться уравнением:

$$\left(\frac{C_{H_3AsO_4}}{C_{H_3AsO_3}} \cdot \Delta E \right)_\tau = K. \quad (1)$$

Данные табл. 3 в общем подтверждают формулу (1), хотя следует отметить довольно большие отклонения значений K от средней величины.

Среднее значение K весьма явственно спадает со временем. Количественно эта зависимость укладывается в формулу вида:

$$K = \psi \tau^{-\zeta}, \quad (2)$$

о чем свидетельствует рис. 4. Здесь τ — время, ψ и ζ — константы.

Теоретически, так как $\psi \neq 0$, то при $\tau = 0$

$$\frac{1}{K} = 0$$

и

$$K = \Delta E \frac{C_{H_3AsO_4}}{C_{H_3AsO_3}} = (E_p - E_\tau) \frac{C_{H_3AsO_4}}{C_{H_3AsO_3}} = \infty. \quad (3)$$

Из (3) следует, что при $\tau = 0$

$$E_\tau = -\infty. \quad (4)$$

Физически это обозначает, что в момент погружения электрода в раствор последний обладает, по сравнению с E_p , весьма большим восстановительным потенциалом.

ТАБЛИЦА 3

	ΔE K	$C_{H_3AsO_4} : C_{H_3AsO_3}$					Среднее значение K
		40 : 1	10 : 1	7 : 1	4 : 1	1 : 1	
Изохрона 1.5 мин.	ΔE K	0.0081 0.3240	0.0350 0.3500	0.0415 0.2900	0.0930 0.3720	— —	0.334
Изохрона 2 мин.	ΔE K	0.0046 0.1840	0.0250 0.2500	0.0290 0.2030	0.0670 0.2600	0.1058 0.1060	0.200
Изохрона 3 мин.	ΔE K	0.0031 0.1240	0.0170 0.1700	0.0145 0.1010	0.0490 0.1960	0.0942 0.0940	0.137
Изохрона 4 мин.	ΔE K	0.0018 0.0720	0.0100 0.1000	0.0080 0.0560	0.0790 0.1560	0.0835 0.0840	0.090
Изохрона 5 мин.	ΔE K	0.0016 0.0640	0.0065 0.0650	0.0060 0.0420	0.0380 0.1320	0.0760 0.0760	0.076
Изохрона 8 мин.	ΔE K	0.0008 0.0320	0.0020 0.0200	0.0025 0.0180	0.0170 0.0680	0.0575 0.0570	0.039
Изохрона 14 мин.	ΔE K	0.0006 0.0240	0.0010 0.0100	0.0011 0.0080	0.0060 0.0240	0.0342 0.0340	0.020
Изохрона 20 мин.	ΔE K	0.0004 0.0160	0.0007 0.0070	0.0009 0.0060	0.0022 0.0090	0.0185 0.0180	0.011

После подстановки соответствующих величин в (1) легко получить выражение для потенциала в момент времени τ :

$$E_\tau = E_p - \frac{\psi}{C_{H_3AsO_4} : C_{H_3AsO_3} \tau} \quad (5)$$

Уравнение (5) не охватывает кривых полностью. Однако, соответствующим подбором констант можно достаточно удовлетворительно совместить опытные данные с кривой, рассчитанной по (5), при не слишком малых τ .

Так как на кривых рис. 2 не наблюдается резко обозначенного момента, когда они становятся параллельными оси абсцисс, то, следовательно, непосредственно не представляется возможным определить время, необходимое для достижения равновесного потенциала, которое легко получить, дифференцируя формулу (5) по τ . Будем считать за момент достижения равновесного потенциала момент, когда скорость изменения потенциала со временем становится равной 0.1 mV в минуту. Эта величина, конечно, условна и определяется лишь точностью эксперимента.

Продифференцировав (5) по τ и приравняв $\frac{dE_\tau}{d\tau}$ величине 0.0001 v в минуту, легко получить значения времени, необходимого для достижения „условно“ равновесных потенциалов τ'_p . Результаты расчета сведены в табл. 4.

ТАБЛИЦА 4

$C_{H_3AsO_4} : C_{H_3AsO_3}$	40 : 1	10 : 1	7 : 1	4 : 1	1 : 1
τ'_p (мин.)	10	16	20	24	59

Откладывая по оси абсцисс логарифм отношения концентрации мышьяковой кислоты к мышьяковистой, а по оси ординат — логарифм τ_p , получим прямую линию, изображенную на рис. 5.

Отсюда следует, что количественная зависимость между τ'_p и $C_{H_3AsO_4} : C_{H_3AsO_3}$ может быть выражена формулой:

$$\tau'_p = a_1 \left(\frac{C_{H_3AsO_4}}{C_{H_3AsO_3}} \right)^{-b_1}. \quad (6)$$

Обсуждение результатов

§ 1. Многочисленными исследованиями твердо установлено отравляющее действие мышьяка на самые разнообразные процессы, протекающие на поверхности платины. В связи с этим, прежде чем перейти к дальнейшему, необходимо рассмотреть вопрос о влиянии отравления мышьяком на потенциал платинового электрода.

Изгарышев и Колдаева,⁵ исследовавшие влияние различных ядов, в том числе и мышьяковистой кислоты, на потенциал водородного и кислородного электрода, нашли, что добавление к электролиту мышьяковистой кислоты сильно изменяет потенциалы как кислородного, так и водородного электродов.

Объяснение этого авторы склонны видеть в образовании соединения между гидродами или, соответственно, окислами платины и мышьяковистой кислотой.

Результаты наших опытов позволяют, однако, утверждать, что отравления электрода в том смысле, как это представляют себе Изгарышев и Колдаева,

не происходит. Другими словами, изменение потенциала электрода при добавлении к раствору мышьяковистой или мышьяковой кислоты происходит не в результате образования некоторых соединений между платиной и мышьяком, а в результате образования обыкновенного окислительно-восстановительного потенциала As^{5+}/As^{3+} . Действительно, если предположить, что взгляды Изгарышева и Колдаевой правильны, то на величину потенциала должно оказывать влияние абсолютное количество имеющегося в растворе As, что не соответствует действительности. Потенциал электрода изменяется в соответствии с изменением отношения концентраций мышьяковой и мышьяковистой кислот в согласии с формулой Нернста-Петерса и вовсе не зависит от абсолютных концентраций H_3AsO_4 и H_3AsO_3 в растворе.

С другой стороны, очевидно, что при измерении окислительно-восстановительных потенциалов смесей мышьяковой и мышьяковистой кислот платиновые электроды находятся в отравленном состоянии.

Однако величина измеренного на индифферентном электроде равновесного окислительно-восстановительного потенциала, как известно, зависит только от

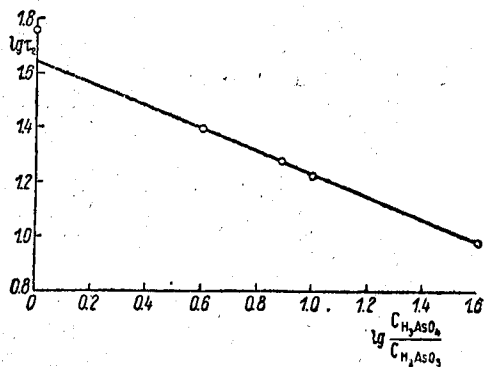


Рис. 5. Зависимость между временем, необходимым для достижения „условно-равновесных“ потенциалов, и логарифмом отношения концентрации H_3AsO_4 к H_3AsO_3 .

протекающего электрохимического процесса и не зависит от состояния поверхности электрода.

Следовательно, в тех случаях, когда отравление электрода не ведет к изменению электрохимического процесса, отравление поверхности не должно сказываться на величине равновесного потенциала. Последнее имеет место в исследованном нами случае. Отсюда, конечно, не следует, что отравление электрода не должно сказываться на кинетике процесса. Наоборот, изменение скорости электродного процесса, который связан с растворением в платине водородом, представляется не только вероятным, но и доказанным работами Васильева и Фрумкина,⁶ Эршлера, Деборина и Фрумкина,⁷ Кнорра⁸ и др.

Увеличение скорости электродного процесса в наших опытах, в связи с увеличением абсолютных количеств соединений мышьяка в растворе, объясняется, очевидно, полным отравлением электрода уже при минимальном содержании мышьяковой и мышьяковистой кислот, которое имело место в наших опытах.*

Таким образом дальнейшее увеличение концентрации яда уже не оказывает влияния на скорость процесса, и последняя целиком обуславливается другими причинами.

§ 2. Время-определяющий процесс, вообще говоря, может быть обусловлен медленно текущей реакцией либо в растворе, либо на электроде, либо в электроде.

Первое предположение опровергается фактом воспроизводимости кривых потенциал — время в опытах, проведенных с одним и тем же электролитом и одинаково обработанным электродом, но в разное время.

В результате наших опытов выявилась зависимость медленного достижения равновесного потенциала от растворенного в платине водорода. Это же подтверждается из сравнения данных настоящей работы с опытами А. Козна и Шпехта.⁹ При исследовании изменения потенциала насыщенной водородом палладиевой проволоочки со временем эти авторы получили кривые $E-t$, аналогичные по виду нашим.

В литературе весьма распространен взгляд, согласно которому медленным процессом является диффузия водорода в толще индифферентного электрода. В противоположность этому Вагнер¹⁰ считает время-определяющими процессы, протекающие на поверхности. Если стать на точку зрения Вагнера, то измерение скорости достижения равновесных потенциалов на очень тонких электродах, на которых замедленное установление потенциала практически зависит только от поверхностной концентрации водорода, должно дать представление об истинной скорости реакции. Однако, как показали опыты Жукова¹¹ с водородным электродом и наши предварительные опыты, равновесные потенциалы на очень тонких электродах устанавливаются практически моментально. Эти данные говорят о сравнительно очень большой скорости поверхностной реакции и, следовательно, противоречат гипотезе Вагнера.

Таким образом наиболее вероятным время-определяющим процессом нам все же представляется медленно протекающая диффузия водорода из толщи электрода к поверхности.

§ 3. Исходя из представления о потенциале As^{5+}/As^{3+} электрода, как о водородном потенциале, в предположении, что время-определяющим процессом является процесс диффузии водорода из толщи к поверхности, можно теоретически вывести зависимость, аналогичную формуле (6).

В состоянии „условного“ равновесия

$$E_H = E_{As} \quad (7)$$

или

$$-\frac{RT}{F} \ln C_H^0 + \frac{RT}{2F} \ln C_H^{2+} = E_{0As} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{C_{H_2AsO_4} \cdot C_H^{2+}}{C_{H_2AsO_3}} \quad (8)$$

* Эршлером, Дебориним и Фрумкиным⁷ найдено, что отравление электрода при измерениях поляризационной емкости наступает уже при адсорбции мышьяка в количествах, меньших $4 \cdot 10^{-9}$ г, одним квадратным сантиметром платины.

и

$$-\frac{RT}{F} \ln C_H - E_{0As} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{C_{H_3AsO_4}}{C_{H_3AsO_3}}, \quad (9)$$

где C_H — концентрация водорода в поверхностном слое в состоянии равновесия. Уравнение (9) дает зависимость между логарифмом отношения концентраций H_3AsO_4 к H_3AsO_3 и концентрацией водорода в поверхностном слое электрода. Таким образом задача нахождения формулы (6) сводится к нахождению зависимости между равновесной концентрацией водорода в поверхностном слое и временем, необходимым для ее достижения.

Концентрация водорода в катодно-поляризованном электроде больше равновесной, так что процесс замедленного установления потенциала заключается в уходе избыточного водорода в раствор. Скорость уменьшения поверхностной концентрации водорода со временем, согласно вышесказанному, будет пропорциональна скорости подачи водорода из внутренних слоев к поверхности:

$$-\frac{dC_H}{d\tau} = k_1 \frac{d\omega}{d\tau}, \quad (10)$$

где C_H — поверхностная концентрация водорода, k_1 — некоторый фактор пропорциональности и $\frac{d\omega}{d\tau}$ — количество водорода, продиффундировавшего в единицу времени к единице поверхности.

Заменяя

$$\frac{d\omega}{d\tau} = D \frac{C'_H - \mu C_H}{\delta}, \quad (11)$$

где C'_H — средняя концентрация водорода в толще электрода, D — коэффициент диффузии, δ — толщина электрода, μ — константа, учитывающая то обстоятельство, что водородные атомы обладают в толще электрода другой энергетической характеристикой, чем на поверхности, получим:

$$-\frac{dC_H}{d\tau} = k_1 D \frac{C'_H - \mu C_H}{\delta}. \quad (12)$$

Обозначим количество водорода, продиффундировавшего к единице поверхности за время τ при градиенте концентраций, равной единице, через M . Тогда коэффициент диффузии выразится:

$$D = \frac{M}{\tau}. \quad (13)$$

Далее, будем приближенно считать, что между концентрациями водорода в толще электрода и на поверхности существует прямая пропорциональность, т. е.

$$C'_H = k_2 C_H. \quad (14)$$

После подстановки (13) и (14) в (12) и разделения переменных получим:

$$\frac{dC_H}{C_H} = - \frac{k_1 M (k_2 - \mu)}{\delta} \frac{d\tau}{\tau} \quad (15)$$

или после интегрирования:

$$\ln C_H^0 = k_3 \ln \tau'_p + \text{const}_1, \quad (16)$$

где

$$k_3 = - \frac{k_1 M (k_2 - \mu)}{\delta}. \quad (17)$$

Комбинируя (9) и (16), получаем:

$$\ln \tau'_p = - \frac{\text{const}_1}{k_3} - \frac{E_{0As} F}{RT} - \frac{1}{2k_3} \ln \frac{C_{H_3AsO_4}}{C_{H_3AsO_3}} \quad (18)$$

НЭИ

$$\tau'_p = a_1 \left(\frac{C_{H_3AsO_4}}{C_{H_3AsO_3}} \right)^{-b_1}, \quad (19)$$

т. е. формулу, аналогичную (6).

В заключение необходимо отметить, что настоящий вывод носит весьма приближенный характер и ни в коем случае не претендует на абсолютную достоверность.

Заключение

1. В настоящей работе была исследована методом кривых потенциал— время кинетика установления равновесных окислительно-восстановительных потенциалов смесей мышьяковой и мышьяковистой кислот на катодно-поляризованных электродах.

2. Подтверждено наблюдение предыдущих авторов об увеличении скорости достижения равновесных потенциалов в связи с увеличением кислотности среды и концентрации передатчика потенциала — ионов иода.

3. Впервые обнаружено, что скорость достижения равновесного потенциала, при прочих равных условиях, увеличивается в зависимости от увеличения отношения концентрации мышьяковой кислоты к мышьяковистой.

Эта зависимость количественно может быть выражена формулой вида:

$$\tau'_p = a_1 \left(\frac{C_{H_3AsO_4}}{C_{H_3AsO_3}} \right)^{-b_1}.$$

4. Обнаружен факт очень быстрого достижения равновесных потенциалов на электродах, состоящих из тонкого слоя платины, нанесенной на стекле.

5. Разобран вопрос о влиянии отравления электрода на равновесные окислительно-восстановительные потенциалы.

6. Показано, что гипотеза Вагнера о поверхностных реакциях, как о время-определяющем факторе процесса, противоречит как опытам И. И. Жукова, так и нашим результатам.

7. Показано, что, исходя из представления о потенциале As^{5+}/As^{3+} , как о водородном потенциале, в предположении, что время-определяющим процессом является процесс диффузии водорода из толщ к поверхности, можно теоретически вывести зависимость между временем, необходимым для достижения равновесия, и отношением $C_{H_3AsO_4}:C_{H_3AsO_3}$, аналогичную полученной экспериментально.

Настоящее сообщение является частью диссертации автора на соискание ученой степени кандидата химических наук, выполненной в лаборатории физической химии и теоретической электрохимии Ленинградского индустриального института.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Л. Ротинян. Ж. О. Х., 9, 1182 (1939). — 2. L. Loimaranta. Z. Elektroch., 13, 33 (1907). — 3. Förster und Pressprich. Z. Elektroch., 33, 176 (1927). — 4. G. Tammann und Schneider. Z. anorg. Ch., 172, 43 (1928). — 5. N. Isgarischew und L. Koldaewa. Z. Elektroch., 30, 83 (1924). — 6. Wassiljew und Frumkin. Z. phys. Ch. (A), 151, 87 (1930). — 7. Эршлер, Деборин и Фрумкин. Изв. Академии Наук СССР. Серия химич., № 5, 1065 (1937). — 8. Knorr. Z. phys. Ch. (A), 157, 143 (1931). — 9. A. Coehn und Specht. Z. f. Physik, 62, 1 (1930). — 10. C. Wagner. Z. ph. Ch. (A), 159, 459 (1932). — 11. И. И. Жуков. Ж. О. Х., 3, 958 (1933).

Поступило в Редакцию
3 декабря 1938 г.