

О КИНЕТИКЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ. III

А. Л. Ротинян

Ленинградский индустриальный институт

В настоящем сообщении приводятся результаты изучения методом кривых потенциал—время кинетики установления равновесных потенциалов смесей мышьяковой и мышьяковистой кислот на окисленных платиновых электродах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проводились совершенно аналогично описанным в I и II сообщениях, с теми же самими электродами и растворами, что и употребленные ранее.

Окисление электрода производилось погружением на 45 мин. в концентрированную азотную кислоту. Специальными опытами было выяснено, что дальнейшее пребывание электрода в кислоте не отражается ни на величине равновесного потенциала, ни на кривой потенциал—время.

Для характеристики воспроизводимости кривых в табл. 1 приводятся результаты трех опытов, в которых электролитом служил раствор, содержащий в литре: H_3AsO_4 0.001 моль, H_3AsO_3 0.001 моль, HCl 1.0 моль, KJ 0.001 моль. Как легко заметить из чисел таблицы, воспроизводимость опытов оказалась хорошей. При других соотношениях концентрации мышьяковой кислоты к мышьяковистой воспроизводимость оказалась лучшей.

ТАБЛИЦА 1

Время в минутах, истекающее с момента погружения электрода в раствор	$+E_h$, в вольтах				
	[Перед опытом электрод находился 45 мин. в концентрирован. HNO_3			Перед опытом электрод подвергался анодной поляризации	
				$J=0.05 \text{ A}$ $\tau=60 \text{ мин.}$	$J=0.3 \text{ A}$ $\tau=90 \text{ мин.}$
	опыт 23 25 X 1937 г.	опыт 25 26 X 1937 г.	опыт 29 10 XI 1937 г.	опыт 10 19 X 1937 г.	опыт 64 17 I 1938 г.
1	0.5700	0.5710	—	—	—
2	—	—	0.5710	0.5750	0.5810
3	0.5620	0.5620	0.5640	0.5670	—
4	0.5590	—	—	0.5650	—
5	—	—	0.5590	0.5625	0.5640
8	0.5560	0.5570	0.5565	0.5570	0.5574
11	0.5540	0.5555	0.5560	0.5550	0.5560
14	—	—	—	0.5545	—
17	0.5530	0.5544	0.5540	0.5540	—
25	0.5523	0.5529	—	—	—
40	0.5510	0.5517	0.5525	—	0.5524
70	0.5500	0.5510	0.5513	—	—
∞	0.5500	0.5506	0.5503	0.5540	0.5514

Для выяснения того, не обусловлен ли вид кривой специфическим влиянием аниона азотной кислоты, были проведены опыты, аналогичные предыдущим, с той только разницей, что в них окисление поверхности электрода создавалось не погружением в азотную кислоту, а анодной поляризацией в 0.1-н. H_2SO_4 . Результаты этих опытов хорошо совпали с вышеприведенными данными, откуда следует, что вид кривой зависит только от окисления поверхности, а не от специфического воздействия NO_3^- .

В столбцах 5 и 6 табл. 1 приведены данные двух подобных опытов.

В табл. 2 и на рис. 1 приведены результаты серии измерений с переменным соотношением мышьяковой кислоты к мышьяковистой. Цифры в скобках, рядом с указанием отношения концентраций мышьяковой кислоты к мышьяковистой, показывают число опытов, из которых выведены средние величины табл. 2.

Как видно из рис. 1, на окисленном электроде все кривые начинаются от более электроположительных значений потенциалов и затем плавно спадают до своих равновесных значений.

Скорость достижения равновесных потенциалов увеличивается, как и на катодно-поляризованных электродах, в соответствии с увеличением отношения мышьяковой кислоты к мышьяковистой. Полученные равновесные потенциалы очень близки к таковым на катодно-поляризованных электродах.¹

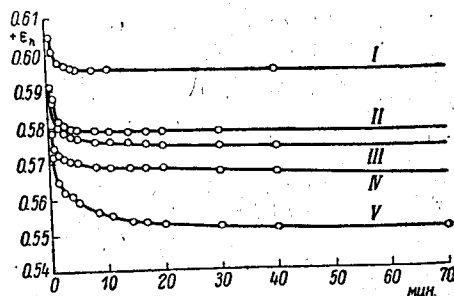


Рис. 1. Зависимость изменения потенциалов со временем на окисленных электродах. $C_{\text{HCl}} = 1$ мол/л; $C_{\text{KJ}} = 0.001$ мол/л.

Кривая I отвечает $\text{H}_3\text{AsO}_4 : \text{C}_{\text{H}_3\text{AsO}_3} = 40 : 1$; кривая II — 10 : 1; кривая III — 7 : 1; кривая IV — 4 : 1; кривая V — 1 : 1.

ТАБЛИЦА 2

Время в минутах, истеющее с момента погружения электрода в раствор	$+E_A$, в вольтах				
	$C_{\text{H}_3\text{AsO}_4} : C_{\text{H}_3\text{AsO}_3}$				
	40 : 1 (3)	10 : 1 (3)	7 : 1 (2)	4 : 1 (2)	1 : 1 (3)
1	0.6009	0.5880	0.5870	0.5748	0.5720
2	0.5980	0.5815	0.5800	0.5729	0.5650
3	0.5971	0.5804	0.5781	0.5715	0.5627
4	0.5967	0.5798	0.5773	0.5706	0.5610
5	0.5965	0.5795	0.5768	0.5701	0.5595
8	0.5963	0.5790	0.5758	0.5689	0.5561
11	0.5962	0.5788	0.5754	0.5685	0.5552
14	—	0.5787	0.5752	0.5683	0.5542
17	—	0.5787	0.5750	0.5682	0.5538
20	—	0.5786	0.5749	0.5681	0.5530
30	—	0.5784	0.5745	0.5676	0.5522
40	0.5958	—	0.5742	0.5675	0.5518
70	—	—	—	—	0.5511
∞	0.5958	0.5780	0.5740	0.5660	0.5503

Обработка экспериментального материала

§ 1. На рис. 2 даны двух-, четырех- и восьмиминутные изохроны потенциалов,² а также зависимость равновесного потенциала от отношения $\text{C}_{\text{H}_3\text{AsO}_4} : \text{C}_{\text{H}_3\text{AsO}_3}$ (обозначено на рис. 2: „изохрона ∞“).

Полученные изохроны симметричностью расположения и последовательностью могут служить, с одной стороны, критерием достоверности значений потенциалов, а с другой — указывают на тождественность законов изменения потенциала от отношения $C_{H_3AsO_4}:C_{H_3AsO_3}$, как для случая равновесных значений, так и для каждой из изохрон. Действительно, в соответствии с вышеуказанным все кривые рис. 2 в масштабе потенциал — логарифм отношения концентраций H_3AsO_4 к H_3AsO_3 дали прямые линии, о чем свидетельствует рис. 3. Правда, при $C_{H_3AsO_4}:C_{H_3AsO_3}=1:1$ соответствующие точки несколько выпадают из прямолинейной зависимости, однако этим обстоятельством мы пока пренебрегаем и считаем зависимость прямолинейной во всем интервале концентраций.

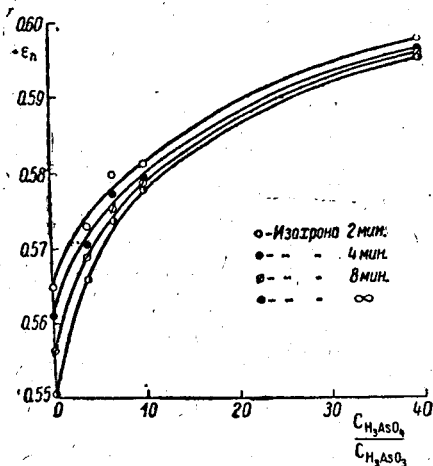


Рис. 2. Изохроны потенциалов.

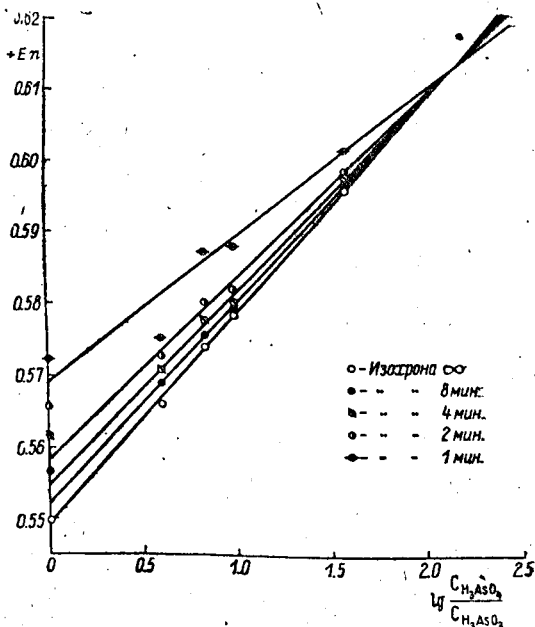


Рис. 3. Изохроны потенциалов в полулогарифмическом масштабе.

Согласно вышесказанному для потенциала в любой момент времени τ (E_τ) можно написать зависимость в виде:

$$E_\tau = E_0 + f'_1(\tau) - \frac{RT}{2F} f'_2(\tau) \ln \frac{C_{H_3AsO_4}}{C_{H_3AsO_3}}, \quad (1)$$

где E_0 — константа, в которую входят нормальный потенциал процесса, диффузионный потенциал, а также член $\frac{RT}{2F} \ln C_{H^+}$, который в условиях опытов постоянен;

$f'_1(\tau)$ и $f'_2(\tau)$ — некоторые функции времени, характеризующие изменение свободного члена и угла наклона в формуле (1) со временем;

$f_1(\tau)$ — функция убывающая, а

$f_2(\tau)$ — функция возрастающая, стремящаяся с течением времени к теоретическому значению 0.0296.

Откладывая по оси абсцисс логарифмы времени, а по оси ординат — значения:

$$E_0 + f'_1(\tau) = f_1(\tau); \quad f'_2(\tau) \frac{RT}{2F} = f_2(\tau), \quad (2)$$

находим, что спустя 2 мин. после погружения электрода в раствор обе зависимости принимают прямолинейный характер.

Несоблюдение характера только что найденных зависимостей в первые 1.5—2 мин. после погружения электрода в раствор происходит, вероятно, благодаря каким-то перегруппировкам в двойном слое. Подробнее обсудить

однако, этот вопрос на основе нашего экспериментального материала невозможен.

На рис. 4 и 5 графически представлены зависимости $f_1(\tau)$ и $f_2(\tau)$ от τ , причем факт соблюдения зависимостей лишь спустя некоторый промежуток времени учитывается введением под логарифм добавочного члена Δ .

Уравнения прямых линий рис. 4 и 5, очевидно, будут:

$$f_1(\tau) = \varphi_1 - \varphi_2 \lg(\tau - \Delta) \quad (3)$$

$$f_2(\tau) = \varphi_3 - \varphi_4 \lg(\tau - \Delta); \quad (4)$$

φ_1 и φ_3 — численно равны значениям функций $f_1(\tau)$ и $f_2(\tau)$ при $\tau - \Delta = 1$. А так как вышеуказанные зависимости начинают соблюдаться при $\tau \cong 2$, то, следовательно, $\Delta = 1$.

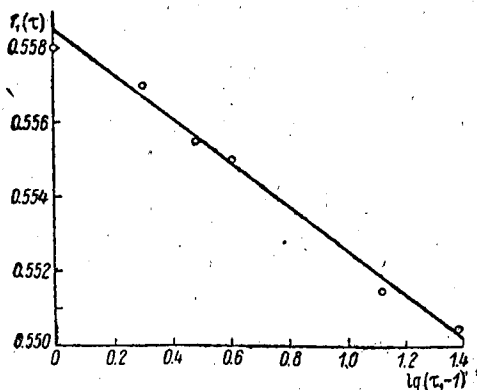


Рис. 4. Зависимость $f_1(\tau)$ от τ .

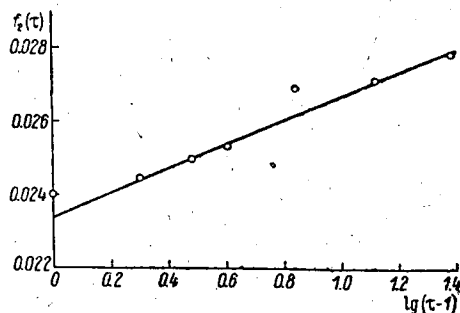


Рис. 5. Зависимость $f_2(\tau)$ от τ .

После определения численных значений констант формулы (3) и (4) переписываются:

$$f_1(\tau) = 0.5586 - 0.0025 \ln(\tau - 1), \quad (3a)$$

$$f_2(\tau) = 0.0234 - 0.0014 \ln(\tau - 1). \quad (4a)$$

Комбинируя друг с другом формулы (1), (2), (3a) и (4a), находим:

$$E_\tau = 0.5584 + 0.0234 \lg \frac{C_{H_3AsO_4}}{C_{H_3AsO_3}} - \left[0.0060 - 0.0033 \lg \frac{C_{H_3AsO_4}}{C_{H_3AsO_3}} \right] \lg(\tau - 1) \quad (5)$$

Согласно формуле (5) все кривые рис. 1 в масштабе $E_\tau - \lg(\tau - 1)$ должны превратиться в прямые линии, наклон которых зависит от отношения $C_{H_3AsO_4} : C_{H_3AsO_3}$.

Рис. 6, на котором сплошными линиями изображены кривые рис. 1 в масштабе $E_\tau - \lg(\tau - 1)$, а пунктирными линиями — результаты расчета по (5), подтверждает вышесказанное.

Количественное совпадение во всех случаях, за исключением $\frac{C_{H_3AsO_4}}{C_{H_3AsO_3}} = 1:1$, — хорошее.

Расхождение между экспериментальной прямой и рассчитанной по (5), вероятно, можно объяснить несколько меньшей воспроизводимостью опытов при $\frac{C_{H_3AsO_4}}{C_{H_3AsO_3}} = 1:1$.

Примем, как и раньше,² за достижение равновесных потенциалов тот момент, когда скорость их изменения во времени станет равной 0.0001 V в минуту. Продифференцируем выражение (5) по τ и приравняем результат величине 0.0001. Тогда получим окончательно:

$$\tau''_p = 26 - 14 \lg \frac{C_{H_3AsO_4}}{C_{H_3AsO_3}}, \quad (6)$$

где τ''_p — время, необходимое для достижения „условно-равновесного“ потенциала на окисленном электроде.

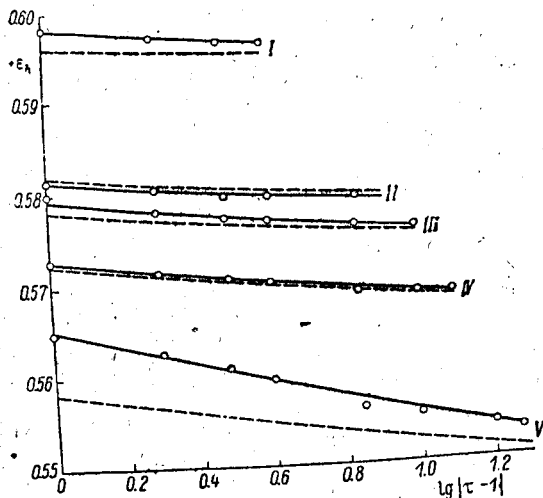


Рис. 6. Зависимость потенциалов на окисленном электроде от $\lg(\tau - 1)$.

I отвечает $\frac{C_{H_3AsO_4}}{C_{H_3AsO_3}} = 40:1$; II — 10:1; III — 7:1; IV — 4:1; V — 1:1.

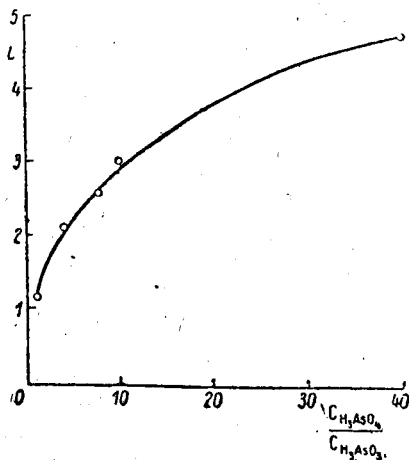


Рис. 7. Зависимость константы L от $\frac{C_{H_3AsO_4}}{C_{H_3AsO_3}}$.

С другой стороны, все кривые рис. 1 весьма точно могут быть охвачены уравнением

$$E_\tau = E_0 - \frac{(E_H - E_p)L}{\frac{1}{\tau} + L}, \quad (7)$$

где E_H — потенциал электрода в момент его погружения в раствор, который, как будет показано ниже, не зависит от соотношения концентраций реагентов в растворе, E_p — равновесный потенциал, L — константа, зависящая от отношения концентраций H_3AsO_4 к H_3AsO_3 . Зависимость константы L от отношения $\frac{C_{H_3AsO_4}}{C_{H_3AsO_3}}$ представлена на рис. 7.

Продифференцируем (7) по τ и приравняем результат, как и раньше, величине 0.0001.

Тогда для времени, необходимого для достижения „условно-равновесного“ потенциала, получим:

$$\tau''_p = \sqrt{\frac{E_H - E_p}{L \cdot 10^{-4}}} - \frac{1}{L}. \quad (8)$$

Результаты расчета по (8) представлены в табл. 3.

ТАБЛИЦА 3

$C_{H_3AsO_4} : C_{H_3AsO_3}$	40 : 1	10 : 1	7 : 1	4 : 1	1 : 1
τ_p'' (минуты)	5.8	10.3	12.2	14.5	19.8

Данные табл. 3 графически приведены на рис. 8 в масштабе $\tau_p'' - \lg \frac{C_{H_3AsO_4}}{C_{H_3AsO_3}}$. Все точки рис. 8 очень хорошо расположились по прямой, откуда следует зависимость:

$$\tau_p'' = a_2 - b_2 \lg \frac{C_{H_3AsO_4}}{C_{H_3AsO_3}} \quad (9)$$

Из рисунка константы a_2 и b_2 определяются равными:

$$a_2 = 19.8, \quad b_2 = 8.9. \quad (10)$$

Сопоставляя между собой формулы (6) и (9), легко убедиться не только в идентичности их вида, но и в достаточно удовлетворительном количественном совпадении констант a_2 и b_2 .

§ 2. В предыдущем сообщении² было показано, что время, необходимое для достижения „условно-равновесного“ потенциала на катодно-поляризованном электроде, выражается формулой:

$$\tau_p' = a_1 \left(\frac{C_{H_3AsO_4}}{C_{H_3AsO_3}} \right)^{-b_1} \quad (11)$$

Сравнивая (11) и (9), находим для одного и того же отношения концентрации H_3AsO_4 к H_3AsO_3 выражение:

$$\tau_p'' = \alpha + \beta \lg \tau_p' \quad (12)$$

где

$$\alpha = a_2 - \frac{a_1 b_2}{b_1} = -14.15, \quad \beta = \frac{b_2}{b_1} = 20.65. \quad (13)$$

В табл. 4 приведены результаты расчета по формуле (12) при помощи данных табл. 3 настоящего сообщения и табл. 4 II сообщения.² Совпадение вполне удовлетворительное:

ТАБЛИЦА 4

$C_{H_3AsO_4} : C_{H_3AsO_3}$	40 : 1	10 : 1	7 : 1	4 : 1	1 : 1
τ_p'' из табл. 3	5.8	10.3	12.2	14.5	19.8
τ_p'' , рассчит. по ф-ле (12)	6	11	13	14	22
τ_p' из табл. 4 сообщ. II	10	16	20	24	59
τ_p' , рассчит. по ф-ле (12)	9	15	19	25	45

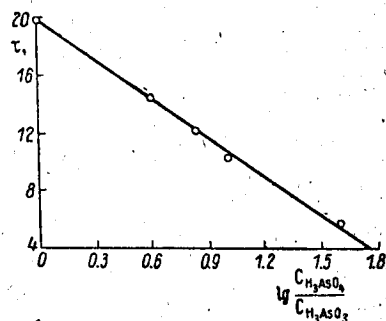


Рис. 8. Зависимость времени, необходимого для достижения „условно-равновесного“ потенциала, от $\lg \frac{C_{H_3AsO_4}}{C_{H_3AsO_3}}$.

Обсуждение результатов

§ 1. При продолжении изохрон, изображенных на рис. 3, в сторону увеличения отношения концентраций мышьяковой кислоты к мышьяковистой они пересекаются в одной точке, соответствующей $C_{H_3AsO_4} : C_{H_3AsO_3} \cong 160$ и потенциалу $+0.613$ V. При этом соотношении концентраций H_3AsO_4 и H_3AsO_3 равновесие между электродом и раствором устанавливается практически моментально. Если рассматривать окислительно-восстановительный потенциал на окисленном электроде как кислородный потенциал, то из вышесказанного следует, что при $\frac{C_{H_3AsO_4}}{C_{H_3AsO_3}} \cong 160$ поверхностная концентрация кислорода как раз соответствует равновесию с раствором. При $\frac{C_{H_3AsO_4}}{C_{H_3AsO_3}} < 160$ поверхностная концентрация кислорода на электроде оказывается больше равновесной, и в процессе установления потенциала она уменьшается, в то время как при $\frac{C_{H_3AsO_4}}{C_{H_3AsO_3}} > 160$ происходит обратное.

Потенциал $+0.613$ V является, очевидно, потенциалом окисленного электрода, когда на него еще не успели воздействовать электромоторные реагенты раствора. Этот потенциал, следовательно, должен зависеть только от условий окисления, а не от свойств раствора. В наших опытах окисление электрода производилось в строго идентичных условиях; следовательно, и потенциал в момент погружения электрода в раствор должен быть всюду постоянным. Косвенным подтверждением вышесказанному является быстрое уменьшение угла наклона изохрон рис. 3 с уменьшением значений τ .

Следует отметить, что полученное значение кислородного потенциала $+0.613$ V лежит между значениями $+0.63-0.64$ V и $0.53-0.57$ V, которые Лоренц³ приписывает соответственно соединениям $PtO_2 \cdot H_2O$ и PtO_2 . Учитывая вероятное воздействие диффузионного потенциала в сторону уменьшения электроположительных значений, получим величину потенциала, приближающуюся к величине, соответствующей $PtO_2 \cdot H_2O$.

§ 2. Представление об окислительно-восстановительном потенциале As^{5+}/As^{3+} на окисленном платиновом электроде, как о кислородном потенциале, позволяет теоретически вывести зависимость вида (9). При этом безразлично, будем ли мы придерживаться окисной теории платинового электрода, или же положим в основу классические представления Ленгмюра.

На поверхности электрода кислород и водород должны всегда сосуществовать друг с другом в определенном соотношении; следовательно, каждый потенциал кислородного электрода может быть выражен посредством соответствующей поверхностной концентраций водорода на электроде.

Так как равновесный потенциал окислительно-восстановительного процесса не зависит от состояния поверхности индифферентного электрода, то уравнение (9) II сообщения²

$$-\frac{RT}{F} \ln C_H = E_{O_2} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{C_{H_3AsO_4}}{C_{H_3AsO_3}} \quad (14)$$

равным образом применимо и для случая окисленного электрода.

В процессе установления потенциала происходит уменьшение концентрации кислорода в поверхностном слое (и соответственно увеличение концентрации водорода), благодаря адсорбции водорода и дальнейшему его взаимодействию с кислородом. Скорость увеличения концентрации водорода в поверхностном слое может быть выражена как разность в скоростях процессов адсорбции и взаимодействия адсорбированного водорода с кислородом на поверхности электрода.

Скорость первого из этих процессов будет пропорциональна разности концентрации водорода в растворе и на электроде.

Скорость реакции взаимодействия кислорода с водородом (с промежуточным образованием группы ОН) будет пропорциональна концентрациям кислорода и водорода в поверхностном слое. Вследствие большого избытка кислорода над водородом скорость реакции практически должна зависеть только от концентрации водорода.

В результате этих предположений получим:

$$\frac{dC_{\text{H}}}{d\tau} = K_4 (\nu C_{\text{H}}''' - C_{\text{H}}) - K_5 C_{\text{H}}, \quad (15)$$

где C_{H}''' — концентрация атомарного водорода в растворе,

ν — некоторая константа, учитывающая то обстоятельство, что атомы водорода в растворе обладают другой энергетической характеристикой, чем на поверхности.

Далее, так как поверхность электрода занята водородом лишь в незначительной степени, то можем принять, как это обычно делают, справедливость следующего выражения:

$$C_{\text{H}} = K_6 C_{\text{H}}'''. \quad (16)$$

Принтегрируем (15) после подстановки в него выражения (16); получим:

$$\int_{C_{\text{H}}(\tau=0)}^{C_{\text{H}}(\tau=\tau''_p)} \frac{dC_{\text{H}}}{C_{\text{H}}} = \int_0^{\tau''_p} \left(\frac{\nu K_4}{K_6} - K_4 - K_5 \right) d\tau, \quad (17)$$

или

$$\ln C_{\text{H}} = K_7 \tau''_p + \text{const}_2, \quad (18)$$

где

$$K_7 = \frac{\nu K_4}{K_6} - K_4 - K_5. \quad (19)$$

После подстановки (18) в (14) получим:

$$\tau''_p = -\frac{E_0 F}{K_7 R T} - \frac{\text{const}_2}{K_7} - \frac{1}{2K_7} \ln \frac{C_{\text{H}_3\text{AsO}_4}}{C_{\text{H}_3\text{AsO}_3}}. \quad (20)$$

Обозначив:

$$-\left(\frac{E_0 F}{K_7 R T} + \frac{\text{const}_2}{K_7} \right) = a_2 \quad (21)$$

и

$$\frac{1}{2K_7} = b_2, \quad (22)$$

получим уравнение, тождественное (9).

§ 3. Уравнение (18) позволяет определить концентрацию водорода в поверхностном слое. Для этого необходимо знать величины K_7 и const_2 . Последние определяются из уравнений (22), (21) и (10).

При расчете вместо E_0 подставлена величина $+0.574$, найденная Ферстером и Прессприхом.¹

Определенные, таким образом, значения C_{H}^0 в условиях наших опытов хотя и не дают истинной концентрации водорода в поверхностном слое вследствие отсутствия поправки на диффузионный потенциал, все же подтверждают предположение о газовом механизме установления потенциала. Согласно выше-сказанному между логарифмом C_{H}^0 и значением равновесного потенциала должна соблюдаться прямолинейная зависимость, что и подтверждается рис. 9.

При разборе процессов на катодно-поляризованном и окисленном электродах совершенно не была затронута роль ионов мода в электрохимической реакции. К этому вопросу мы еще надеемся вернуться.

Заключение

1. В настоящей работе методом кривых потенциал—время была исследована кинетика установления равновесных потенциалов смесей мышьяковой и мышьяковистой кислот на окисленных платиновых электродах.

2. Впервые обнаружено, что скорость достижения равновесных потенциалов увеличивается в связи с увеличением отношения мышьяковой кислоты к мышьяковистой.

Эта зависимость количественно может быть выражена формулой вида:

$$\tau''_p = a_2 - b_2 \lg \frac{C_{H_3AsO_4}}{C_{H_3AsO_3}}.$$

3. Найдено, что величины равновесных потенциалов и кривые $E-\tau$ не зависят от способа окисления электрода (погружением в HNO_3 или катодной поляризацией).

4. Показано, что при прочих равных условиях время, необходимое для достижения равновесных потенциалов

на окисленном электроде, пропорционально логарифму времени, необходимого для достижения равновесного потенциала на катодно-поляризованном электроде [формула (12)].

5. Показано, что из представления о потенциале As^{5+}/As^{3+} на окисленном электроде, как о кислородном потенциале, можно теоретически получить определенную экспериментально зависимость между временем, необходимым для достижения равновесного потенциала, и отношением $C_{H_3AsO_4}:C_{H_3AsO_3}$.

Настоящее сообщение является частью кандидатской диссертации автора, выполненной в лаборатории физической химии и теоретической электрохимии Ленинградского индустриального института.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Л. Ротинян. Ж. О. Х., 9, 1182 (1939). — 2. А. Л. Ротинян. Ж. О. Х., 9, 1188 (1939). — 3. R. Lorenz. Z. Elektrochemie, 15, 661 (1909). — 4. Förster und Pressprich. Z. Elektroch., 33, 476 (1927).

Поступило в Редакцию
3 декабря 1938 г.

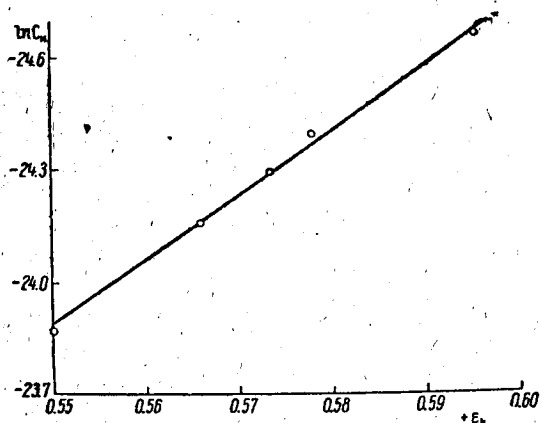


Рис. 9. Зависимость натурального логарифма концентрации водорода в поверхностном слое электрода от его потенциала.