

О КИНЕТИКЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ. IV

А. Л. Ротинян, И. И. Аппенин и студ. В. Г. Ткаченко

Лаборатория физической химии Новочеркасского индустриального института
и Гидрохимический институт Академии Наук СССР

I

В настоящем сообщении приводятся результаты изучения различных факторов на кинетику формирования равновесных окислительно-восстановительных потенциалов системы Ti^{+++}/Ti^{+} на наводороженных электродах, относительно которой из литературы известно, что равновесные потенциалы в разбавленных растворах устанавливаются не сразу, а через более или менее продолжительный промежуток времени (Спенсер и Абергг [1]). Дальнейшие сведения о кинетике этой системы ограничиваются следующими качественными указаниями: анодная или катодная обработка электродов способствует ускорению достижения постоянных во времени потенциалов, причем последние на анодно- и катодно-поляризованных электродах приближаются к равновесным значениям с разных сторон и, наконец, полностью совпадают. В концентрированных растворах это совпадение имеет место сразу. В разбавленных же растворах для равных промежутков времени окисленный электрод в большинстве случаев находился ближе к состоянию равновесия, чем наводороженный [1].

Повышение температуры, равно как и платинирование электрода, по наблюдениям Нойеса и Гарнера [2], повышает скорость установления равновесных потенциалов.

II

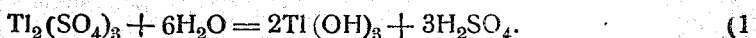
Электрохимическую систему Ti^{+++}/Ti^{+} ввиду гидролиза солей трехвалентного Ti можно изучать только в кислой среде. Для опытов мы выбрали сернокислую среду и соответственно сульфаты одно- и трехвалентного таллия. Кинетика установления равновесных потенциалов изучалась, как и раньше, снятием кривых потенциал — время [3].

Ход опыта состоял в следующем: электроды непосредственно перед опытом подвергались в отдельном сосуде катодной поляризации определенное время (время поляризации), равное 20 минутам при заданной силе тока в 50 мА. После этого электроды быстро промывались дистиллированной водой, высушивались фильтровальной бумагой и погружались в исследуемый электролит. Все операции между концом поляризации и погружением электрода в раствор не занимали более 5 секунд. Вслед за погружением электрода мы сразу начинали измерение электродвижущей силы цепи во времени до достижения постоянных значений.

Электродвижущая сила измерялась потенциометром Рапса, время — секундомером. Цепь состояла из окислительно-восстановительного полуэлемента в паре с насыщенным каломельным. Потенциал последнего при 25° был принят равным $+0.243$ В. Окислительно-восстановительный полуэле-

мент представлял собою широкую пробирку с 50 мл электролита, в которой помещались платиновый электрод и мешалка, интенсивно перемешивающая раствор. При помощи двух сифонов и двух промежуточных сосудов с исследуемым электролитом и насыщенным раствором хлористого калия окислительно-восстановительный полуэлемент был электролитически соединен с каломельным. Вся эта ячейка находилась в термостате при необходимой температуре, которая поддерживалась с точностью до $\pm 0.2^\circ$. Таким образом, были ликвидированы помехи, связанные с большим температурным коэффициентом каломельного электрода, практически уничтожена диффузия хлористого калия в исследуемый раствор и, кроме того, до минимума сведен жидкостный потенциал [4]. Окончательно элиминировать жидкостный потенциал мы не стремились. Для поляризации электродов служила H_2SO_4 , предварительно очищенная электролизом с большим свежеплатинированным платиновым катодом [5]. Электроды представляли собою пластинки новой, не бывшей в работе платиновой жести, размерами 25×6 мм и толщиной 0.1 и 0.05 мм.

К пластинкам были приклепаны платиновые проволоочки, которые затем впаивались в стеклянные трубочки. Стекло оплавлялось таким образом, что полностью закрывало место соединения проволоочки с жестью. После изготовления электроды были обезжирены и промыты. Хранились электроды в одном из исследуемых растворов. Для приготовления необходимых растворов мы пользовались химически чистым сульфатом одновалентного таллия Кальбаума и химически чистой серной кислотой, очищенной, как указано ранее. Сульфат трехвалентного таллия готовился либо по Грубе и Герману [4] анодным окислением с диафрагмой сильно кислого раствора Tl_2SO_4 , либо же осаждением на аноде Tl_2O_3 [6] с последующим растворением в серной кислоте. Одновалентных ионов таллия в приготовленных таким образом растворах не обнаруживалось. Сульфат трехвалентного таллия мы определяли по Томасу [7], титрованием иода, выделившегося от прибавления к раствору иодистого калия гипосульфитом. * Кислотность раствора определялась кондуктометрическим титрованием. Для определения свободной кислотности раствора, из значений кислотности, полученных титрованием нужно вычесть количество кислоты, образовавшейся в результате гидролиза сульфата трехвалентного таллия согласно уравнению:



Раствор $\text{Tl}_2(\text{SO}_4)_3$ в серной кислоте, раствор Tl_2SO_4 , приготовленный непосредственным растворением навески предварительно высушенной при 105° соли, равно как и титрованный раствор серной кислоты служили для приготовления необходимых электролитов.

III

Предварительные опыты, проведенные с электродами, не подвергавшимися катодной обработке, показали неудовлетворительную воспроизводимость. Период реакции и сам характер $E-\tau$ -кривых оказались случайными, зависящими от многих причин, обусловленных предшествующей историей электрода. При этом были получены как кривые увеличения электроположительного значения потенциала, типичные для наводо-ожженных электродов, так и кривые его уменьшения во времени. Последние кривые в дальнейшем неизменно получались на сильно окисленных электродах. Однократная катодная поляризация электрода в условиях, указанных выше, несколько улучшила

* В процессе работы Г. К. Лазарев (Гидрохимический институт Академии Наук СССР) обратил наше внимание на то обстоятельство, что при обратном титровании избытка гипосульфита титрованным раствором иода в иодистом калии перемена окраски происходит несравненно резче.

воспроизводимость кривых, но последняя все же оставалась мало удовлетворительной. Если же после первого опыта промыть электрод, подвергнуть его вновь катодной поляризации и повторить опыт, то $E-\tau$ -кривая получается несколько более растянутой по оси времени. Многократное повторение подобных опытов делает $E-\tau$ -кривые в конце-концов хорошо воспроизводимыми.

Таким образом, воспроизводимость опытов можно получить лишь после соответствующей тренировки электрода. Этим термином мы обозначим последовательность опытов, проведенных в совершенно идентичных условиях с целью получения воспроизводимых результатов. Кривые тренировки электрода 3 толщиной 0.1 мм в растворе, содержащем в молях на литр: $Ti_2(SO_4)_3 - 1 \cdot 10^{-3}$, $Ti_2SO_4 - 0.25 \cdot 10^{-3}$, $H_2SO_4 - 0.174$ ($C_{ox} : C_{red} = 4 : 1$), представлены на рис. 1.

Кривая VI рис. 1 дает также представление о воспроизводимости полученных результатов. Воспроизводимость опытов возрастала с повышением концентрации сульфата трехвалентного таллия и сильно ухудшалась в опытах с очень разбавленными электролитами, достигая в особо неблагоприятных случаях 15%. Воспроизводимость опытов также возрастала в тех случаях, когда в промежутках между опытами электроды по возможности меньше соприкасались с воздухом и хранились в исследуемых растворах. Сохраняемые в таких условиях электроды не требовали тренировки неопределенно долгое время. Электроды, на которых в условиях наших опытов получают воспроизводимые $E-\tau$ -кривые без предварительной тренировки, мы назовем „находящимися в нормальном состоянии“.

Наряду с этим были обнаружены четыре случая пассивного состояния электродов, в которых скорость установления потенциала ненормально мала. Для пассивных электродов характерен очень большой период индукции около потенциала $+0.9$ V перед новым разгоном реакции. Пассивное состояние электрода пропало после тщательной промывки его в воде и было связано, вероятно, каким-то загрязнением, случайно попавшим на электрод и угнетающе действующим на электродную реакцию. Легкое пассивирование электрода можно заметить на кривой IV рис. 1. Значительно чаще попадались случаи активирования электрода, т. е. такого его состояния, которое увеличивало скорость реакции и уменьшало период реакции. Активирование электрода обусловлено наличием на его поверхности кислорода. Если натренированный электрод перед экспериментом подвергнуть хотя бы кратковременной анодной обработке в серной кислоте, то период реакции резко уменьшается и достигает своей нормальной величины лишь после вторичной тренировки электрода, тем более длительной, чем более жесткому окислению был подвергнут электрод (рис. 2). Аналогичные результаты получаются при погружении электрода в азотную кислоту или хромовую смесь. Наибольшая скорость установления потенциала оказалась при проведении опытов с чередующейся катодной и анодной поляризациями электрода.

Реакции, приводящие к установлению потенциала на индифферентных электродах, как показал еще Фреденгаген [8], испытывают каталитическое влия-

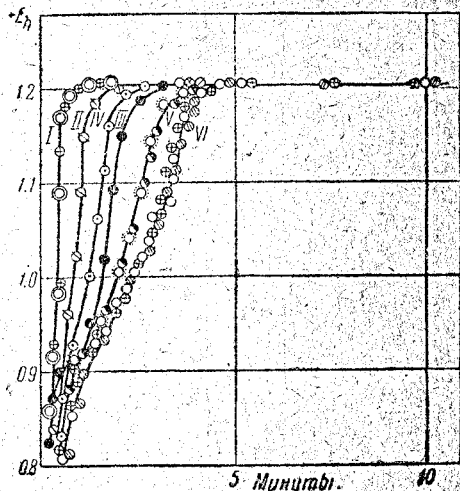


Рис. 1. Кривые тренировки электрода 3, толщиной 0.1 мм. Раствор содержит в молях на литр: $Ti_2(SO_4)_3 - 2.50 \cdot 10^{-4}$, $Ti_2SO_4 - 6.25 \cdot 10^{-5}$, $H_2SO_4 - 0.174$.

ние материала электрода. Наблюдаемые нами факты указывают также на очевидное влияние состояния поверхности электрода на кинетику процесса и вполне аналогичны тем, которые имеют место в кинетике ряда газовых реакций на платиновых и палладиевых контактах. Для этих реакций давно известно промотирующее действие кислорода. Рогинский и Розинг [9], изучившие природу каталитической активности Pt, нашли, что кислород при высокой температуре сильно активизирует платину по отношению к реакции соединения

гремучей смеси в воду, в то время как при комнатной температуре этот эффект незначителен. Аналогичные данные Еловича и Розинга [10] для Pd-контактов. Эти авторы нашли, что „после посадки кислорода поверхность палладия становилась настолько активной, что кинетику реакции снимать оказалось практически невозможно“.

Каталитическая активность платинового контакта при окислении водорода оказалась тесно связанной с появлением на рентгенограммах колец PtO_2 [11]. При соответствующей же обработке платиновых и палладиевых контактов водородом последние дезактивируются. Активирующее влияние кислорода Рогинский [12] объясняет решающей его ролью при образовании активных центров.

Тот факт, что в условиях наших опытов в отличие от данных Рогинского и Розинга сильное активирующее влияние кислорода имело место уже при комнатной температуре, можно отнести за счет электролитической посадки кислорода на платину. Тренировка электродов с этой точки зрения эквивалентна процессу дезактивации удалением с поверхности кислорода. Поэтому для начальной стадии тренировки можно ожидать пропорциональной зависимости между периодом реакции и временем дезактивации, которое в свою очередь, очевидно, пропорционально числу 20-минутных поляризаций. Рис. 2, на котором представлена зависимость периода реакции от числа поляризаций в процессе тренировки, действительно подтверждает вышесказанное.

Опыты, проведенные с покоящимся электролитом, а также с перемешиваемым с различной интенсивностью почти, не дали различия в скорости установления равновесных потенциалов. Это свидетельствует о том, что процессы, определяющие собой скорость реакции, не выходят из прилегающего к электроду неподвижного слоя жидкости, толщину которого следует считать близкой к минимальному пределу порядка $2 \cdot 10^{-3}$ см [12].

IV

Для выяснения влияния каждого из компонентов раствора на скорость формирования равновесного потенциала на нормальных электродах были проведены семь серий опытов. Экспериментальные данные сведены в таблицы,

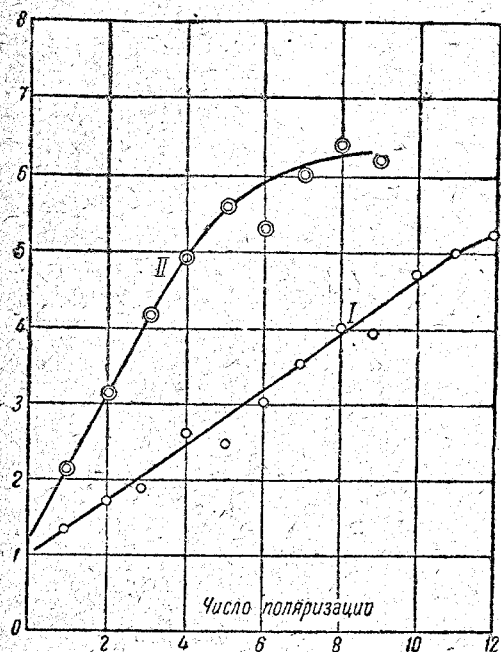


Рис. 2. Зависимость периода реакции от числа катодных поляризаций на предварительно окисленных электродах в процессе тренировки.

I — электрод 14, толщиной 0.1 мм, прокален до светлого красного каления, обработан хромовой смесью в течение 10 часов и анодно поляризован током в 50 мА в течение 20 минут; II — тот же электрод после окончания тренировки, прокален в пламени спиртовой горелки.

в которых E_h обозначает электроположительное значение потенциала окислительно-восстановительного электрода в водородной шкале в мВ, τ — время в минутах, истекшее с момента погружения электрода в раствор.

В таблицах приведены также рассчитанные значения, нормального потенциала E_0 . Численные значения, приведенные в таблицах, получены не менее чем из 2—3 параллельных опытов.

Результаты первых двух серий опытов, в которых переменной величиной являлась только концентрация $Tl_2(SO_4)_3$, представлены в табл. 1 и 2, из которых легко заметить увеличение скорости достижения равновесных потенциалов с ростом отношения концентраций Ох.-формы к Red.-форме.

ТАБЛИЦА 1
(Первая серия опытов)

Влияние концентрации $Tl_2(SO_4)_3$ на скорость установления потенциалов

Концентрация $Tl_2SO_4 = 3.125 \cdot 10^{-5}$ м/л, $H_2SO_4 = 0.174$ м/л.
Электрод 14, толщиной 0.1 мм.

Концентрация $Tl_2(SO_4)_3$ в молях на литр

$6.250 \cdot 10^{-4}$		$3.125 \cdot 10^{-4}$		$2.188 \cdot 10^{-4}$		$1.250 \cdot 10^{-4}$		$0.625 \cdot 10^{-4}$	
τ	E_h	τ	E_h	τ	E_h	τ	E_h	τ	E_h
0.15	893	0.3	893	0.15	793	0.15	757	0.1	650
0.3	1043	0.7	1043	0.2	843	0.2	847	0.2	796
0.5	1143	1.0	1123	0.5	893	0.5	897	0.6	843
0.6	1163	1.2	1143	0.8	943	1.5	993	1.2	893
0.7	1173	1.4	1163	1.0	993	1.9	1043	2.6	943
0.9	1192	1.7	1183	1.3	1043	2.1	1073	4.8	993
1.3	1203	2.0	1193	1.6	1113	2.3	1113	6.5	1043
2.0	1213	2.6	1203	1.9	1163	2.6	1143	7.6	1083
3.0	1218	3.0	1207	2.3	1183	3.0	1163	8.7	1113
4.0	1220	4.0	1212	3.1	1199	3.8	1183	9.7	1143
5.0	1221	7.0	1216	4.1	1205	4.6	1193	11.5	1163
8.0	1223	12.0	1217	6.5	1211	5.5	1198	14.0	1173
15.0	1225	20.0	1220	9.0	1213	7.3	1203	18.0	1183
∞	1228	∞	1221	14.0	1214	10.0	1205	28.0	1193
				∞	1216	∞	1208	∞	1200
$E_0 = 1190$		$E_0 = 1191$		$E_0 = 1192$		$E_0 = 1190$		$E_0 = 1191$	
$\tau_p = 2.4$		$\tau_p = 3.4$		$\tau_p = 3.6$		$\tau_p = 5.1$		$\tau_p = 12.5$	

В третьей и четвертой сериях опытов переменной величиной являлась концентрация Tl_2SO_4 причем последняя варьировалась от $1.56 \cdot 10^{-3}$ до $1.56 \cdot 10^{-5}$ м/л в опытах с электродом 5 толщиной 0.05 мм и от $5 \cdot 10^{-8}$ до $2.5 \cdot 10^{-4}$ м/л в опытах с электродом 3 толщиной 0.1 мм.

В табл. 3 приведены значения периода реакции.

Из таблицы видно, что, несмотря на изменение концентрации Tl_2SO_4 в сто раз, никакого различия в скорости реакции обнаружить не удалось. Только при концентрации Tl_2SO_4 , равной $5 \cdot 10^{-3}$ м/л, заметно некоторое тормозящее ее влияние на скорость реакции, лежащее, однако, на грани точности наших опытов. Таким образом, из обеих форм окислительно-восстановительной системы только Ох.-форма влияет на скорость реакции, в то время как изменение концентрации Red.-формы в довольно широких пределах не отражается на кинетике реакции. Это же подтверждают и следующие две серии опытов (пятая и шестая) по влиянию разведения, т. е. одновременного уменьшения Ох.-и Red.-форм окислительно-восстановительной системы в одинаковое число раз при сохранении кислотности электролита постоянной во всей серии опытов. Несмотря на постоянство отношения Ох.- и Red.-форм, скорость ре-

ТАБЛИЦА 2

(Вторая серия опытов)

Влияние концентрации $Ti_2(SO_4)_3$ на скорость установления потенциаловКонцентрация $Ti_2SO_4 = 3.125 \cdot 10^{-5}$ м/л $H_2SO_4 = 0.174$ м/л.
Электрод 5, толщиной 0,05 мм.Концентрация $Ti_2(SO_4)_3$ в молях на литр

$6.250 \cdot 10^{-4}$		$3.125 \cdot 10^{-4}$		$2.188 \cdot 10^{-4}$		$1.250 \cdot 10^{-4}$		$0.625 \cdot 10^{-4}$		$0.312 \cdot 10^{-4}$	
τ	E_h	τ	E_h	τ	E_h	τ	E_h	τ	E_h	τ	E_h
0.25	920	0.3	888	0.4	875	0.5	930	0.2	840	0.4	825
0.35	1020	0.4	950	0.5	940	0.7	964	0.6	925	0.6	874
0.4	1060	0.5	996	0.6	990	0.8	996	1.3	975	1.1	926
0.5	1120	0.6	1036	0.8	1040	1.0	1040	1.8	1010	2.0	964
0.6	1192	0.7	1080	0.9	1068	1.1	1060	2.4	1060	2.9	988
0.7	1208	0.8	1128	1.0	1115	1.2	1080	3.0	1096	3.8	1015
0.8	1216	0.9	1172	1.1	1142	1.3	1102	3.3	1115	4.7	1035
0.9	1220	1.0	1200	1.2	1160	1.4	1120	3.5	1127	6.0	1070
1.0	1223	1.2	1212	1.3	1182	1.6	1147	3.7	1136	6.7	1089
1.2	1226	1.7	1220	1.4	1194	1.8	1163	4.0	1147	7.5	1110
1.4	1228	2.1	1220	1.5	1202	2.0	1175	4.5	1159	8.0	1125
2.0	1230	5.0	1221	1.6	1207	2.2	1183	5.0	1168	8.5	1136
∞	1230	∞	1221	1.7	1210	2.4	1188	5.5	1177	9.0	1145
$E_0 = 1192$ $\tau_p = 1.5$		$E_0 = 1191$ $\tau_p = 1.7$		1.8	1213	2.7	1191	6.0	1182	9.5	1152
				2.0	1215	4.0	1197	7.0	1190	10.0	1156
				3.0	1216	4.8	1200	8.0	1197	10.5	1163
				4.0	1217	6.0	1203	∞	1201	11.0	1168
				∞	1217	9.0	1205	$E_0 = 1190$ $\tau_p = 7.3$		11.5	1171
				$E_0 = 1193$ $\tau_p = 2.0$		$E_0 = 1190$ $\tau_p = 3.2$				12.0	1175
$E_0 = 1190$ $\tau_p = 12.5$		13.6	1182								
		∞	1190								

ТАБЛИЦА 3

(Третья и четвертая серии опытов)

Зависимость периода реакции от концентрации Ti_2SO_4
(при постоянной кислотности, равной 0.174 м/л)

Концентрация в молях на литр		$C_{Ox}:C_{Red}$	Электрод 3 толщ. 0.1 мм		Электрод 5 толщ. 0.05 мм	
$Ti_2(SO_4)_3$	Ti_2SO_4		τ_p	$\Delta_{max.}$ (в %)	τ_p	$\Delta_{max.}$ (в %)
$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	1:5	2.4	12	—	—
$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	2:1	1.9	5	—	—
$1 \cdot 10^{-3}$	$2.5 \cdot 10^{-4}$	4:1	2.0	10	—	—
$3.125 \cdot 10^{-4}$	$1.56 \cdot 10^{-3}$	1:5	—	—	1.8	12
$3.125 \cdot 10^{-4}$	$1.56 \cdot 10^{-4}$	2:1	—	—	1.8	10
$3.125 \cdot 10^{-4}$	$1.56 \cdot 10^{-5}$	20:1	—	—	1.7	6

акции существенным образом зависит от разведения. Следовательно, из рассмотренных выше факторов единственным, влияющим на скорость процесса, оказывается концентрация Ох: формы окислительно-восстановительной системы. Седьмая серия опытов была проведена для выяснения влияния кислотности среды. Влияние кислотности исследовалось в растворах шести концен-

траций серной кислоты с постоянным отношением концентраций $Ox.$ - и $Red.$ -форм. В результате этих опытов, не отличающихся, правда, хорошей воспроизводимостью, выяснилось определенное тормозящее влияние кислоты на скорость реакции, причем рост этого тормозящего действия с увеличением концентрации H_2SO_4 , повидимому, быстрее линейного. Восьмая серия опытов проведена для выяснения влияния температуры на скорость реакции. Результаты приведены в табл. 6.

ТАБЛИЦА 4
(Пятая серия опытов)

Влияние разведения на скорость установления потенциалов.

Исходный раствор: $Tl_2(SO_4)_3 = 1 \cdot 10^{-3}$ м/л, $Tl_2SO_4 = 0.25 \cdot 10^{-3}$ м/л
 $H_2SO_4 = 0.174$ м/л (H_2SO_4 — постоянна для всей серии опытов).

Электрод 3, толщиной 0.1 мм

Р а з в е д е н и е

1:1		1:2		1:4		1:8		1:16		1:32	
τ	E_h	τ	E_h	τ	E_h	τ	E_h	τ	E_h	τ	E_h
0.15	839	0.4	840	0.5	804	0.9	840	0.2	620	0.4	660
0.62	939	0.8	892	0.8	856	1.3	888	0.6	760	0.7	743
0.75	1039	1.2	940	1.0	894	1.6	916	1.1	840	1.0	800
0.83	1139	1.4	964	1.4	928	2.0	952	1.6	860	1.3	840
1.0	1189	1.5	980	1.6	940	2.5	960	2.0	900	2.1	880
1.2	1198	1.6	1000	2.0	973	3.0	990	3.0	930	4.9	940
1.5	1203	1.8	1960	2.2	988	3.3	1012	3.5	940	7.0	960
2.0	1206	2.0	1180	2.4	1004	3.7	1040	4.5	960	10.9	990
2.5	1208	2.2	1153	2.6	1020	4.0	1070	6.2	992	13.5	1006
3.0	1209	2.5	1178	2.8	1040	4.4	1116	7.5	1016	16.0	1040
4.0	1209	2.8	1190	3.0	1064	4.6	1135	8.5	1020	17.7	1074
8.0	1210	3.0	1197	3.2	1080	4.8	1150	9.2	1066	19.2	1120
∞	1211	4.0	1204	3.3	1104	5.5	1180	9.7	1088	20.1	1140
$E_0 = 1193$ $\tau_p = 1.9$		5.0	1207	3.4	1128	6.1	1190	10.2	1110	21.0	1160
		7.0	1208	3.8	1176	7.8	1200	11.0	1140	22.5	1180
		10.0	1210	4.2	1197	8.5	1201	11.8	1160	24.2	1190
		∞	1211	5.0	1204	10.0	1203	13.0	1180	27.1	1192
$E_0 = 1193$ $\tau_p = 3.8$				10.0	1209	15.0	1205	18.3	1203	∞	1209
				∞	1210	23.0	1207	25.0	1205	$E_0 = 1191$ $\tau_p = 23.0$	
				$E_0 = 1191$ $\tau_p = 4.6$		∞	1211	∞	1210		
						$E_0 = 1193$ $\tau_p = 6.6$		$E_0 = 1192$ $\tau_p = 14.5$			

V

Равновесные потенциалы данной системы, изучавшиеся Спенсером и Абегтом [4], Грубе и Германом [4], Партингтоном и Стонехиллом [14], Шерилл и Гаазом младшим [15] и Нойесом с Гарнером [3], прекрасно воспроизводимы, не чувствительны к присутствию кислорода в растворе и укладываются в формулу Нернста — Петерса:

$$E = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{C_{Ox.}}{C_{Red.}}, \quad (2)$$

где $C_{Ox.}$ — брутто концентрация соли трехвалентного таллия, $C_{Red.}$ — брутто концентрация соли одновалентного таллия, E_0 — нормальный потенциал реакции, зависящий от природы аниона солей и кислотности среды. В условиях наших опытов постоянные во времени потенциалы оказались действительно хорошо воспроизводимыми, не чувствительными к перемешиванию раствора, кислороду воздуха, и состоянию поверхности электрода. Среднее значение нормального потенциала получается равным при $25^\circ + 1.191$ V (из-

ТАБЛИЦА 5

(Шестая серия опытов)

Влияние разведения на скорость установления потенциалов.
 Исходный раствор: $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3 = 6.250 \cdot 10^{-4}$ м/л, $\text{Ti}_2\text{SO}_4 = 3.125 \cdot 10^{-5}$ м/л, $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0.174$ м/л.
 (H_2SO_4 — постоянна для всей серии опытов).
 Электрод 4, толщиной 0,05 мм.

Разведение:

1:1		1:2		1:4		1:20	
τ	E_h	τ	E_h	τ	E_h	τ	E_h
0.2	900	0.3	900	0.4	900	0.2	840
0.3	1040	0.6	1000	0.6	948	0.6	900
0.4	1160	0.8	1080	0.8	1000	1.0	922
0.5	1188	0.9	1112	1.0	1062	1.5	946
0.6	1200	1.0	1150	1.2	1110	2.5	996
0.7	1208	1.1	1170	1.4	1150	4.0	1067
0.9	1212	1.2	1184	1.5	1160	5.0	1115
1.1	1215	1.3	1191	1.7	1174	5.5	1130
1.2	1217	1.5	1200	2.0	1187	6.0	1145
1.6	1220	1.7	1205	2.3	1196	6.5	1157
2.5	1222	2.0	1209	2.5	1200	7.0	1166
5.0	1224	2.5	1212	3.5	1208	7.5	1172
∞	1226	3.0	1215	5.0	1216	8.0	1176
		5.0	1219	∞	1225	9.0	1182
		∞	1226			12.5	1195
						14.0	1200
						∞	1225
$E_0 = 1188$		$E_0 = 1188$		$E_0 = 1187$		$E_0 = 1187$	
$\tau_p = 1.4$		$\tau_p = 2.3$		$\tau_p = 3.4$		$\tau_p = 9.0$	

ТАБЛИЦА 6

(Восьмая серия опытов)

Влияние температуры на скорость установления потенциалов.
 Состав электролита: $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3 = 2.500 \cdot 10^{-4}$ м/л, $\text{Ti}_2\text{SO}_4 = 0.625 \cdot 10^{-4}$ м/л,
 $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0.174$ м/л.
 Электрод 3, толщиной 0,1 мм

35°		25°		17.5°		12.5°		0°	
τ	E_h	τ	E_h	τ	E_h	τ	E_h	τ	E_h
0.2	807	0.5	804	0.8	870	1.2	803	0.8	704
0.25	851	0.8	856	1.0	844	1.4	844	1.1	744
0.3	875	1.0	894	1.1	863	1.6	872	1.4	786
0.4	887	1.4	928	1.3	885	1.8	888	1.7	823
0.5	897	1.6	940	1.6	904	2.2	916	2.4	871
0.6	906	2.0	973	2.0	930	2.4	924	3.2	904
0.7	927	2.2	988	2.2	944	2.6	936	3.4	908
0.8	967	2.4	1004	2.6	966	3.1	971	3.7	915
1.0	1066	2.6	1020	2.8	987	3.5	1004	4.0	924
1.1	1127	2.8	1040	3.0	1004	3.7	1026	4.4	940
1.2	1187	3.0	1064	3.2	1024	4.0	1062	4.6	950
1.4	1206	3.2	1080	3.4	1044	4.3	1084	5.0	968
2.0	1221	3.3	1104	3.8	1084	5.0	1122	5.2	985
2.9	1225	3.4	1128	4.3	1123	7.4	1164	5.5	1034
6.0	1227	3.8	1176	5.0	1152	10.0	1175	5.7	1016
10.0	1228	4.2	1197	6.0	1170	15.0	1178	5.9	1028
∞	1229	4.6	1202	8.0	1185	∞	1179	6.3	1052
		5.0	1204	15.0	1189			7.1	1088
		10.0	1209	∞	1192			8.2	1110
		∞	1210					10.2	1129
								12.8	1143
								15.0	1147
								∞	1148
$E_0 = 1211$		$E_0 = 1192$		$E_0 = 1175$		$E_0 = 1162$		$E_0 = 1132$	
$\tau_p = 2.2$		$\tau_p = 4.6$		$\tau_p = 7.1$		$\tau_p = 7.7$		$\tau_p = 10.6$	

менение отношения $C_{\text{Ox.}} : C_{\text{Red.}}$ в 20 раз), для других температур значение E_0 приведены в табл. 6. Все это заставляет нас считать полученные потенциалы действительно равновесными. Однако сравнение между собой значений нормального потенциала различных авторов не дает достаточно хорошего совпадения. Вопрос о причинах расхождения и о наиболее достоверном значении E_0 требует специального рассмотрения и мы его касаться не будем. Температурная зависимость нормального потенциала в интервале $0-25^\circ$ может быть представлена уравнением:

$$E_t = 1.132 + 0.0024 t. \quad (3)$$

Между 25 и 35° средний температурный коэффициент несколько меньше ($0.002 \text{ V/}1^\circ$).

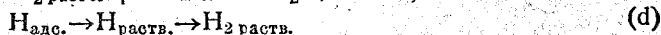
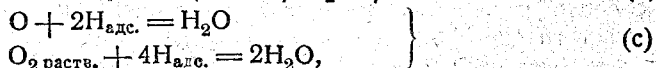
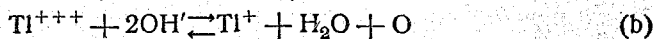
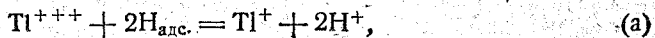
Для системы $\text{Pt/Ti}(\text{NO}_3)_3$, TiNO_3 , HNO_3 , по данным Нойеса и Гарнера [2], средний температурный коэффициент E_0 между 0 и 25° вычисляется равным $0.0015 \text{ V/}1^\circ$. Сравнение этой величины с нашей указывает на то, что в сернокислой среде температурный ход потенциала более сильно выражен, чем в азотнокислой.

VI

Обратимый окислительно-восстановительный потенциал системы характеризует ее окислительно-восстановительную способность. При погружении в подобную систему индифферентного электрода, на его поверхности будут протекать процессы до тех пор, пока потенциалы всех возможных электрохимических реакций не уравниваются с потенциалом главной реакции. В водной среде любому потенциалу электрода отвечает определенная степень насыщения его поверхности водородом или кислородом [16]. Чрезвычайная чувствительность скорости установления окислительно-восстановительного потенциала различных систем к предварительной обработке поверхности электрода водородом и кислородом заставляет нас, как правило, считать установление газового равновесия процессом, определяющим собою суммарную скорость электродной реакции. Так, например, Ротиняну и Аппенину удалось предварительной катодной обработкой платиновых электродов растянуть на несколько часов процесс установления потенциала J_2/J^- -системы, потенциалы которой на необработанных электродах устанавливаются мгновенно.

Скорость установления газового равновесия может в свою очередь определяться либо скоростью самой реакции, либо диффузией электромоторно-активных газов из толщи электрода к поверхности, либо скоростью подвода реагентов из раствора к поверхности, либо же отводом продуктов реакции. Ниже будет показано, что все экспериментальные данные достаточно хорошо объясняются в предположении, что диффузия из толщи не является времяопределяющим фактором; однако это отнюдь не значит, что противоположное утверждение вообще не может иметь места.

В условиях наших опытов удаление избыточного водорода с поверхности может происходить согласно следующим схемам:



Непосредственная диффузия адсорбированного водорода в электролит [схема (d)] хотя и имеет место, но происходит столь медленно, что ею можно смело пренебречь. Окисление молекулярным кислородом по схеме (c) также

не может оказывать существенного влияния на кинетику реакции, ибо, как показал Н. И. Некрасов [16], потенциал окислительно-восстановительной системы в аэробных условиях может достичь своего равновесного значения только при условии:

$$k_1 C_{Ox} \gg k_2 C_{O_2}, \quad (4)$$

где k_1 и k_2 — константы соответствующих реакций окисления Ox-формой и растворенным кислородом.

Если бы снятие избыточного водорода происходило по схеме (б) в духе теории газового электрода Нернста — Фреденгагена кислородом, образующимся от окисления OH' , то скорость окисления не должна была зависеть от разведения, ибо концентрация атомарного кислорода при постоянной кислотности раствора пропорциональна только отношению концентраций Ox- и Red.-форм системы.

$$[O] = k_3 [OH']^2 \frac{[Ti^{+++}]}{[Ti^+]}. \quad (5)$$

Экспериментально это положение не подтверждается, и мы, следовательно, должны принять, что в удалении избыточного водорода с поверхности доминирующую роль играет реакция (а). Исследование кинетики установления равновесных окислительно-восстановительных потенциалов в зависимости от

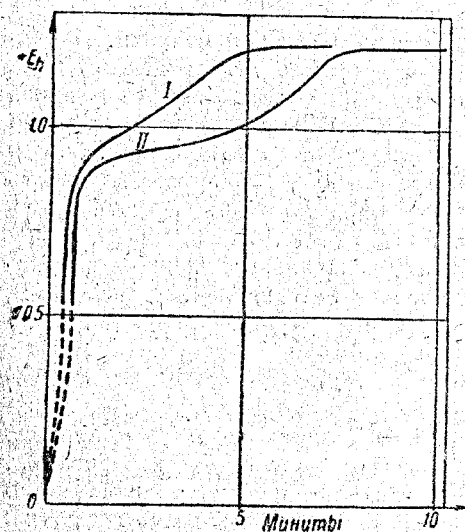


Рис. 3. Два типа кривых кинетики

Известно отметить, что потенциал, при котором имеет место первый перегиб на кривых (+0.9 V) и начинается различие в характере кинетических кривых, совпадает с тем потенциалом остановки, вызванной началом адсорбции кислорода, который был обнаружен Эршлером [17], на кривых зарядки гладкого платинового электрода. Кривые первого типа получились на электродах толщиной 0.05 мм (табл. 2 и 5). Скорость изменения потенциала вдоль прямолинейного участка этих кривых прямо пропорциональна, а длительность участков обратно пропорциональна концентрации Ox-формы окислительно-восстановительной системы. Кривые второго типа получились на электродах толщиной 0.1 мм (табл. 1, 4 и 5). С увеличением концентрации $Ti_2(SO_4)_3$ точка первого экстремума сдвигается по оси абсцисс влево.

разведения дает до сих пор отсутствовавший, непосредственный критерий справедливости одной из двух основных теорий механизма возникновения окислительно-восстановительного потенциала. На основании наших данных следует принять, что в данном частном случае возникновение потенциала определяется реакцией электронного перескока $Ox + 2H = Red$. в то время как времяопределяющим процессом является побочная реакция установления газового равновесия.

VII

Переходя к рассмотрению $E - t$ кривых, мы, прежде всего, должны констатировать наличие двух типов кривых. К первому типу отнесем кривые с прямолинейным участком, начинающиеся от потенциала +0.9 V.

Характерным отличием кривых второго типа является вогнутый участок взамен прямолинейного (рис. 3).

По данным табл. 1, она вообще не имеет места, ибо настолько сдвинута в сторону малых τ , что не может быть экспериментально обнаружена.

Для всех трех серий S-образных кривых характерно постоянство отношения времени достижения максимума скорости изменения потенциала ко времени достижения минимума скорости. Это отношение равно $1.9 \pm 30\%$. Кривые второго типа наблюдали Н. И. Некрасов и Парфенова [18] при изучении скорости установления предельного потенциала в культурах некоторых бактерий при потенциалах порядка -0.4 В. Авторы относят появление перегиба за счет образования в этой зоне потенциала какого-то окислительно-восстановительного реагента, обладающего буферными свойствами и задерживающего в силу этого рост потенциала. S-образный перегиб на наших кривых несомненно связан с состоянием поверхности электрода, поэтому объяснение Некрасова и Парфеновой к данному случаю неприменимо. Задержку на кривых Некрасова и Парфеновой нам представляется также более естественным связать с состоянием поверхности электрода и характером электродной реакции, не прибегая к помощи гипотетического буферирующего реагента, доказательство существования которого, во всяком случае, затруднительно.

В конце каждого столбца табл. 1, 2, 4 и 5 приведены значения τ_p — периода реакции (в мин.), т. е. времени, необходимого для достижения равновесного потенциала. Ввиду невозможности непосредственного определения τ_p по кривым, мы за момент достижения равновесного потенциала условно приняли абсциссу точек на E — τ кривых, в которых скорость изменения потенциала равнялась 2.5 мВ в минуту.

Для данных табл. 1, 2, 4 и 5 была проверена зависимость τ_p от концентрации Ох.-формы, найденная ранее одним из нас для системы $\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}$ [3].

$$\tau_p = aC_{\text{Ох.}}^{-b} \quad (6)$$

(поскольку скорость реакции независима от $[\text{Red.}]$, следовательно, последняя может быть введена в константу a).

Результаты обработки данных табл. 1, 2, 3, 5 приведены на рис. 4, на котором отложены логарифмы периодов реакции относительно логарифмов концентрации Ох.-формы. Экспериментальные данные в соответствии с формулой (6) в указанных координатах действительно укладываются на прямые линии, за исключением трех, несомненно выпавших точек. Поэтому мы считаем уравнение (6) подтвержденным экспериментальными данными настоящей работы.

Величины периода реакции для двух серий опытов, проведенных с разными электродами одинаковой толщины при соизмеримых прочих условиях, оказались различными, что с несомненностью указывает на влияние состояния поверхности (или структуры) электрода. Аналогичны и результаты с электродами толщиной 0.05 мм. Ввиду этого вряд ли можно приписать различие в τ_p на электродах 0.1 и 0.5 мм влиянию толщины и, следова-

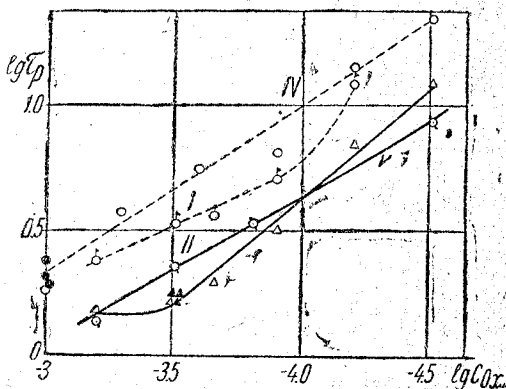


Рис. 4. Зависимость τ_p от $C_{\text{Ох.}}$ в логарифмическом масштабе.

Номера прямых соответствуют номерам таблиц, по данным которых они построены; зачерченные точки нанесены по данным серии опытов с переменной концентрацией Ti_2SO_4 (табл. 3).

тельно, диффузии водорода из глубины электрода к поверхности как времяопределяющему фактору.

Поэтому те предпосылки, которые легли в основу вывода формулы (6) не могут быть распространены на данный случай.

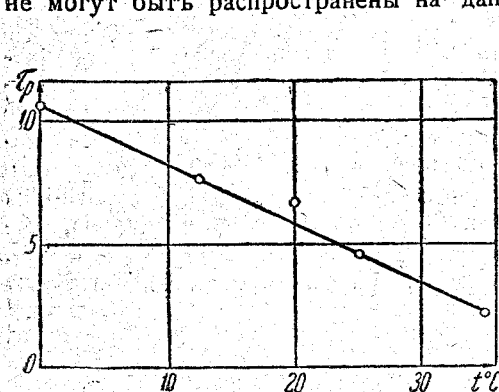


Рис. 5. Зависимость τ_p от температуры по данным табл. 6.

С повышением температуры период реакции уменьшается по линейному закону, о чем свидетельствует прямая рис. 5.

Экспериментальная часть данной работы была прервана по независящим от авторов причинам в июне 1941 г., благодаря чему мы не имели возможности провести изучение остальных факторов, влияющих на скорость реакции.

В заключение приносим глубокую благодарность заведующему Кафедрой физической химии Новочеркасского индустриального института Д. П. Семченко за неизменное содействие работе.

Выводы

1. Путем снятия кривых потенциал—время была исследована скорость установления равновесных потенциалов окислительно-восстановительной системы $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3, \text{Ti}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{SO}_4$ на наводороженных гладких платиновых электродах.

2. Времяопределяющая реакция является гетерогенно-каталитической. На скорость реакции влияет активность электрода, наличие адсорбированного кислорода, ускоряющего реакцию, а также загрязнения, пассивирующие электрод.

3. Воспроизводимые кривые кинетики получаются на дезактивированных электродах, с поверхности которых удален кислород. Последнее осуществляется соответствующей тренировкой электрода, посредством катодной поляризации в H_2SO_4 .

4. Перемешивание электролита незначительно отражается на скорости электродной реакции.

5. Обнаружено увеличение скорости электродной реакции с увеличением концентрации Ох.-формы системы. Период реакции меняется с изменением формы, согласно уравнению (6)

$$\tau_p = aC_{\text{Ох.}}^{-b}.$$

6. Скорость реакции в исследованных пределах не зависит от концентрации Ti_2SO_4 в растворе.

7. Разведение уменьшает скорость реакции аналогично Ох.-форме.

8. Повышение кислотности среды тормозит электродную реакцию.

9. Скорость реакции повышается с температурой, причем период реакции изменяется с температурой линейно.

10. Нормальный окислительно-восстановительный потенциал при 25° равен $+1.191 \text{ V}$. Температурный коэффициент между 0 и 25° равен $+0.0024 \text{ V/}1^\circ$, между 25 и 35° $+0.0020 \text{ V/}1^\circ$.

11. Показано, что вероятной времяопределяющей реакцией является реакция удаления с поверхности избыточного водорода ионами Ti^{+++} [схема (а)].

12. Обнаружены два типа кривых кинетики — с прямолинейным и S-образным участками. Приведены некоторые закономерности, полученные при анализе кривых.

13. Найден непосредственный экспериментальный критерий справедливости теорий механизма установления окислительно-восстановительных потенциалов (теория Нернста — Фреденгагена и электронного перескока), посредством изучения кривых кинетики как функции разведения и показано, что для изученного случая возникновение потенциала осуществляется по схеме электронного перескока, в то время как времяопределяющей является побочная реакция установления газового равновесия.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Spencer u. Abegg, *Z. anorg. Ch.*, **44**, 379 (1905). — [2] Nojes a. Garner, *J. Am. Ch. Soc.*, **53**, 1268 (1936). — [3] А. Л. Ротинян, *ЖОХ*, **9**, 1183 (1939). — [4] Grube u. Hermann, *Z. Elektrochemie*, **26**, 291 (1920). — [5] См. работы школы акад. А. Н. Фрумкина по перенапряжению. — [6] Классен. Электроанализ. — [7] Thomas, *Ch. Zbl.*, **1**, 951 (1932). — [8] Fredenham, *Z. anorg. Ch.*, **29**, 396 (1902). — [9] С. З. Рогинский и Розинг, *Уч. зап. ЛГУ*, сер. физ. наук, № 38, в. 5, 1939. — [10] С. Ю. Елович и В. С. Розинг. Проблемы кинетики и катализа, *III*, 1937, стр. 460. — [11] Finch и др. (цит. по Рогинскому). [12]. — [12] Рогинский, *ЖФиз.Х.*, **15**, 1 (1941). — [13] А. В. Раковский. Введение в физическую химию, ОНТИ, 1938, стр. 588. — [14] Partington a. Stoehill, *Tr. Farad. Soc.*, **53**, 152 (1936). — [15] Sherill a. Haas jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 952 (1936). — [16] Н. И. Некрасов, *Ж. Физ. Х.*, **11**, 84 (1938). — [17] Б. В. Эршлер, *ЖФХ*, **14**, 357 (1940). — [18] Н. И. Некрасов и Парфенова, *Микробиология*, **7**, 164 (1938).

Поступило в Редакцию
19 июня 1945 г.

ON THE KINETICS OF THE OXIDATING-REDUCING POTENTIALS. IV

A. L. Rotinjan, J.-J. Appenin and stud. V. G. Tkachenko

Summary

1. The rate at which the equilibrium potentials of the oxidating-reducing system $Tl_2(SO_4)_3$, Tl_2SO_4 , H_2SO_4 are established on the hydrogenated smooth platinum electrodes has been investigated by means of taking the time-potential curves.

2. The time determining reaction is the heterogeneously catalytic one. The rate of reaction is affected by the activity of the electrode, the presence of the adsorbed oxygen accelerating the reaction, and the impurities passivating the electrode.

3. The reproducible curves of kinetics have been obtained on the deactivated electrodes, from whose surface oxygen had been removed. This was secured by a respective electrode treatment using the cathode polarization in H_2SO_4 .

4. Stirring of the electrolyte had no material influence upon the rate of the electrode reaction.

5. Increase in the rate of the electrode reaction with an increase in concentration of the Ox.-form of the system has been discovered. The reaction period varies with the change of the form, in conformity with the equation (6)

$$\tau_p = aC_{Ox.}^{-\theta}.$$

6. The reaction rate within the limits investigated is independent on the Tl_2SO_4 concentration in the solution.

7. Dilution decreases the reaction rate similarly to the Ox.-form.
8. Increase of the acidity of the medium inhibits the electrode reaction.
9. The rate of reaction grows with the temperature, variations of the reaction period being linear with the same.
10. The normal oxidating-reducing potential at 25° amounts to +1.191 V. The temperature coefficient within 0 and 25° amounts to +0.0024 V/1°, and within 25 and 35° to 0.0020 V/1°.
11. It has been shown that the probable time determining reaction is the one of removing the excess hydrogen from the surface with the ions Tl^{+++} [scheme (a)].
12. Two types of curves of kinetics have been found, one with the linear and another with the S-shaped areas. Some regularities obtained in the analysis of curves are given.
13. A direct experimental criterium is found for the correctness of the theories of the mechanism of establishing the oxidating-reducing potentials (the Nernst—Fredenhagen theory and that of the electronic „jump-over“) by means of studying the kinetics as a function of dilution while it is shown that in the studied case the onset of potential proceeds according to the electronic jump-over scheme, while the side reaction of the onset of gaseous equilibrium is in fact the time determining one.