

Современное состояние вопроса о механизме электродных процессов

Академик А. Н. ФРУМКИН, доктор химических наук П. Д. ЛУКОВЦЕВ

В последнее время большой интерес проявляется к проблемам электрохимической кинетики, которые являются центральными в теории электродных процессов. Это связано с тем, что теоретические выводы и экспериментальные методы электрохимической кинетики находят широкое применение не только в различных разделах теоретической и прикладной электрохимии, но и в других смежных отраслях. Результаты электрохимических исследований позволяют глубже понять связь между электронной структурой и реакционной способностью вещества и имеют также первостепенное значение для развития кинетики ионных реакций в растворах.

До недавнего времени усилия электрохимиков в основном были сосредоточены на выборочном изучении отдельных реакций, которые рассматривались как типические образцы протекания электрохимического процесса по определенному механизму. Теперь все большее внимание привлекает широкое систематическое исследование реакций с участием представителей различных классов химических соединений. Так, в последние годы были изучены: кинетика обмена между амальгамами и ионами металлов, реакции восстановления ряда простых и комплексных ионов, а также полученные многочисленные данные по электрохимии органических соединений и т. п. Возможность широкого охвата опытного материала в значительной мере связана с использованием капельного ртутного электрода, предложенного Гейровским. Существенное значение для развития электрохимической кинетики имело применение новых экспериментальных методов исследования электрохимических процессов и установление теоретических предпосылок, на основе которых стало возможным объяснение полученных опытных данных. Остановимся сначала на методической стороне вопроса.

Развитие методов экспериментального исследования электродных процессов

Путем определения зависимости силы тока от напряжения в стационарных условиях установлены основные закономерности течения ряда электрохимических процессов. Но результаты, полученные методом поляризационных кривых, можно использовать для установления механизма только в том случае, когда скорость самой электрохимической реакции заметно меньше скорости других стадий процесса. Во многих важных случаях собственно электрохимический процесс идет с достаточно большой скоростью и его кинетические особенности выявляются лишь при высоких плотностях тока, при которых скорость подачи реагирующего вещества к электроду может ограничивать скорость процесса в целом.

Поэтому особое значение для расширения круга реакций, трактующихся в электрохимической кинетике, имела разработка методов, позволяющих в

той или иной степени снять диффузионные ограничения. В последнее время эта задача часто решалась переходом к проведению процессов в нестационарных условиях. При наложении тока в течение коротких отрезков времени фронт диффузии не успевает отойти от поверхности электрода на значительное расстояние, что позволяет пропускать через ячейку гораздо большие токи, чем это осуществимо в стационарных условиях при обычных режимах размещения. Это делает возможным выявление стадий, определяющих кинетику процесса. При использовании капельного электрода в обычной полярографии расстояние, на которое отходит фронт диффузии, определяется временем существования капли; так как последнее не очень мало, то преимущество нестационарного режима в этом случае хотя и используется, но не в полной мере.

Первый пример использования измерений в резко нестационарных условиях для количественного исследования кинетики электродных процессов дан в работе Долина и Эршлера¹, определивших кинетику разряда ионов водорода на платине по проводимости электрода по отношению к переменным токам различной частоты.

Применение метода переменных токов к исследованию кинетики электродных процессов получило дальнейшее развитие в ряде теоретических и экспериментальных работ²⁻⁷. Указанный метод позволяет изучать процессы, имеющие скорость в 10^4 — 10^5 раз большую, чем скорость процессов, которые можно изучать обычным методом поляризационных кривых. Необходимо, однако, иметь в виду, что выводы теории строго применимы только к электродам с совершенно гладкой поверхностью (ртуть и т. п.), так как в случае твердых электродов наблюдается некоторая медленность образования двойного слоя на поверхности электрода, которая затрудняет истолкование результатов переменноточных измерений при высоких частотах.

Другим многообещающим методом исследования кинетики электродных процессов является определение временной зависимости потенциала электрода при пропускании тока постоянной силы, впервые использованное Ройтером, Юза и Полуяном⁸ для определения токов обмена между твердыми металлическими электродами и раствором, и определение временной зависимости тока при наложении определенной поляризации⁹⁻¹². К этой же группе относятся и осциллографическая полярография¹³, основанная на измерении временной зависимости тока при изменении потенциала по определенному закону.

С помощью указанных методов удается количественно исследовать медленные химические реакции, предшествующие собственно электрохимической стадии. Метод осциллографической полярографии был с успехом использован Гейровским для изучения степени необратимости электродных процессов. С помощью потенциостатических измерений

Деляхею¹⁴ удалось определить зависимость силы тока от потенциала для отдельных электрохимических процессов при одновременном протекании нескольких электрохимических реакций.

Для решения задачи о снятии диффузионных ограничений не потерял значения и метод определения стационарных поляризационных кривых при интенсивных режимах размешивания, возможности которого недооценивались¹⁵⁻¹⁷. Между тем ускорением размешивания до 10—20 тыс. об/мин. и особенно использованием турбулентных режимов можно сделать доступными исследованию реакции с константами скоростей порядка нескольких десятых см/сек, что соответствует плотностям тока, достигающим примерно до 100 амп/см² при нормальной концентрации реагирующего вещества, и приближается к пределу применимости переменноточных измерений.

К числу методов, приобретающих возрастающее значение, следует отнести метод меченых атомов, который позволяет в некоторых случаях сделать выбор между различными путями реакции¹⁸⁻¹⁹, измерить скорость электродного процесса при наличии обратного процесса, протекающего со сравнимой или даже преобладающей скоростью^{20, 21}.

Первый шаг в этом направлении состоял в определении токов обмена при потенциале равновесия. Такие измерения были выполнены Плесковым и Миллер²². Позднее удалось с помощью меченых атомов снять полные поляризационные диаграммы в достаточно широком интервале потенциалов и тем самым проверить при одном и том же потенциале важный вывод из уравнений электрохимической кинетики о соотношении между постоянными α и β , характеризующими катодный и анодный процессы²¹.

Для развития учения об электрохимическом процессе большое значение имеет определение зависимости скорости реакции от концентрации реагирующих веществ, температуры, интенсивности воздействия света и других излучений.

Знание зависимости скорости электродной реакции от концентрации реагирующих веществ, а также от давления для тех случаев, когда в реакции участвуют газообразные вещества, позволяет решить вопрос о порядке реакции, что является в ряде случаев убедительным аргументом в пользу того или иного представления о механизме процесса. Например, результаты по зависимости перенапряжения при выделении водорода на различных катодах от pH раствора позволили получить ценные данные о механизме этого процесса и природе реагирующих частиц. Особенно однозначные результаты были получены Багоцким²³ при исследовании кинетики выделения водорода на ртути из растворов, содержащих HCl и KCl в различных соотношениях. Найденная в работе Иофа и Мазниченко²⁴ полная независимость скорости выделения водорода на ртути из раствора, содержащего катионы тетраметиламмония, от pH раствора в интервале pH от 10 до 13 явилась доказательством того, что выделение водорода на ртути в щелочных растворах определяется кинетикой разряда не ионов водорода, а молекул воды.

Геришером⁴ и Феттером²⁵ было широко использовано определение зависимости тока обмена от концентрации реагирующих веществ для установления состава разряжающихся комплексов. Ценные данные о механизме реакций выделения и ионизации водорода и кислорода были получены Красильщиковым²⁶ и его сотрудниками на основе изучения кинетики этих процессов при разных давлениях.

Исследование зависимости скорости электрохимических реакций от температуры до сих пор сравнительно мало использовалось для изучения кинетики электродных процессов. Значительное количество данных по энергиям активации электрохимических реакций было получено Горбачевым²⁷ и его сотр. Эти авторы недостаточно учитывали трудности, возникающие в тех случаях, когда сопоставление плотностей тока, наблюдаемых при разных температурах, проводится не при одинаковых перенапряжениях, а при постоянном потенциале, измеренном относительно электрода сравнения, находящегося при постоянной температуре. Как показали Темкин²⁸ и Эйгар²⁹, такое сопоставление вносит элемент неопределенности в истолкование энергий активации, вычисленных из температурного коэффициента плотности тока. Этот недостаток избегнут в более ранних работах по температурному коэффициенту водородного перенапряжения^{30, 31}, а также в работах Плескова²² и Рандлеса³, находивших энергии активации из температурной зависимости тока обмена.

Воздействие света на электродные процессы было количественно изучено пока на небольшом числе примеров. Веселовский³² с сотр., исследовавшие действие света на аноднополяризованные электроды, получили ряд результатов, указывающих на полупроводниковую природу поверхностных окислов.

Диффузионная кинетика

Наряду с созданием новых экспериментальных методов существенное значение для развития электрохимической кинетики имела разработка теоретических проблем диффузионной кинетики. Знание количественных закономерностей диффузионной кинетики необходимо для определения того, в какой степени полученная на опыте зависимость силы тока от напряжения может быть обусловлена диффузионными ограничениями. Начало количественной теории электродных процессов на капельном ртутном электроде было положено расчетом тока диффузии на растущую каплю, данным Ильковичем³³.

Серьезные затруднения встречала математическая трактовка процессов переноса вещества для практически наиболее важного случая размешиваемых растворов. Теория Нернста, основанная на представлении о неподвижном диффузионном слое, не давала правильной картины тех гидродинамических явлений, которые имеют место вблизи поверхности электрода в движущейся жидкости. Применяя общие принципы гидродинамики, Левичу³⁴ удалось дать решение проблемы переноса вещества к электроду в размешиваемых растворах. Им были получены точ-

ные выражения для предельного тока на вращающийся диск и обтекаемую пластинку при ламинарном течении раствора, а также рассмотрены задачи, относящиеся к турбулентному течению жидкости.

Полученное Левичем уравнение для предельного тока диффузии на вращающийся дисковый электрод не содержит произвольных констант и поэтому может служить количественной основой для электролиза на твердом диске в такой же мере, как формула Ильковича для полярографического анализа на капельном ртутном электроде. Вращающийся твердый дисковый электрод имеет преимущество перед ртутным³ капельным электродом в том, что позволяет изучать также анодные процессы, идущие при высоких положительных потенциалах³⁵. Из зависимости силы тока на вращающийся диск от числа оборотов при переходе из диффузионной области в кинетическую может быть определен порядок реакции^{17, 36}.

Существенные трудности представило решение дифференциальных уравнений диффузии при краевых условиях, определяемых закономерностями протекания самого электрохимического процесса. Первый пример решения подобной задачи и опытной проверки полученных выводов был дан для случая протекания необратимого электродного процесса на капельном электроде при наличии концентрационной поляризации³⁷. Ряд сложных случаев, когда скорость протекания электрохимического процесса на ртутном капельном электроде определяется как диффузией, так и химическим процессом, предшествующим электрохимической стадии, был рассмотрен Коутецким, Брдицкой³⁸ и др.

Перенос реагирующих частиц к электроду относительно мало зависит от природы частиц и обусловлен процессами неэлектрохимического характера. Эта проблема близка к общей проблеме о переносе реагентов в растворе к поверхности, на которой происходит реакция, в случае любого гетерогенного процесса. Поэтому, несмотря на важность вопросов диффузионной кинетики, наибольшее внимание электрохимиков привлекает вопрос о механизме собственно электрохимических стадий процесса.

Влияние адсорбции на кинетику электрохимических реакций

Ртуть

Специфика электрохимических процессов состоит в том, что они протекают в поле двойного электрического слоя на границе электрод—раствор, которое оказывает сильнейшее влияние на энергетику и кинетику электродной реакции. Поэтому знание структуры двойного электрического слоя является необходимой предпосылкой для понимания механизма электродных реакций и их отличий от реакций, протекающих в объеме раствора.

В настоящее время, в значительной мере благодаря работам советских ученых, накоплен ряд данных о влиянии строения двойного слоя на границе ртуть—раствор и адсорбции органических и неорганических соединений на ртути на кинетику электродных про-

цессов^{39–50}. Результаты этих исследований показали глубокую взаимосвязь между электрохимическими и адсорбционными явлениями. При истолковании влияния адсорбции на кинетику электродных процессов необходимо иметь в виду, что адсорбция на электродах происходит только в ограниченном интервале потенциалов, включающем точку нулевого заряда; при этом анионы адсорбируются преимущественно на положительно заряженной, катионы—на отрицательно заряженной поверхности, а нейтральные органические молекулы при малых значениях заряда того или другого знака с максимумом адсорбируемости, вблизи точки нулевого заряда. При очень больших значениях заряда поверхности перестают адсорбироваться не только нейтральные молекулы, но и большие органические ионы.

Как показывает опыт, влияние органических молекул на электрохимические процессы проявляется только в области потенциалов их адсорбции. Так, в случае выделения водорода из растворов HCl на ртути в присутствии адсорбированных слоев жирных кислот граница области адсорбции совпадает с границами изменения кинетики процесса⁴³. Имеются и другие многочисленные примеры совпадения результатов кинетических и адсорбционных исследований.

Влияние адсорбированных органических соединений на электрохимические процессы может проявиться различным способом. В некоторых случаях наблюдается только увеличение константы «а» уравнения Тафеля, т. е. имеет место замедление реакции без того, чтобы изменился механизм элементарного акта. В других случаях в присутствии адсорбированного слоя может появиться и новая стадия, определяющая суммарную скорость процесса, например, стадия проникновения реагирующих частиц на поверхность металла, заполненную посторонними адсорбированными молекулами. В этих случаях в определенной области потенциалов наблюдается почти не зависящий от потенциала предельный ток. Системы, которые ведут себя таким образом, были широко исследованы Лошкаревым и его сотрудниками⁴⁰.

В качестве примера явлений, особенно четко связанных с изменением структуры двойного слоя, можно привести реакцию электровосстановления аниона персульфата на отрицательно заряженной поверхности ртутного капельного электрода. Эта реакция была исследована в ряде работ Крюковой, Флорианович, Николаевой и других советских ученых^{41, 51, 52}. При восстановлении 10^{-3} н. $K_2S_2O_8$ на кривой зависимости силы тока i от потенциала φ наблюдается спад тока, вызванный отталкиванием аниона отрицательными зарядами поверхности. Этот эффект связан со знаком и величиной φ_1 -потенциала, т. е. потенциала на расстояниях от электрода, определяемых размерами реагирующих частиц. Добавление небольших количеств поверхностно-активного катиона тетрабутиламмония, меняющее знак φ_1 -потенциала, снимает эффект отталкивания, в результате ток возрастает до величины предельного тока диффузии. При более отрицательных потенциалах действие катиона прекращается, постому что, как это следует из измерений дифференциальной емкости,

происходит десорбция катиона с поверхности ртути. Десорбция вызвана тем, что при возрастании заряда поверхности заполнение двойного слоя большими органическими катионами, снижающее емкость, делается энергетически невыгодным, и они вытесняются меньшими по размеру ионами щелочного металла и молекулами воды. Добавка катиона $N(C_4H_9)_4^+$, которая ускоряет разряд аниона $S_2O_8^{2-}$, затормаживает в сотни и тысячи раз разряд катионов^{21, 22} Zn^{2+} и Cd^{2+} .

Несмотря на успехи, достигнутые при изучении адсорбции ионов и молекул на поверхности ртути, наши теоретические представления в этой области еще нуждаются в доработке. Без дополнительных предположений нельзя объяснить зависимость скорости электровосстановления анионов $S_2O_8^{2-}$, $S_4O_6^{2-}$, $BrgO_3^-$ на отрицательно заряженной поверхности ртути от радиуса присутствующих в растворе однозарядных катионов^{51, 53, 54}. Это явление указывает на облегчение приближения аниона к поверхности электрода благодаря образованию катионных мостиков, которое приводит к снижению абсолютной величины отрицательного ψ_1 -потенциала⁵⁵. Способность к образованию таких мостиков растет в последовательности: $Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$; у иона цезия уже можно обнаружить некоторую (хотя и небольшую) специфическую адсорбируемость. Для объяснения возможности образования таких мостиков необходимо принять во внимание неравномерность распределения потенциала в двойном слое параллельно поверхности электрода, на которую указывалось в работах Фрумкина⁵⁷, Есина⁵⁸ и Эршлера⁵⁹, но которая не учитывается в общепринятой теории двойного слоя.

Твердые металлы

Для того, чтобы определить, в какой мере теория двойного слоя, основанная на данных, полученных с ртутными электродами, может быть перенесена на твердые металлы, еще нет достаточного экспериментального материала. Более детальная информация о строении двойного слоя на поверхности твердых тел может быть получена с помощью измерений дифференциальной емкости и, отчасти, прямых определений адсорбции ионов. Из имеющихся экспериментальных данных, особенно полученных в последнее время в работах Кабанова, Лейкис^{7, 61} и других советских исследователей^{60, 62}, следует, что на поверхности твердого тела сохраняются такие характерные черты строения двойного слоя на ртути, как зависимость степени диффузности от концентрации, специфическая адсорбция анионов, влияние поля двойного слоя на адсорбцию нейтральных молекул.

Следует отметить некоторые особенности дифференциальной емкости двойного слоя на поверхности твердых металлов. Так, минимумы на кривой зависимости дифференциальной емкости от потенциала наблюдались в некоторых случаях и при столь высоких концентрациях, при которых они не могут быть объяснены изменением степени диффузности двойного электрического слоя. На твердых поверхностях наблюдается дисперсия емкости, указывающая на

медленность установления равновесия в двойном слое, возможно, в связи с наличием микротрещин. В случае свинца этот эффект исчезает при выглаживании поверхности⁷.

Наиболее существенное с точки зрения кинетики различие в свойствах двойного слоя на поверхности твердых металлов и ртути заключается в различии характера взаимодействия анионов, например анионов галоидов с металлом. Адсорбция ионов галоидов на ртути влияет на кинетику электродных процессов, ускоряя реакцию разряда катионов и, в частности, иона водорода. Снижение водородного перенапряжения наблюдается, по Колотыркину⁶⁴, и в случае адсорбции анионов на кадмии и таллии. Эти эффекты могут быть качественно истолкованы, учитывая вызываемое адсорбцией анионов изменение ψ_1 -потенциала. Однако в случае свинца действие адсорбированных слоев галоидов уже явно не может быть сведено к изменению ψ_1 -потенциала, поскольку адсорбция иона иода на свинце в некотором интервале концентраций не ускоряет, а тормозит разряд иона водорода⁶⁴. Последний эффект указывает на снижение энергии адсорбции водорода в результате насыщения поверхностных валентностей металла при хемосорбции иода. Еще сильнее затрудняется выделение водорода на различных металлах при адсорбции на них кислорода⁶⁵, образующего со многими металлами прочные хемосорбционные соединения.

Значение образования хемосорбированных слоев особенно ярко выступает в случае таких металлов, как железо, никель, платина. На примере платины Кабановым и сотр.⁶⁶ было показано, что один и тот же адсорбированный ион Brg^- в зависимости от длительности пребывания его на поверхности металла может либо ускорять, либо замедлять ионизацию водорода. Ускорение объясняется изменением ψ_1 -потенциала вследствие специфической адсорбции Brg^- , а замедление — снижением энергии адсорбции водорода вследствие медленной хемосорбции брома.

Атомные слои галоидов на железе, как показал Иофа⁶⁷, тормозят реакции разряда ионов водорода, а также образование катионов железа. Особенно резко тормозится адсорбированными слоями галоидов, кислорода и ряда анионных групп ионизация молекулярного водорода на платине^{14, 68}.

Торможение реакции, вызванное образованием окисных слоев на платине, приводящее к спаду тока при росте анодной поляризации, наблюдается не только при окислении H_2 , но и при большом числе других анодных процессов, как-то выделение⁶⁹ Cl_2 , окисление спиртов⁷⁰, SO_2 , NH_3 , тиосульфатов⁷¹, нитритов⁷², анилина⁷³ и др. Торможение это, по-видимому, не может быть объяснено изменением распределения потенциала в двойном электрическом слое. Скорее оно связано с насыщением поверхностных валентностей платины, приводящим к снижению энергии адсорбции промежуточных продуктов реакции, например, атомов Cl , возникающих из ионов Cl^- или атомов H , образующихся из молекул H_2 .

В последнее время был получен обширный материал по электрохимическим и химическим свойствам как

кислородных слоев, так и слоев, образованных другими отрицательно заряженными атомами на металлах. При этом были использованы разнообразные методы; измерение дифференциальной емкости и кривых заряжения, определение адсорбции с помощью радиоактивных индикаторов⁷⁴, измерение адсорбционных потенциалов⁷⁵, фотогальванического эффекта, определение влияния этих слоев на кинетику электродных процессов, определение положения точек нулевого заряда. Изучение специфической адсорбции ионов иода на платине методом меченых атомов⁷⁴ указывает, что адсорбция в этом случае сопровождается значительным проникновением иода вглубь металла.

Поскольку связь между металлом и адсорбированными атомами имеет дипольный характер, образование атомных слоев приводит к нарушению строения двойного электрического слоя вплоть до изменения знака ψ_1 -потенциала⁷⁶. Характерно также сильное снижение емкости двойного слоя, вызванное образованием этих слоев⁷⁷.

Входящие в состав хемосорбированных слоев атомы или группы атомов могут принимать активное участие в электродном процессе. Примером такого участия адсорбированных атомов может служить электрохимическая десорбция водорода, при которой молекула H_2 возникает благодаря соединению адсорбированного атома водорода, иона водорода и электрона. Реальность механизма электрохимической десорбции была подтверждена опытами, при которых на поверхность поляризованного катода с помощью различных приемов вводились дополнительные количества атомарного водорода⁷⁸.

Скорость электродных реакций и прочность химических связей

Кинетические исследования показывают, что реальные электрохимические процессы состоят из ряда химических, электрохимических, а также диффузионных стадий, наиболее медленная среди которых определяет скорость всего процесса. В качестве примера исследований, которые привели к разложению сложных электрохимических процессов на отдельные стадии, можно привести работы Багоцкого⁷⁹ по механизму восстановления кислорода на ртути, Феттера⁸⁰ по электровосстановлению хинонов и Корята⁸¹ по цианистым комплексам кадмия.

В настоящее время доказано существование разнообразных электрохимических процессов, скорость которых определяется скоростью стадий, сводящихся к присоединению или отщеплению электрона реагирующими частицами (теория замедленного разряда). Это не исключает того, что в ряде случаев лимитировать скорость процесса могут чисто химические стадии, протекающие как в объеме раствора, так и на поверхности электрода.

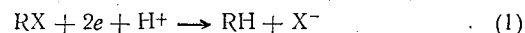
Присоединение электрона часто сопровождается разрывом химических связей в реагирующей частице или изменением состояния ее гидратации. В общем случае кинетика элементарного акта присоединения электрона зависит от величины некоторой

эффективной разности потенциалов на границе металл—раствор, концентрации реагирующих частиц у поверхности металла, а также от прочности связей, которые разрываются и возникают при элементарном акте электрохимического процесса.

Роль структуры двойного электрического слоя, распределения зарядов в нем, а также наличия адсорбированных ионов и молекул при протекании электрохимических процессов были рассмотрены выше. Для полного понимания механизма этих процессов необходимо иметь сведения и относительно природы связей, возникающих и исчезающих в результате элементарного акта.

Значение прочности возникающих связей особенно сказывается в случае реакций, при которых образуются частицы, адсорбирующиеся на поверхности металла с большим выигрышем энергии, например атом Н. Различная прочность связи $Me-H$ обуславливает зависимость перенапряжения при выделении водорода от энергии адсорбции атома водорода на поверхности металла. С другой стороны, отсутствие заметного взаимодействия продукта электрохимической реакции с поверхностью электрода, как, например, в случае восстановления аниона персульфата в сульфат-ион, приводит к тому, что скорость этого процесса на различных электродах определяется строением двойного электрического слоя и, следовательно, положением точки нулевого заряда.

Роль прочности разрывающихся при элементарном акте связей в кинетике электрохимических процессов может быть проиллюстрирована на примере восстановления галоидозамещенных углеводов, протекающего по суммарному уравнению^{82, 83}:



где R—углеводородный радикал: X—Cl, Br, J. А именно, для этих реакций существует приближенная линейная зависимость между потенциалом полуволны реакции и энергией диссоциации связи RX ⁸⁴.

Влиянию электронного строения реагирующих частиц на их реакционную способность посвящен ряд работ Лайонса⁸⁵. На основе рассмотрения электронных структур ионов металлов в водных растворах он сделал вывод, что из водных растворов могут быть выделены электролитически только те металлы, ионы которых имеют координационные связи, образованные электронами, находящимися на внешних орбитах. Тогда, когда координационные связи комплексных ионов образованы электронами, находящимися на внутренних орбитах («внутриорбитальные комплексы» по Таубе⁸⁶), электроосаждения не происходит, так как энергия, требуемая для разрыва такой связи, превышает энергию, необходимую для катодного выделения водорода из этих растворов.

Металлы платиновой группы являются исключением из этого правила, что Лайонс объясняет большой стабильностью металлического состояния этих элементов. Однако электроосаждение при этом требует высокой энергии активации и происходит при большой поляризации и низком коэффициенте использования тока. Существенное значение имеет

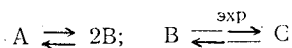
близость электронной структуры разряжающихся комплексов к электронной структуре, соответствующей металлическому состоянию. Восстановление происходит необратимо, если в результате этого процесса электронная конфигурация должна сильно измениться. Например, повышенная поляризация при выделении Fe, Ni, Co может быть связана с отличием электронной конфигурации промежуточных триакво-комплексов от электронной структуры, соответствующей металлическому состоянию.

Эти взгляды представляют несомненный интерес, но имеют тот недостаток, что не учитывают влияния двойного электрического слоя на кинетику электролитического выделения металлов. Ряд интересных соображений по вопросу о влиянии электронной структуры комплексов на способность их к электровосстановлению на капельном ртутном электроде был высказан в последнее время Влчеком⁸⁷.

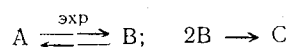
Роль химических стадий, протекающих на поверхности электрода и в объеме раствора

Как было указано, в ряде случаев не только электрохимические, но и чисто химические стадии лимитируют скорость электрохимического процесса. Среди таких химических стадий особое значение имеют реакции с участием ионов H^+ и OH^- , определяющие зависимость кинетики суммарного процесса от pH раствора. Еще сравнительно недавно предполагалось, что в околоэлектродном слое кислотно-основное равновесие устанавливается со скоростью, которая велика по сравнению со скоростью процесса в целом. Ряд работ пражской школы, связанных в первую очередь с именами Брдиčka и Коутецкого⁸⁸, показали, однако, что процессы отщепления и присоединения иона водорода, протекающие в объеме раствора, могут лимитировать скорость электродного процесса, что приводит к появлению независимых от потенциала предельных кинетических токов.

Развитие точной математической теории процессов на капельном электроде при учете наложения объемных реакций и диффузии, позволило не только разобраться в механизме и количественно истолковать закономерности большого числа электрохимических реакций, но и сделать из электрохимических измерений ценное орудие для изучения кинетики быстро протекающих объемных реакций в растворах. Коутецкий⁸⁸ и его сотрудники решили подобные задачи для нескольких типов реакций, среди которых следует указать на предшествующую электрохимической стадии (эхр) обратимую мономеризацию:

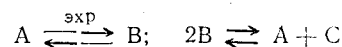


и на случай электрохимической реакции с последующей необратимой димеризацией или диспропорционированием продукта электролиза:

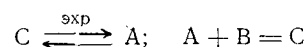


Опыты Чермака⁸⁹ по полярографическому исследованию восстановления дитионата $S_2O_4^{2-}$ в щелочной среде подтвердили результаты, полученные для

этих схем. Результаты расчетов для случая регенерации деполяризатора диспропорционированием продукта деполяризации:



и бимолекулярной регенерации деполяризатора из продукта деполяризации



были подтверждены на примере диспропорционирования пентавалентного урана, частично регенерирующего шестивалентный уран⁹⁰, и при исследовании системы комплексонат железа—перекись водорода⁹¹.

Корьта⁹² показал, как можно применить вычисления кинетических токов для определения координационных чисел комплексов, разряжающихся непосредственно на электроде. Использование методов расчета кинетических токов позволило Визнеру⁹³ прямыми опытами подтвердить применимость к реакциям отщепления протона слабыми кислотами уравнение Бренштедта, устанавливающее связь между энергиями активации и энергиями реакций, т. е. проверить на опыте соотношение, лежащее в основе теории замедленного разряда.

Значительный интерес представляет и ряд других химических стадий электрохимических процессов, протекающих как на поверхности электродов, так и в объеме раствора.

Переменноточные и выполненные иными методами измерения Геришера^{4, 94} показали, что электровосстановлению в ряде случаев подвергаются комплексы с меньшим числом групп в координационной сфере, чем это соответствует составу преобладающих компонентов раствора.

Есин⁹⁵ еще ранее высказал предположение, что реакции распада комплексов могут выступать в качестве лимитирующих стадий электродных процессов. Такая возможность в последнее время несколько раз рассматривалась в литературе⁹⁶, в том числе в упомянутых выше работах Лайонса⁸⁵, который считает, что стадией, лимитирующей скорость процессов электроосаждения, является диссоциация комплекса с образованием промежуточного активного продукта с меньшим координационным числом.

Среди химических стадий, протекающих на поверхности электрода, следует в первую очередь указать на реакции электровосстановления с участием адсорбированного атомарного водорода, которые необходимо учитывать наряду с реакциями, протекающими по протонно-электронному механизму в случае использования катодов из металлов Pt-группы, как это вытекает, в частности, из работ Шлыгина и его сотрудников⁹⁷. Как показал Лошкарёв¹⁰, к неэлектрохимическим стадиям, определяющим в некоторых случаях кинетику процесса в целом, надо отнести и переход реагирующих частиц из объема раствора в адсорбированный слой органического вещества.

Особый интерес среди поверхностных химических стадий представляют сопровождающиеся удвоением молекулярного веса процессы димеризации нена-

сыщенных частиц-радикалов, возникающих в результате одноэлектронных переходов. Простейшим примером такой реакции является рекомбинация атомов водорода в молекулы, которая при определенных условиях может определять суммарную скорость процесса на электродах из платины и золота. К сожалению, кинетика реакций димеризации более сложных радикалов или радикал-ионов, которые приводят в ряде случаев к образованию ценных продуктов, еще мало изучена; некоторые соображения по этому поводу были высказаны Антроповым⁹⁸.

Стабилизация адсорбированных радикалов, возникающих в результате одноэлектронного перехода, в случае более сложных органических соединений может привести к тому, что реакция димеризации начинает оказывать влияние на суммарную кинетику процесса восстановления на ртутном электроде, как это показано в работе Майрановского⁹⁹, т. е. осуществляется рекомбинационный механизм, который тщетно пытались обнаружить в случае выделения на ртути молекулярного водорода.

В данной статье затронуты в основном лишь общие проблемы, которые в настоящее время, по нашему мнению, представляют наибольший интерес. При освещении вопроса учитывалось, что ряд важных проблем теоретической электрохимии отражен в других статьях настоящего номера журнала.

ЛИТЕРАТУРА

1. П. И. Долин, Б. В. Эршлер, ЖФХ, 14, 886 (1940); П. И. Долин, Б. В. Эршлер, А. Н. Фрумкин, ЖФХ, 14, 907, 916 (1940).
2. Б. В. Эршлер, ЖФХ, 22, 683 (1948); Disc. Farad. Soc., 1, 269 (1947); Б. В. Эршлер, К. И. Розенталь, Труды совещания по электрохимии 1950 г., Изд. АН СССР, 1953, стр. 446; ЖФХ, 22, 1344 (1948).
3. J. E. Randles, Disc. Farad. Soc., 1, 11 (1947); J. E. Randles, K. W. Somerton, Trans. Farad. Soc., 48, 937, 951 (1952).
4. H. Gerischer, Z. physikal. Chem., 198, 286 (1951); 201, 55 (1952); 202, 302 (1953); Z. physikal. Chem., N. F., 1, 278 (1954); Z. Elektrochem., 57, 604 (1953); 59, 604 (1955).
5. D. C. Grahame, J. Electrochem. Soc., 99, 370 (1952).
6. J. O'M. Bockris, Труды 4-го совещания по электрохимии, Изд. АН СССР, 1958.
7. Д. И. Лейкис, Б. Н. Кабанов, Новые методы физико-химического исследования, 2, М., 1957, стр. 5, Труды Ин-та физ. хим., вып. 6.
8. В. А. Ройтер, В. А. Юза, Е. С. Полуян, ЖФХ, 13, 605, 805 (1939); В. А. Ройтер, Укр. хим. журн., 16, 225 (1950).
9. P. Delahay, T. Berzins, J. Am. Chem. Soc., 75, 2486, 4205 (1953); P. Delahay, C. S. Mattaх, там же, 76, 874 (1954); П. Делакс, Новые приборы и методы в электрохимии, ИЛ, М., 1957.
10. L. E. Gierst, Z. Elektrochem., 59, 784 (1955).
11. W. Lorenz, Z. Elektrochem., 59, 730 (1955); 58, 912 (1954); W. Lorenz, H. Mühlig, Z. Elektrochem., 59, 736 (1955).
12. H. Gerischer, W. Vielstich, Z. phys. Chem., N. F., 3, 16 (1955); 4, 10 (1955); H. Gerischer, K. Staubach, там же, 6, 118 (1956).
13. Я. Гейровский, Сборник «Техника полярографического исследования», ИЛ, М., 1956.
14. P. Delahay, J. Electrochem. Soc., 97, 198, 205 (1950).
15. В. Н. Кабанов, ЖФХ, 8, 486 (1936).
16. J. O. M. Bockris, A. Azzam, Trans. Farad. Soc., 48, 145 (1952).
17. А. Н. Фрумкин, Э. А. Айказян, ДАН СССР, 100, 315 (1955); Э. А. Айказян, Диссертация, МГУ, 1955.
18. В. И. Веселовский, Труды 4-го совещания по электрохимии, Изд. АН СССР, 1958; К. И. Розенталь, В. И. Веселовский, ДАН СССР, 111, 637 (1956).
19. М. А. Герович, Р. И. Каганович, Труды 4-го совещания по электрохимии, Изд. АН СССР, 1958, А. Н. Фрумкин, Р. И. Каганович, М. А. Герович, В. Н. Васильев, ДАН СССР, 102, 981 (1955); Р. И. Каганович, М. А. Герович, Э. Х. Еникеев, ДАН СССР, 108, 107 (1956); Р. И. Каганович, М. А. Герович, А. А. Вергилесов, Л. Н. Горохов, ДАН СССР, 114, 1049 (1957).
20. R. Audubert, C. r., 238, 1997 (1954).
21. В. В. Лосев, А. М. Хопин, Труды 4-го совещания по электрохимии, Изд. АН СССР, 1958; ДАН СССР, 100, 111 (1954); В. В. Лосев, ЖФХ, 30, 1402 (1956); Труды совещания по действию поверхн.-акт. веществ на процессы электроосаждения, 1956 г., Вильнюс, 1957, стр. 73; Труды Ин-та физ. хим., вып. 6, М., 1957, стр. 20.
22. В. А. Плесков, Н. Б. Миллер, Труды совещания по электрохимии 1950 г., Изд. АН СССР, 1953, стр. 165.
23. В. С. Багоцкий, ДАН СССР, 58, 1387 (1947); В. С. Багоцкий, И. Е. Яблокова, ЖФХ, 23, 413 (1949).
24. З. А. Иофа, Э. А. Мазниченко, Труды 4-го совещания по электрохимии, Изд. АН СССР, 1958; З. А. Иофа, А. Н. Фрумкин, Э. А. Мазниченко, ЖФХ, 31, 2042 (1957).
25. K. J. Vetter, Z. Elektrochem., 55, 121 (1951).
26. А. И. Красильщиков, ЖФХ, 18, 537 (1944); 20, 1187 (1946); 21, 849 (1947); 23, 332 (1949); 26, 216 (1952); Труды совещания по электрохимии 1950 г., Изд. АН СССР, 1953, стр. 71; А. И. Красильщиков, В. А. Андреева, ЖФХ, 27, 389 (1953); А. И. Красильщиков, Т. Н. Белина, ЖФХ, 28, 1286, 1748 (1954).
27. С. В. Горбачев, Труды 4-го совещания по электрохимии, Изд. АН СССР, 1958.
28. М. И. Темкин, Труды совещания по электрохимии 1950 г., Изд. АН СССР, 1953, стр. 181; ЖФХ, 22, 1081 (1948).
29. J. N. Agar, Disc. Farad. Soc., 1, 81 (1947).
30. З. А. Иофа, К. М. Микулин, ЖФХ, 18, 137 (1944).
31. B. Post, C. H. H. Skey, J. Am. Chem. Soc., 72, 4203 (1950).
32. В. И. Веселовский, ЖФХ, 21, 983 (1947); 22, 1427 (1948); 23, 1025 (1949); В. И. Гинзбург, В. И. Веселовский, ЖФХ, 24, 366 (1950); 26, 60 (1952); И. Б. Рабинович, В. И. Веселовский, ЖФХ, 30, 513 (1956).
33. D. Ilkovic, Coll. Czech. Chem. Comm., 6, 498 (1934).
34. В. Г. Левич, Acta phys. chim. URSS, 17, 257 (1942); 19, 117, 133 (1944); ЖФХ, 18, 335 (1944); 22, 575, 711, 721 (1948); В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, Изд. АН СССР, 1952.
35. Ю. В. Плесков, ДАН СССР, 117, 645 (1957).
36. А. Н. Фрумкин, Г. Тедорадзе, ДАН СССР, 118, 520 (1958); Z. Elektrochem., 62, 251 (1958).
37. Н. Н. Мейман, ЖФХ, 22, 1454 (1948); В. С. Багоцкий, ЖФХ, 22, 1466 (1948).
38. J. Koutecky, R. Brdicka, J. Am. Chem. Soc., 76, 907 (1954); Coll. Czech. Chem. Comm., 12, 337 (1947); J. Koutecky, Chem. Listy, 45, 241, 245 (1951); 46, 193 (1952); 47, 323 (1953); Coll. Czech. Chem. Comm., 18, 11, 183 (1953).
39. А. Н. Фрумкин, ДАН СССР, 85, 373 (1952); Усп. хим., 24, 933 (1955); Z. Elektrochem., 59, 807 (1955); Acta Leopoldina, 19, № 132, 5 (1957).
40. М. А. Лошкарев, А. А. Крюкова, ЖФХ, 23, 209, 1457 (1949); 26, 731 (1952); ДАН СССР, 69, 97 (1948); 81, 1097 (1951); ЖФХ, 31, 452 (1957); М. А. Лошкарев, ДАН СССР, 72, 729 (1950); Труды совещания по электрохимии 1950 г., Изд. АН СССР, 1953, стр. 276.

41. Т. А. Крюкова, ЖФХ, 24, 437 (1950); Т. А. Крюкова, А. Н. Фрумкин, ЖФХ, 23, 819 (1949); А. П. Мартиросян, Т. А. Крюкова, ЖФХ, 27, 851 (1953).
42. А. Г. Стромберг, Л. С. Загайнова, ДАН СССР, 92, 107 (1954); А. Г. Стромберг, А. З. Брайнина, ДАН СССР, 97, 863 (1954); А. Г. Стромберг, Р. А. Питателева, ДАН СССР, 89, 1071 (1953).
43. Н. В. Николаева, А. Н. Фрумкин, З. А. Иофа, ЖФХ, 26, 1326 (1952).
44. В. В. Лосев, ДАН СССР, 107, 432 (1956).
45. Т. В. Калиш, А. Н. Фрумкин, ЖФХ, 28, 801 (1954).
46. J. M. Kolthoff, C. Barnum, J. Am. Chem. Soc., 63, 250 (1941).
47. J. Heyrovsky, Chem. Zvesti, 8, 759 (1954); Disc. Farad. Soc., 1, 212 (1947); J. Heyrovsky, F. Šorm, I. Forejt, Coll., 12, 12 (1947); J. Heyrovsky, M. Mathias, Coll. (Химия), 16, 455 (1951); P. Valenta, Chem. Zvesti, 8, 767 (1954).
48. R. Brdicka, Z. Elektrochem., 48, 278 (1942); Coll., 12, 522 (1947); см. также P. Zuman, Chem. Zvesti, 8, 789 (1954).
49. W. Lorenz, T. Möckel, Z. Elektrochem., 60, 507 (1956).
50. R. Tamamushi, T. Tamapaka, Bull. Chem. Soc. Japan, 28, 673 (1955).
51. Н. В. Николаева, Б. Б. Дамаскин, Труды 4-го совещания по электрохимии, Изд. АН СССР, 1958; Труды совещания по действию поверхностноактивных веществ на процессы электроосаждения 1956 г., Вильнюс, 1957; Н. В. Николаева, Н. С. Шапиро, А. Н. Фрумкин, ДАН СССР, 86, 581 (1952); Н. В. Николаева, А. А. Гросман, ДАН СССР, 95, 1013 (1954); Г. М. Флорианович, А. Н. Фрумкин, ЖФХ, 29, 1827 (1955); А. Н. Фрумкин, Н. В. Николаева, J. Chem. Phys., 26, 1552 (1957).
52. Т. А. Крюкова, ДАН СССР, 65, 517 (1949).
53. I. Zezula, Chem. Listy, 47, 492, 868 (1953).
54. В. И. Зыков, С. И. Жданов, ЖФХ, 32, 644, 791 (1958).
55. А. Н. Фрумкин, Труды 4-го совещания по электрохимии, Изд. АН СССР, 1958, Изв. АН СССР, сер. хим., 12, 1429 (1957).
56. А. Н. Фрумкин, Б. Б. Дамаскин, Н. В. Николаева-Федорович, ДАН СССР, 115, 751 (1957).
57. А. Н. Фрумкин, Phys. Z. Sowjetunion, 4, 256 (1933); Acta physicochimica URSS, 18, 23 (1943); М. А. Ворсина, А. Н. Фрумкин, ЖФХ, 17, 195 (1943).
58. О. А. Есин, Б. Марков, Acta physicochimica URSS, 10, 353 (1939); О. А. Есин, В. Шихов, ЖФХ, 17, 236 (1943).
59. Б. В. Эршлер, ЖФХ, 20, 679 (1946).
60. Т. И. Борисова, Б. В. Эршлер, А. Н. Фрумкин, ЖФХ, 22, 425 (1948); Т. И. Борисова, Б. В. Эршлер, ЖФХ, 24, 337 (1950).
61. Б. Н. Кабанов, И. Г. Киселева, Д. И. Лейкис, ДАН СССР, 99, 805 (1954).
62. Б. Л. Хейфец, Б. С. Красилов, ЖФХ, 31, 1992 (1957).
63. З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Е. М. Кучинский, Ф. Чистяков, ЖФХ, 13, 1105 (1939); Acta physicochimica URSS, 10, 317 (1939).
64. Я. М. Колотыркин, М. Я. Бунэ, ЖФХ, 21, 581 (1947); 29, 435 (1955); ДАН СССР, 100, 195 (1955); Я. М. Колотыркин, Д. А. Медведсва, ЖФХ, 25, 1355 (1951).
65. С. А. Розенцвейг, Б. Н. Кабанов, ЖФХ, 22, 513 (1948); И. И. Платонова, С. Д. Левина, ЖФХ, 21, 3 (1947); Б. Н. Кабанов, Е. В. Барелко, ЖФХ, 31, 2501 (1957).
66. Т. П. Биринцева, Б. Н. Кабанов, ЖФХ, 32 (1958).
67. З. А. Иофа, Л. А. Медведева, ДАН СССР, 69, 213 (1949); З. А. Иофа, Э. И. Ляховецкая, К. Шарифов, ДАН СССР, 84, 543 (1952); З. А. Иофа, Г. Б. Рождественская, 91, 1159 (1953).
68. E. Wicke, B. Weblus, Z. Elektrochem., 56, 169 (1952).
69. Г. Тедорадзе, Диссертация МГУ, 1958; B. Glasstone, H. Nickling, J. Chem. Soc., 10 (1934).
70. Э. Айказян, Ю. В. Плесков, ЖФХ, 31, 205 (1957); Т. А. Богдановский, А. И. Шлыгин, ЖФХ, 31, 2428 (1957).
71. M. Stackelberg, Polarographische Arbeitsmethoden, Berlin, 1950, стр. 271.
72. К. И. Розенталь, В. И. Веселовский, ЖФХ, 27, 1163 (1953).
73. Н. В. Хомутов, С. В. Горбачев, Труды совещания по электрохимии 1950 г., Изд. АН СССР, 1953, стр. 579.
74. Н. А. Балашова, Z. physik. Chem., 207, 340 (1957); ДАН СССР, 103, 639 (1955); ЖФХ, 32 (1958); Н. А. Балашова, В. А. Иванов, В. Е. Казаринов, ДАН СССР, 115, 336 (1957).
75. А. Д. Обручева, ЖФХ, 32 (1958).
76. А. И. Шлыгин, А. Н. Фрумкин, В. И. Медведовский, Acta physicochimica URSS, 4, 911 (1936).
77. В. В. Лосев, ДАН СССР, 88, 499 (1953).
78. А. Н. Фрумкин, ЖФХ, 31, 1875 (1957); С. Д. Левина, Т. В. Калиш, ДАН СССР, 109, 971 (1956); J. Chim. Phys., 317 (1957); И. А. Багоцкая, ДАН СССР, 107, 843 (1956); 110, 397 (1956); J. Chim. Phys., 269 (1957).
79. В. С. Багоцкий, И. Е. Яблокова, ЖФХ, 27, 1663 (1953); ДАН СССР, 85, 599 (1952).
80. K. Vetter, Z. Elektrochem., 56, 797 (1952).
81. I. Koryta, Z. Elektrochem., 61, 423 (1957).
82. M. Stackelberg, W. Stracke, Z. Elektrochem., 53, 118 (1949); I. Rosenthal, C. S. Tang, P. Elving, J. Am. Chem. Soc., 74, 6112 (1952).
83. М. Б. Нейман, А. В. Рябов, Е. М. Шеянова, ДАН СССР, 68, 1065 (1949).
84. M. G. Evans, N. S. Hush, J. Chim. Phys., 49 C, 159 (1952).
85. E. H. Lyons, J. Electrochem. Soc., 101, 363, 376 (1954); E. H. Lyons, I. C. Bailar, H. A. Laitinen, там же, 101, 410 (1954).
86. H. Taube, Chem. Rev., 50, 69 (1952).
87. A. A. Vlcek, Coll. Czech. Chem. Comm., 20, 988 (1955); Chem. Listy, 49, 478 (1955) 50, 1072, 1416 (1956); Coll. Czech. Chem. Comm., 22, 948 (1957).
88. I. Koutecky, V. Hanus, Chem. Listy, 48, 1446 (1954); Coll. Czech. Chem. Comm., 20, 124 (1955); J. Koutecky, I. Koryta, Chem. Listy, 48, 996 (1954); Coll. Czech. Chem. Comm., 19, 845 (1954); J. Koutecky, Chem. Listy, 50, 1410 (1956); Coll. Czech. Chem. Comm., 22, 160 (1957).
89. V. Cermak, Chem. Zvesti, 8, 714 (1954).
90. J. Koryta, J. Koutecky, Chem. Listy, 48, 1605 (1954); Coll. Czech. Chem. Comm., 20, 423 (1955).
91. B. Matyska, Chem. Listy, 51, 848 (1957).
92. I. Koryta, Труды 4-го совещания по электрохимии, Изд. АН СССР, 1958.
93. K. Wiesner, M. Wheatley, I. Los, J. Am. Chem. Soc., 76, 4858 (1954).
94. H. Gerischer, Z. physikal. Chem. N. F., 2, 79 (1954).
95. О. А. Есин, М. А. Лошкарёв, ЖФХ, 13, 794 (1939); О. А. Есин, Acta phys. chim. URSS, 16, 104 (1942); ЖФХ, 17, 159 (1943).
96. P. Delahay, Disc. Farad. Soc., 17, 159 (1954).
97. А. И. Шлыгин, Труды совещания по электрохимии 1950 г., Изд. АН СССР, 1953, стр. 322; Н. Т. Пермитина, А. И. Шлыгин, ЖФХ, 26, 374, 956 (1952); Г. А. Мартинюк, А. И. Шлыгин, ЖФХ, 32, 368 (1958).
98. А. И. Антропов, Труды совещания по электрохимии 1950 г., Изд. АН СССР, 1953, стр. 380.
99. С. Г. Майрановский, Труды 4-го совещания по электрохимии, Изд. АН СССР, 1958; ДАН СССР, 110, 593 (1956).