

МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА И ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА НА РТУТНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

В. С. Багоцкий и И. Е. Яблокова

Несмотря на большое число исследований, механизм реакции катодного восстановления кислорода на различных электродах (в том числе и на ртутном) нельзя считать окончательно установленным.

Еще в прошлом столетии, когда восстановление кислорода исследовалось в связи с изучением кислородно-водородной цепи Грове, были высказаны предположения о том, что процесс катодного восстановления кислорода протекает в две стадии через промежуточное образование перекиси водорода [1]. Гейровским [2] была получена поляризационная кривая восстановления кислорода на ртутном капельном электроде, состоящая из двух волн одинаковой высоты, из которых первая волна соответствует процессу восстановления кислорода до перекиси водорода и вторая — восстановлению перекиси водорода до воды. Этим же автором была предложена схема механизма процесса восстановления кислорода. Впоследствии многими как советскими, так и зарубежными исследователями был предложен ряд отличающихся друг от друга механизмов для реакций восстановления кислорода и перекиси водорода. Часть из них мало вероятна либо по энергетическим, либо по кинетическим соображениям; другие же механизмы более вероятны, как, например, схема, согласно которой первая стадия процесса восстановления кислорода заключается в образовании молекулярного иона кислорода $O_2 + e \rightarrow O_2^-$. Такой схемы для процесса восстановления кислорода на серебряном электроде в кислых растворах придерживается, в частности, А. И. Красильщиков [3]. В работе З. А. Иофа, Я. Б. Шимшелевича и Е. П. Андреевой [4] было показано, что реакция восстановления кислорода в кислых и в щелочных растворах протекает по первому порядку, что также соответствует упомянутой схеме. Многочисленные исследования реакции восстановления кислорода на различных металлах в связи с изучением коррозионных процессов были выполнены Н. Д. Томашевым [5].

В упомянутых, а также и в других работах было отмечено, что кинетика реакции восстановления кислорода в кислых растворах отличается от кинетики восстановления в щелочных растворах. Причина такого различия, а также картина перехода от одного механизма реакции к другому при изменении pH раствора оставались невыясненными.

Настоящая работа была предпринята для подробного изучения кинетики реакции катодного восстановления кислорода на ртутном электроде в различных средах с целью установления общих представлений, объясняющих кинетические закономерности как в кислых, так и в щелочных растворах.

В более ранней работе одним из нас было показано [6], что в щелочных растворах восстановление кислорода на ртутном электроде протекает в условиях, близких к обратимым. В другой работе [7] нами было доказано, что в щелочных растворах на ртутном электроде устанавливается равновесие между кислородом и перекисью водорода*. Эти явления были положены в основу теоретических представлений, развитых в настоящей статье.

Кроме того, в настоящей работе изучалась вторая стадия реакции восстановления кислорода — реакция восстановления перекиси водорода до воды, о механизме протекания которой в литературе имеются лишь немногочисленные сведения.

Изучение кинетических закономерностей обеих стадий восстановления кислорода проводилось методом снятия поляризационных кривых ртутного капельного электрода в растворах различного состава, по методике, описанной ранее [8]. При измерениях поддерживалось постоянное значение давления ртути в капилляре. Чувствительность шунтированного зеркального гальванометра составляла $0,45 \cdot 10^{-7}$ А/мм. Электродами сравнения служили, в зависимости от состава раствора, либо нормальный каломельный электрод, либо ртутно-окисные электроды. Величины диффузионных потенциалов, возникавших в измерительной цепи, вычислялись по принятым уравнениям и учитывались при дальнейших расчетах. Все значения потенциалов, приведенные в настоящей статье, отнесены к нормальному водородному электроду. Ртуть на дне измерительной ячейки, служившая анодом, во избежание анодного растворения подвергалась допол-

* В эту статью вкралась опечатка: Значение нормального окислительно-восстановительного потенциала системы O_2/H_2O_2 в щелочных растворах равно $-0,045 \pm 0,002$ В (н. в. э.), а не $0,45 \pm 0,002$ В (стр. 600, последняя строчка).

нительной катодной поляризации при помощи вспомогательного платинового электрода. Измерения проводились в гермостате при температуре 25°C.

Все реактивы, применявшиеся для приготовления растворов, а также газы, в атмосфере которых проводились измерения, подвергались по возможности тщательной очистке путем перекристаллизации, прокаливания, перегонки, пропускания через специальные очистители и т. д. Раствор едкого кали получался путем разложения водой приготовленной электролитическим путем амальгамы калия. Варьировалась концентрация веществ, как принимающих непосредственное участие в реакции (O_2, H_2O_2, H^+), так и не принимающих участия (поверхностно-активные анионы). Поляризационные измерения проводились в растворах кислых (серная кислота), нейтральных (фосфатные буферные растворы) и щелочных (едкое кали). Общая концентрация в растворах доводилась до значения 1 экв/л путем добавления нейтральной соли (Na_2SO_4 или KCl). Значения pH растворов менялись от 0 до 13,6. Активность водородных ионов в слабокислых, нейтральных и слабощелочных растворах определялась при помощи водородного электрода, а в сильнокислых и щелочных растворах — по таблицам, исходя из концентрации кислоты или щелочи, определяемой титрованием.

Основные кинетические закономерности

Как видно из рис. 1, поляризационные кривые восстановления кислорода как в кислых (а), так и в щелочных растворах (б) состоят из двух

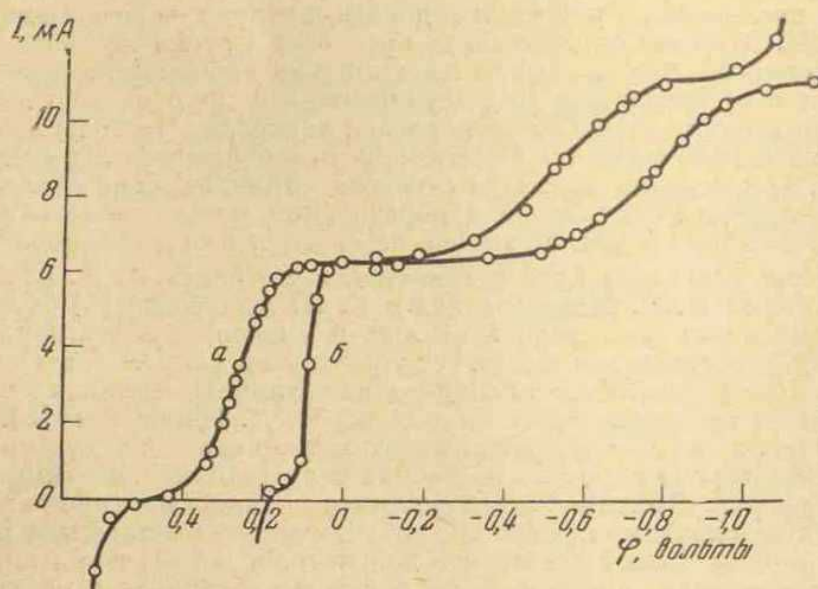


Рис. 1. Поляризационные кривые восстановления кислорода и перекиси водорода на капельном ртутном электроде. a — в растворе pH = 1,67; b — в растворе pH = 12,5

волн примерно одинаковой высоты. Первая волна, соответствующая процессу восстановления кислорода до перекиси водорода, отличается в кислых и в щелочных растворах как величиной потенциала полуволны $\varphi_{1/2}$, так и значением коэффициента $b \left(\equiv \frac{2,3RT}{\alpha F} \right)$ в уравнении полярографической волны $\varphi = \varphi_{1/2} + b \lg \frac{i_d - i}{i}$. Так, в сильнокислых растворах (pH = 0—2) $b = 0,105$ — $0,115$ В; в слабокислых и нейтральных растворах (pH = 3—9) $b = 0,083$ В, а в щелочных растворах (pH > 9,5) $b = 0,029$ — $0,030$ В. Такое изменение полярографического наклона указывает на изменение кинетических закономерностей и механизма реакции при переходе от кислых растворов к щелочным. При малых значениях плотности

* Это уравнение не применимо для необратимых электрохимических процессов [9]. Однако поскольку вносимая ошибка практически влияет только на величину константы скорости реакции, мы в данной работе для упрощения вида конечных уравнений не будем пользоваться более точными выражениями.

тока ($i \ll i_d$) уравнение полярографической волны переходит в обычное полулогарифмическое уравнение $\varphi = a - b \lg i$, справедливое для многих необратимых электрохимических реакций; полярографический коэффициент b при этом совпадает с коэффициентом b в полулогарифмическом уравнении, который, таким образом, в кислых и щелочных растворах принимает различные значения.

Потенциал полуволны реакции восстановления кислорода сохраняет постоянное значение в интервале рН от 3 до 8, равное 0,24—0,25 V. В щелочных растворах проявляется отчетливая зависимость потенциала полуволны этой реакции от рН раствора, а именно: в интервале рН от 9 до 12 $\left(\frac{\partial \varphi_{1/2}}{\partial \text{pH}}\right) = 0,055 - 0,058 \text{ V}$ а в интервале рН от 12 до 13,6 величина этого коэффициента составляет примерно 0,025—0,030 V (рис. 2).

Изменение парциального давления кислорода, при прочих равных условиях, не приводит к сдвигу потенциала полуволны кислорода (рис. 3). Поскольку в точке полуволны ток — половина предельного тока — пропорционален концентрации реагирующего компонента, то постоянство точки полуволны

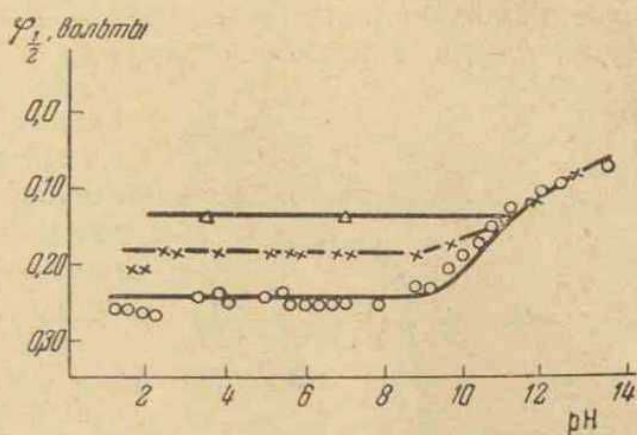


Рис. 2. Зависимость потенциала полуволны реакции восстановления кислорода от рН раствора. ○ — буферные растворы в отсутствии поверхностно-активных ионов; × — растворы, содержащие 0,9 экв./л ионов Cl^- ; △ — растворы, содержащие 0,45 экв./л ионов Br^- . Сплошные линии рассчитаны теоретически по уравнениям (21) и (23)

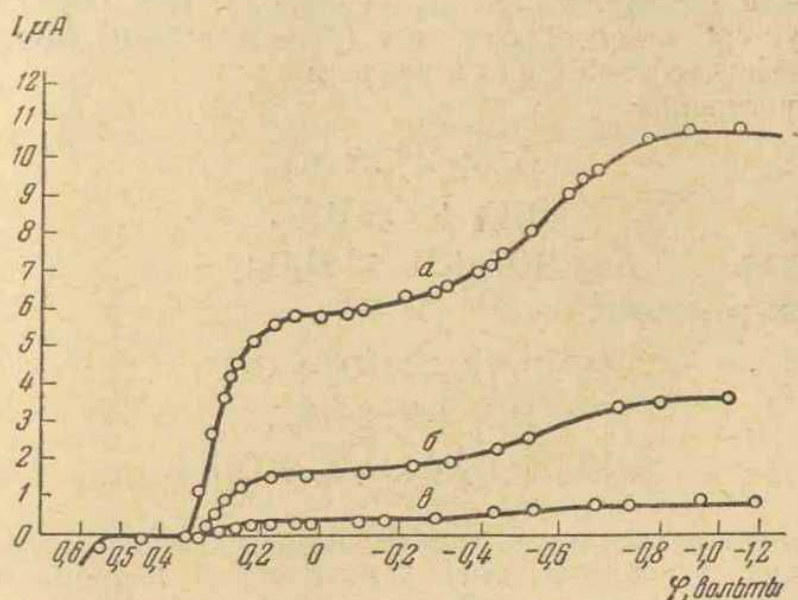


Рис. 3. Поляризационные кривые восстановления кислорода и перекиси водорода при различных значениях парциального давления кислорода (при рН ~ 6). а — $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ ат}$; б — $p_{\text{O}_2} = 0,3 \text{ ат}$; в — $p_{\text{O}_2} = 0,08 \text{ ат}$

может быть истолковано как доказательство протекания электрохимической реакции по законам первого порядка: пропорциональность скорости (тока) концентрации при прочих равных условиях (потенциал).

В щелочных растворах со значением $pH > 10$, содержащих перекись водорода, при анодной поляризации также наблюдается волна, которая обусловлена процессом окисления перекиси водорода до кислорода. В растворах со значением $pH < 10$ анодная волна сдвигается в область более положительных потенциалов и искажается [процессом растворения ртути. Анодные кривые окисления перекиси получаются как в присутствии кислорода, так и в атмосфере инертного газа (водорода), в которой, естественно, катодная волна восстановления кислорода отсутствует. В первом случае анодная и катодная волны сливаются в одну единственную полярографическую волну (рис. 4).

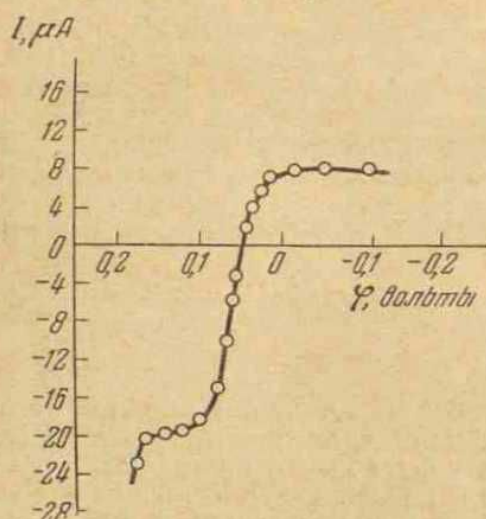


Рис. 4. Смешанная поляризационная кривая восстановления кислорода и окисления перекиси водорода в растворе 0,18 экв./л КОН, содержащем $7,23 \cdot 10^{-3}$ экв./л H_2O_2 .

Все описанные опытные закономерности могут быть количественно обоснованы при помощи одного единственного допущения о том, что как в реакции восстановления кислорода до перекиси водорода, так и в обратной реакции анодного окисления перекиси водорода до кислорода замедленной является одна и та же стадия, а именно стадия



в случае реакции восстановления или обратная стадия

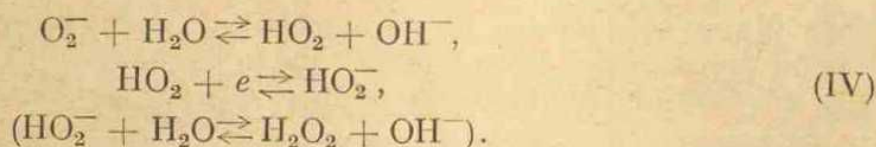


в случае реакции окисления. Остальные стадии превращения молекулярного иона O_2^- в молекулу перекиси водорода, или обратно, протекают быстро и могут считаться обратимыми (равновесными) даже при прохождении электрического тока через электрод:

в кислых растворах



в щелочных растворах



Следует отметить, что согласно указанному допущению в число обратимых реакций входит и реакция электролитической диссоциации перекиси водорода. В ряде полярографических работ, появившихся за последнее десятилетие [10], подобные реакции трактуются иногда как замедленные, т. е. необратимые.

Исходя из указанного предположения, можно вывести кинетические уравнения восстановления кислорода и окисления перекиси водорода. Согласно теории замедленного разряда скорость реакции восстановления кислорода, определяющаяся кинетикой стадии (I), выражается уравнением

$$\bar{i} = k_1 p_{O_2} e^{-\alpha F(\phi - \phi_1)/RT}, \quad (1)$$

где p_{O_2} — парциальное давление кислорода; ψ_1 — потенциал на расстоянии ионного радиуса от поверхности электрода; α и k_1 — постоянные ($0 < \alpha < 1$).

Выражение для скорости обратной реакции, определяющейся стадией (II), имеет вид

$$\bar{i} = k'_2 [O_2^-]_s e^{\beta' F (\varphi - \psi_1) / RT}, \quad (2)$$

где β' и k'_2 — постоянные ($0 < \beta' < 1$).

Концентрация молекулярных ионов O_2 в растворе определяется равновесиями (III) или (IV), из которых вытекает, что

$$[O_2^-] = k_3 \frac{[H_2O_2]}{[H^+]^2} e^{\varphi F / RT}, \quad (3)$$

или, если заменить концентрацию недиссоциированных молекул H_2O_2 общей (аналитической) концентрацией перекиси водорода $c_{H_2O_2}$ согласно соотношению $[H_2O_2] = \frac{H^+ c_{H_2O_2}}{[H^+] + K}$ (K — константа диссоциации перекиси водорода; $K = 2,24 \cdot 10^{-12}$ [11])

$$[O_2^-] = \frac{k_3 c_{H_2O_2}}{[H^+] \{ [H^+] + K \}} e^{\varphi F / RT}. \quad (4)$$

Вблизи поверхности электрода, вследствие влияния ψ_1 -потенциала

$$[O_2^-]_s = \frac{k_3 c_{H_2O_2}}{[H^+] \{ [H^+] + K \}} e^{\varphi F / RT} e^{\psi_1 F / RT}. \quad (5)$$

Подставляя (5) в (2), находим для скорости реакции окисления перекиси до кислорода выражение

$$\bar{i} = k_2 \frac{c_{H_2O_2}}{[H^+] \{ [H^+] + K \}} e^{\beta F \varphi / RT} e^{(1 - \beta') F \psi_1 / RT}, \quad (6)$$

где $k_2 = k'_2 k_3$ и $\beta = 1 + \beta'$.

В отсутствии поляризующего тока на поверхности электрода имеет место равновесие, при котором скорость восстановления кислорода равна скорости окисления перекиси водорода

$$\bar{i} = \bar{i}'. \quad (7)$$

Подставляя в это уравнение выражения для скоростей реакций (1) и (6) и решая относительно потенциала φ , легко получить выражение для равновесного электродного потенциала

$$\varphi = \varphi_{\text{равн}} = \frac{RT}{(\alpha + \beta) F} \ln \frac{k_1}{k_2} + \frac{RT}{(\alpha + \beta) F} \ln \frac{p_{O_2} [H^+] \{ [H^+] + K \}}{c_{H_2O_2}}. \quad (8)$$

Из сравнения этого выражения с термодинамическим уравнением для равновесного потенциала окислительно-восстановительной системы кислород/перекись водорода

$$\varphi_{\text{равн}} = \varphi^0 + \frac{RT}{2 F} \ln \frac{p_{O_2} [H^+] \{ [H^+] + K \}}{c_{H_2O_2}} \quad (9)$$

можно вывести два соотношения, связывающие постоянные коэффициенты в кинетических уравнениях для прямой и обратной реакций

$$\alpha + \beta = 2 \quad (\text{или } \alpha + \beta' = 1) \quad (10)$$

и

$$\varphi^0 = \frac{RT}{2F} \ln \frac{k_1}{k_2} \quad (11)$$

или

$$\frac{k_1}{k_2} = e^{2F\varphi^0/RT} = 10^{0,713/0,029} \sim 4 \cdot 10^{24}$$

(нормальный окислительно-восстановительный потенциал системы кислород/перекись водорода в кислых растворах равен 0,713 В [7]).

Равновесие на поверхности электрода нарушается при пропускании электрического тока через него. Плотность поляризующего катодного тока определяется разностью

$$i = \vec{i} - \overleftarrow{i} \quad (12)$$

(в дальнейшем катодный ток будет условно принят за положительный, анодный — за отрицательный).

При катодной поляризации ртутного электрода в кислых растворах в присутствии кислорода скорость восстановления кислорода во много раз превосходит скорость анодного окисления перекиси водорода, и плотность катодного тока i практически совпадает с величиной $\vec{i}$. По мере повышения значения рН раствора скорость реакции восстановления кислорода, в замедленной стадии которой ионы водорода не участвуют, согласно уравнению (1) не меняется, в то время как скорость обратной реакции окисления перекиси водорода согласно уравнению (5) резко возрастает и в щелочных растворах может стать сравнимой со скоростью прямой реакции. В последнем случае внешний электрический ток оказывается очень незначительным по сравнению с токами прямой и обратной реакции; в этих условиях поляризация электрода уже не нарушает общего окислительно-восстановительного равновесия, т. е. при прохождении тока электрод остается в равновесном или обратимом состоянии. Сдвиг потенциала электрода обуславливается при этом не задержкой одной из стадий электрохимической реакции, а лишь концентрационной поляризацией, т. е. замедленностью диффузии реагирующих веществ к поверхности электрода или продуктов реакции от поверхности в глубь раствора. Таким образом, при протекании реакции восстановления кислорода в кислой среде имеет место электрохимическая поляризация, а в щелочной среде — концентрационная поляризация.

При наличии концентрационной поляризации поверхностные концентрации кислорода и перекиси водорода выражаются соотношениями

$$[O_2]_s = \frac{1}{\alpha_1} (i_{d_1} - i) \quad (13)$$

или

$$(p_{O_2})_s = \frac{1}{\gamma \alpha_1} (i_{d_1} - i) = \frac{1}{\alpha_1'} (i_{d_1} - i)$$

и

$$[H_2O_2]_s = \frac{1}{\alpha_2} (-i_{d_2} + i), \quad (14)$$

где i_{d_1} и $(-i_{d_2})$ — предельные токи диффузии кислорода (катодный процесс) и перекиси водорода (анодный процесс), α_1 (α_1') и α_2 — константы диф-

фузионного тока кислорода и перекиси водорода ($\kappa_1' \equiv \gamma \kappa_1$), γ — растворимость кислорода в исследуемом растворе (в слабых растворах $\gamma \sim 1,2 \cdot 10^{-3}$ [12]).

Таким образом

$$\vec{i} = \frac{k_1}{\kappa_1'} (i_{d_1} - i) e^{-\alpha F \varphi / RT} \quad (15)$$

и

$$\vec{i} = \frac{k_2}{\kappa_2} \frac{-i_{d_2} + i}{[H^+]\{[H^+] + K\}} e^{\beta F \varphi / RT} \quad (16)$$

Выражение для плотности катодного тока принимает вид

$$i = \vec{i} - \vec{i} = \frac{k_1}{\kappa_1'} (i_{d_1} - i) e^{-\alpha F \varphi / RT} - \frac{k_2}{\kappa_2} \frac{-i_{d_2} + i}{[H^+]\{[H^+] + K\}} e^{\beta F \varphi / RT} \quad (17)$$

Разрешая уравнение (17) относительно i , находим

$$i = \frac{\frac{k_1}{\kappa_1'} i_{d_1} e^{-\alpha F \varphi / RT} - \frac{k_2}{\kappa_2} \frac{i_{d_2}}{[H^+]\{[H^+] + K\}} e^{\beta F \varphi / RT}}{1 + \frac{k_1}{\kappa_1'} e^{-\alpha F \varphi / RT} + \frac{k_2}{\kappa_2} \frac{i_{d_2}}{[H^+]\{[H^+] + K\}} e^{\beta F \varphi / RT}} \quad (18)$$

Уравнение (18) является основным кинетическим уравнением реакции восстановления кислорода до перекиси водорода и обратной реакции окисления перекиси водорода. Как будет видно из дальнейшего, это уравнение описывает кинетику протекания этих реакций во всем интервале потенциалов электрода и значений pH раствора; оно позволяет, в частности, определить условия протекания реакций по электрохимическому механизму или по диффузионному механизму, а также условия перехода одного механизма в другой.

Общему уравнению (18) легко придать вид, удобный для анализа результатов полярографических измерений. Используя уравнение (11), выражение для потенциала полуволны необратимой электрохимической реакции восстановления кислорода

$$\varphi_{1/2} = \frac{RT}{\alpha F} \ln \frac{k_1}{\kappa_1'}, \quad (19)$$

а также принимая, что коэффициенты диффузии молекул кислорода и перекиси водорода не очень отличаются, так что приближенно $\kappa_1 \sim \kappa_2$ или

$\frac{\kappa_1'}{\kappa_2} \sim \gamma$, находим после умножения числителя и знаменателя дроби (18)

на величину $\frac{\kappa_1'}{k_1} e^{\alpha F \varphi / RT}$

$$i = \frac{i_{d_1} - i_{d_2} \frac{\gamma}{[H^+]\{[H^+] + K\}} e^{2F(\varphi - \varphi^0)/RT}}{1 + e^{\alpha F(\varphi - \varphi_{1/2})/RT} + \frac{\gamma}{[H^+]\{[H^+] + K\}} e^{2F(\varphi - \varphi^0)/RT}} \quad (20)$$

В уравнение (20) входят только две эмпирические постоянные α и $\varphi_{1/2}$; обе эти постоянные могут быть легко определены из одной единственной полярографической кривой, снятой в одном каком-либо кислом растворе. Остальные константы в уравнении (20) (нормальный окислительно-восстановительный потенциал, константа диссоциации перекиси водорода, растворимость кислорода) определяются независимыми путями.

В случае, когда в растворе отсутствует заранее добавленная перекись водорода, т. е. когда $i_{d_2} = 0$, уравнение принимает вид

$$i = \frac{i_{d_1}}{1 + e^{\frac{\alpha F(\varphi - \varphi_{1/2})}{RT}} + \frac{\gamma}{[H^+]\{[H^+] + K\}} e^{\frac{2F(\varphi - \varphi^0)}{RT}}}. \quad (21)$$

В зависимости от значения потенциала и рН раствора в знаменателе уравнения (21) превалируют различные члены. В кислых растворах при

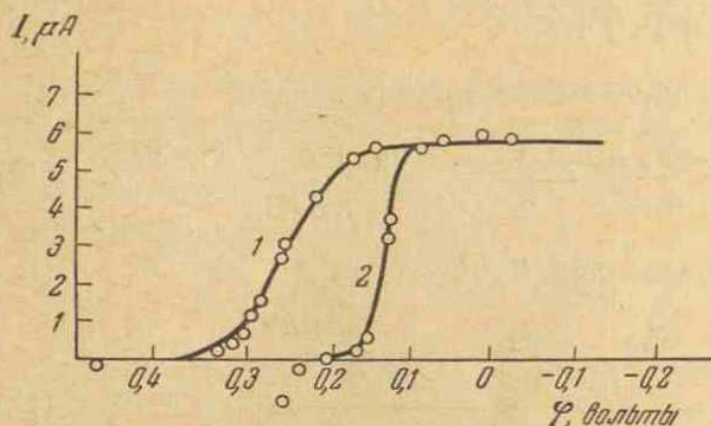


Рис. 5. Поляризационные кривые восстановления кислорода: 1 — в растворе рН = 3,31; 2 — в растворе рН = 11,3. Кружки — опытные данные, сплошные кривые — рассчитаны по уравнению (21)

средних значениях потенциала преобладает второй член, и, как легко видно, уравнение (21) превращается в уравнение (1), характеризующее течение реакции в случае замедленности электрохимической стадии реакции. По мере уменьшения концентрации водородных ионов в растворе удельный вес третьего члена возрастает, и, наконец, в щелочных растворах он становится преобладающим. В этом случае уравнение превращается в обычное уравнение обратимой полярографической волны, характеризующее течение реакции в случае замедленности

диффузионных процессов, т. е. в случае концентрационной поляризации.

Критерием перехода механизма реакции из области кинетической в область диффузионную может служить неравенство

$$[H^+]\{[H^+] + K\} \geq \gamma e^{\frac{2F(\varphi_{1/2} - \varphi^0)}{RT}}. \quad (22)$$

Описанные теоретические представления достаточно хорошо (с точностью до 5 mV) согласуются с результатами измерений. Константы α и $\varphi_{1/2}$ уравнения (21) были рассчитаны из полярографической кривой, снятой в растворе со значением рН = 3,31 (рис. 5); значения этих постоянных оказались равными $\alpha = 0,70$ и $\varphi_{1/2} = 0,245$ V относительно нормального водородного электрода. При помощи этих значений постоянных α и $\varphi_{1/2}$ были рассчитаны полярографические кривые в разных других кислых и щелочных растворах. Как видно из примеров, приведенных на рис. 5, на котором рассчитанные кривые изображены сплошными линиями, а опытные данные — кружками, уравнение (20) совершенно правильно предсказывает и качественно и количественно характер изменения формы полярографической кривой при переходе к щелочным растворам.

На рис. 2 сплошной кривой представлена вычисленная зависимость потенциала полуволны от рН раствора; кружками представлены опытные данные. И в этом случае результат расчета, базировавшегося на координатах одной единственной точки при рН = 3,31, полностью согласуются с опытными данными. Опытные точки передают даже такую особенность теоретической кривой зависимости $\varphi_{1/2}$ от рН, как изменение ее наклона вблизи значения рН = рК = 12, которое объясняется диссоциацией перекиси водорода в более щелочных растворах (вследствие чего равновесный потенциал в более щелочных растворах меняется не на 0,058, а на 0,029 V при десятикратном изменении концентрации водородных или гидроксильных ионов). В соответствии с предсказанием теории [уравнение (22)], переход из кинетической области, — в которой $\varphi_{1/2}$ не зависит от рН, — в диффузионную наступает при значении рН, близком к 8,5.

Действие поверхностно-активных анионов

Во всех описанных выше измерениях в растворах постоянной концентрации, не содержащих поверхностно-активных ионов, величина ψ_1 -потенциала сохраняла в первом приближении постоянное значение, и изменение этой величины могло, в первом приближении, быть не учтено.

В присутствии поверхностно-активных ионов хлора и брома потенциал восстановления кислорода в кислых и нейтральных растворах имеет более отрицательное значение, чем в растворах сульфатов. Сдвиг потенциала полуволны в отрицательную сторону составляет 0,075 В в растворе, содержащем 0,9 экв/л ионов хлора, и 0,150 В в растворе, содержащем 0,45 экв/л ионов брома. В щелочных растворах никакого эффекта от прибавления ионов хлора или йода не наблюдается.

Эти явления полностью объясняются влиянием изменения ψ_1 -потенциала, который вследствие специфической адсорбции анионов приобретает более отрицательное значение. Как видно из уравнения для потенциала восстановления кислорода в кислых растворах, которое может быть получено из уравнения (1)

$$\varphi = \frac{RT}{\alpha F} \ln k_1 + \psi_1 + \frac{RT}{\alpha F} \ln p_{O_2} - \frac{RT}{\alpha F} \ln i, \quad (23)$$

изменение ψ_1 -потенциала вызывает при прочих равных условиях изменение потенциала восстановления в ту же сторону и на одинаковую величину.

Величины изменения ψ_1 -потенциала при переходе от растворов сульфатов к растворам хлоридов или бромидов могут быть определены независимым путем, исходя из данных электрокапиллярных измерений. По данным [13], сдвиг точки нулевого заряда ртути (т. е. величина изменения ψ_1 -потенциала) по сравнению с сульфатными растворами составляет для 1,0 N раствора KCl — 0,080 В, а для 0,1 N раствора KBr — 0,173 В. Следовательно, данные по изменению потенциала восстановления кислорода в кислых растворах, содержащих ионы хлора и брома, количественно согласуются со значениями изменения ψ_1 -потенциала определенными независимыми путями. Таким образом, влияние поверхностно-активных ионов на кинетику реакции восстановления кислорода не требует для своего объяснения новых допущений, а, естественно, объясняется, исходя из общих положений теории замедленного разряда.

В щелочных растворах, в которых, согласно вышеизложенному, реакция восстановления кислорода протекает в обратимых условиях, адсорбция анионов и изменение величины ψ_1 -потенциала не может сказаться на величину (равновесного) потенциала, т. е. одинаково сказывается как на прямой катодной реакции, так и на обратной анодной реакции. Отсутствие влияния адсорбции анионов на потенциал восстановления кислорода в щелочных растворах подтверждается опытными данными. Лишь при действии некоторых очень сильно адсорбирующихся анионов (например, CN) и в щелочных растворах наблюдается сдвиг потенциала восстановления в отрицательную сторону [14]. В последнем случае сдвиг обусловлен таким сильным торможением катодной реакции при адсорбции анионов, что обратимость реакции даже в щелочных растворах нарушается.

Интересно отметить, что в случае восстановления кислорода мы имеем дело с одним пока еще из немногочисленных примеров, в которых удалось доказать влияние ψ_1 -потенциала на реакцию восстановления незаряженной частицы. В этом случае ψ_1 -потенциал не влияет на поверхностную концентрацию реагирующих веществ, а только на величину энергии активации электрохимической реакции. Наблюдаемый эффект является, таким образом, еще одним доказательством существования такого влияния на энергию активации.

Катодное восстановление перекиси водорода

Изучение кинетики реакции восстановления перекиси водорода проводилось одновременно с изучением реакции восстановления кислорода (по второй волне на полярографических кривых). Кроме того, проводились измерения в растворах, в которые перекись водорода добавлялась извне.

Полярографический наклон волн восстановления перекиси водорода отличается более высоким значением, чем наклон кислородных кривых (0,24—0,26 V); значение полярографического наклона для перекиси водорода одинаково в кислых и в щелочных растворах (см. кривые на рис. 1).

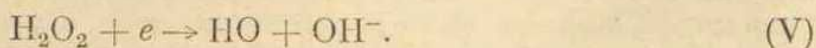
Потенциал полуволны реакции восстановления перекиси водорода сохраняет постоянное значение, равное $-0,54 \div -0,56$ V в интервале pH от 3 до 11; в более щелочных растворах потенциал полуволны сдвигается на $0,24 \div 0,25$ V в отрицательную сторону при увеличении pH на единицу (рис. 6).

Потенциалы полуволн восстановления перекиси, при прочих равных условиях, не зависят от концентрации ее в растворе (рис. 3), что, как и в случае восстановления кислорода, указывает на первый порядок этой реакции.

Введение в раствор поверхностно-активных анионов хлора и брома не влияет на потенциалы восстановления перекиси водорода; это связано, очевидно, с тем обстоятельством, что при тех отрицательных потенциалах, при которых перекись водорода восстанавливается, ионы хлора и брома на поверхности электрода не адсорбируются.

Все кинетические закономерности реакции восстановления перекиси водорода могут быть легко обоснованы, если исходить из предположения, что, независимо от величины pH раствора, восстановлению подвергаются только недиссоциированные молекулы перекиси водорода. В растворах, в которых значение $\text{pH} < 11$, это очевидно, так как преобладающее количество перекиси находится в растворе в недиссоциированном состоянии. В более щелочных растворах, в которых перекись водорода диссоциирует на ионы, восстановление оставшихся недиссоциированных молекул протекает легче, чем восстановление анионов перекиси водорода, так как последние отталкиваются электростатическими силами от сильно отрицательно заряженной поверхности электрода.

Замедленной стадией процесса восстановления перекиси водорода является стадия присоединения электрона к молекуле перекиси, сопровождающаяся, вероятно, одновременным расщеплением ее на ион и радикал гидроксила*



Согласно теории замедленного разряда скорость реакции восстановления водорода, при этом предположении, может быть представлена уравнением

$$i = k [\text{H}_2\text{O}_2] e^{-\alpha F(\varphi - \varphi_1)/RT} \quad (24)$$

Так как эта реакция протекает в области потенциалов примерно на 2,2 V более отрицательной нормального равновесного потенциала системы перекись водорода / вода (равного 1,745 V), скорость обратной реакции

* Природа и судьба промежуточных продуктов реакции восстановления H_2O_2 на основании имеющихся экспериментальных данных не может быть еще точно установлена. Вероятность расщепления молекулы перекиси водорода в ходе присоединения электрода следует также и из низкого значения α для этой реакции, которое, возможно, обусловлено пологим характером потенциальной кривой диссоциации перекиси водорода.

окисления воды до перекиси водорода является исчезающе малой и ее можно не учитывать.

Заменяя концентрацию недиссоциированных молекул перекиси водорода общей концентрацией перекиси, аналогично тому, как это было сделано выше, уравнение (24) можно представить в следующем виде

$$i = k \frac{c_{H_2O_2} [H^+]}{[H^+] + K} e^{-\alpha F (\varphi - \psi_1) / RT} \quad (25)$$

или, решая относительно потенциала

$$\varphi = \frac{RT}{\alpha F} \ln k + \frac{RT}{\alpha F} \ln c_{H_2O_2} + \frac{RT}{\alpha F} \ln \frac{[H^+]}{[H^+] + K} + \psi_1 - \frac{RT}{\alpha F} \ln i. \quad (26)$$

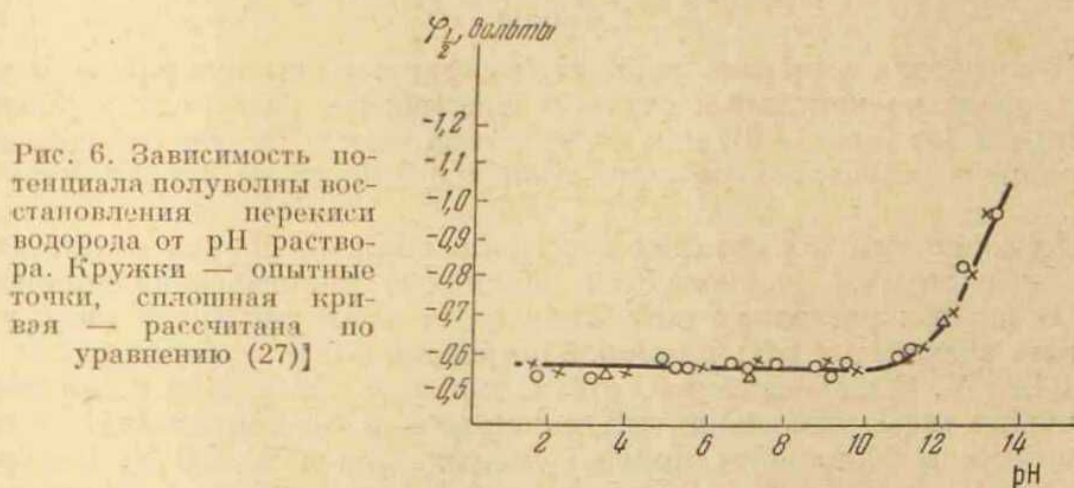


Рис. 6. Зависимость потенциала полуволны восстановления перекиси водорода от pH раствора. Кружки — опытные точки, сплошная кривая — рассчитана по уравнению (27)

Уравнение полярографической волны может быть легко выведено из (26), если учесть, что $(c_{H_2O_2})_s = \frac{1}{\alpha} (i_d - i)$; таким образом

$$\varphi = \varphi_{1/2} + \frac{RT}{\alpha F} \ln \frac{i_d - i}{i}, \quad (27)$$

где

$$\varphi_{1/2} = \frac{RT}{\alpha F} \ln \frac{k}{\alpha} + \psi_1 + \frac{RT}{\alpha F} \ln \frac{[H^+]}{[H^+] + K}.$$

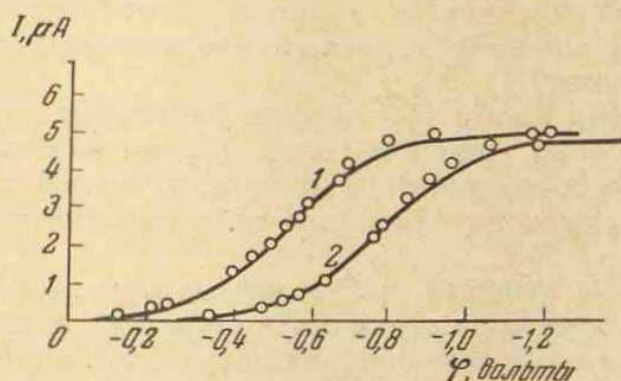


Рис. 7. Поляризационные кривые восстановления перекиси водорода: 1 — в растворе pH = 7,84; 2 — в растворе pH = 12,5. Кружки — опытные данные; сплошные кривые — рассчитаны по уравнению (27)

При значениях $pH < 11$ величина k много меньше концентрации ионов водорода $[H^+]$, и потенциал восстановления перекиси водорода не должен зависеть от pH раствора

$$\varphi_{s/2} = \frac{RT}{\alpha F} \ln \frac{k}{\alpha} + \psi'. \quad (28)$$

В щелочных растворах, в которых $[H^+] < K$, потенциал восстановления перекиси водорода меняется линейно с рН раствора

$$\varphi_{2/2} = \frac{RT}{\alpha F} \ln \frac{k}{\alpha} + \psi_1 - \frac{RT}{\alpha F} \ln K + \frac{RT}{\alpha F} \ln [H^+]. \quad (29)$$

При помощи уравнения (27) и поляризационных измерений в каком-либо одном растворе может быть теоретически рассчитан ход полярографических волн в любом другом растворе, с отличным составом и значением рН. На рис. 6 и 7 сплошными линиями изображены результаты расчетов по уравнению (27); кружками изображены данные опытов. Расхождение теоретических и опытных величин не превышает 0,01—0,015 V, т. е. лежит в пределах точности и воспроизводимости перекисных поляризационных кривых.

В заключение выражаем благодарность акад. А. Н. Фрумкину за ценные советы и обсуждение результатов данной работы.

Выводы

1. Исследована кинетика реакций восстановления кислорода и перекиси водорода на капельном ртутном электроде в растворах различного значения рН (от 0 до 13,6), как содержащих, так и на содержащих перекись водорода; изучалась реакция анодного окисления перекиси до кислорода.

2. Показано, что для реакции восстановления кислорода в кислых и в щелочных растворах наблюдаются различные кинетические закономерности. В кислых растворах потенциал восстановления (потенциал полуволны) не зависит от рН: наклон поляризационных кривых равен примерно 0,085 V. В щелочных растворах, при $pH > 8,5$, потенциал восстановления по мере увеличения рН сдвигается в отрицательную сторону, а наклон поляризационных кривых уменьшается до 0,030 V. Поверхностно-активные анионы Cl^- и Br^- в кислых растворах сдвигают потенциал полуволны в отрицательную сторону, не нарушая независимость от рН; в щелочных растворах эти анионы не оказывают никакого действия.

3. Развита представления о едином механизме реакции восстановления кислорода, позволяющем количественно (с точностью до 5 mV) объяснить все опытные данные как в кислых, так и в щелочных растворах. Согласно этим представлениям при замедленности электрохимической стадии присоединения электрона к молекуле кислорода $O_2 + e \rightarrow O_2^-$ (лимитирующей в кислых средах общую скорость реакции) в щелочных средах должно иметь место увеличение скорости обратной реакции и тока обмена, т. е. приближение системы к состоянию обратимости. По этой причине в щелочных растворах общая скорость реакции лимитируется уже не замедленной стадией электродного процесса, а процессами диффузии (концентрационная поляризация).

4. Влияние поверхностно-активных анионов в кислых растворах полностью объясняется влиянием строения двойного слоя (ψ_1 -потенциала) на величину энергии активации электрохимической стадии. В щелочных растворах, в равновесных условиях, строение двойного слоя на кинетику влиять не может.

5. Показано, что все кинетические явления, наблюдаемые при восстановлении перекиси водорода (постоянство потенциала полуволны в кислой области и сильная зависимость от рН в щелочной) могут быть объяснены предположением о том, что восстановлению подвергаются только молекулы, но не ионы перекиси водорода, причем замедленной является электрохимическая стадия присоединения электрона к молекуле перекиси водорода, сопровождающаяся, возможно, одновременным расщеплением этой молекулы.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Traube, Ber., 15, 2434, 1882; F. Haber, Zs. anorg. Chem., 51, 356, 1906.
 2. Я. Гейровский, Полярографический метод, ОНТИ, 1937.
 3. А. И. Красильщиков, Журн. физ. химии, 23, 332, 1949.
 4. З. А. Иофа, Я. Б. Шимшелевич и Е. П. Андреева, Журн. физ. химии, 23, 828, 1949.
 5. Н. Д. Томашев, Коррозия металлов с кислородной деполяризацией, Изд-во АН СССР, 1947.
 6. В. С. Багоцкий и Д. Л. Мотов, ДАН, 71, 501, 1949.
 7. И. Е. Яблокова и В. С. Багоцкий, ДАН, 85, 599, 1952.
 8. З. А. Иофа и А. Н. Колычев, Журн. физ. химии, 14, 58, 1940.
 9. В. С. Багоцкий, Журн. физ. химии, 22, 1466, 1948.
 10. R. Brdička a. K. Wiesner, Coll. trav. chim., 12, 138, 1947.
 11. M. Evans, N. Uri, Trans. Farad. Soc., 45, 230, 1949.
 12. Intern. Crit. Tables, т. 3, стр. 272.
 13. З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Е. Кучинский и Ф. Чистяков, Журн. физ. химии, 13, 1165, 1939.
 14. И. А. Багоцкая, Журн., физ. химии, 26, 659, 1952.
-