

ВОССТАНОВЛЕНИЕ АНИОНА BrO_3^- НА КАПЕЛЬНОМ РТУТНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

1. ПОЛЯРОГРАФИЯ BrO_3^- В ПРИСУТСТВИИ ОДНОЗАРЯДНЫХ КАТИОНОВ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ pH

В. И. Зыков и С. И. Жданов

Уже первые измерения [1] показали, что ионы BrO_3^- восстанавливаются тем легче, чем выше валентность катионов индифферентного электролита. Сравнением высот волн BrO_3^- и Cd^{2+} было установлено, что восстановление BrO_3^- сопровождается присоединением шести электронов ($n = 6$).

Позднее Орлеман и Кольгоф [2] подробно изучали восстановление JO_3^- и BrO_3^- в кислых растворах, распространили развитые ими представления о механизме процесса на восстановление анионов в нейтральной и щелочной средах и пришли к выводу, что в этих условиях восстанавливаются нейтральные или даже положительно заряженные частицы типа MBrO_3 или M_2BrO_3^+ (M^+ — однозарядный катион). Они изучали также влияние природы и концентрации индифферентного электролита, но обнаруженные явления не объяснили. Для определения n они применили уравнение Ильковича и нашли, что $n = 6$. Следует отметить, что поляризационные кривые, полученные Орлеманом и Кольгофом, в большинстве случаев искажены. Эти искажения авторы рассматривают как «водяные волны», представление о которых ошибочно [3].

М. Г. Козловский с сотрудниками [4] вычислили n для восстановления BrO_3^- в присутствии двухзарядных катионов по уравнению Ильковича; было найдено, что n колеблется от 3 до 6.

В целом литература по восстановлению броматов не дает достаточно ясного представления о механизме процесса.

Экспериментальная часть

Восстановление BrO_3^- изучалось на полярографической установке с визуальным отсчетом. С целью сведения к минимуму вибрации, особенно легко нарушающей нормальную работу капилляра при очень отрицательных потенциалах, ячейка устанавливалась в хорошо амортизированный воздушный термостат [5].

Все опыты выполнены с одним капилляром с круглым каналом; радиус капилляра $r = 0,0438$ мм, длина 268 мм; скорость вытекания ртути [4] при высоте ртутного столба 300 мм $m = 1,92$ ме/сек, период капания τ , измеренный в 1 N KCl при 25°C , $\varphi = -0,46$ (н. к. э.) и давления $h = 300$ мм рт. ст., равен 6,6 сек. Потенциал ртутной капли во всех опытах измерялся относительно н. к. э. Сила тока измерялась гальванометром с максимальной чувствительностью $3,5 \cdot 10^{-8}$ А на деление шкалы. Изображенные на рисунках поляризационные кривые не исправлены на остаточные токи, но во всех расчетах остаточный ток учитывался. Опыты проводились при $25^\circ \pm 0,1^\circ\text{C}$ так, что вся полярографическая ячейка находилась при одинаковой температуре. Перед измерениями через раствор полтора часа пропускался электролитический водород, очищенный от следов кислорода пропусканием через нагретую до 300°C трубку с палладированным асбестом. Принимались меры предосторожности против попадания в раствор поверхностно-активных веществ. Максимумы второго рода исключались подбором режима работы капилляра [4]. Для нашего капилляра они не наблюдаются даже в наиболее благоприятных для их возникновения условиях в интервале $h = 200-400$ мм рт. ст.; поэтому в качестве рабочего было выбрано давление $h = 300$ мм рт. ст.

Для приготовления растворов использовалась дважды дистиллированная вода (вторая перегонка производилась из щелочного раствора KMnO_4) и химически чистые реактивы. Кроме того, соли обычно дополнительно перекристаллизовывались из дважды перегнанной воды и сушились или даже прокаливались при температуре, близкой к температуре плавления. $(\text{CH}_3)_4\text{NBrO}_3$ и $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ были синтезированы нами из $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$. В опытах, проводившихся при низких pH, применялся выносный анод. pH измерялся стеклянным электродом и ламповым потенциометром ЛП-5.

Влияние природы и концентрации индифферентного электролита на кинетику восстановления BrO_3^- в щелочной, нейтральной и слабокислой среде. На рис. 1 изображен ряд поляризацион-

ных кривых восстановления BrO_3^- в присутствии различных однозарядных катионов. В разбавленных растворах площадка предельного тока $i_{\text{пр}}$ выражена менее отчетливо, чем в более концентрированных (ср., например, кривые 3 и 4). В 0,1 M NaCl волна BrO_3^- сливается с фоном. В 0,1 M KCl волна BrO_3^- выражена плохо, а на фоне $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$ она сильно растянута (кривая 5).]

Предельный ток $i_{\text{пр}}$ для BrO_3^- в нейтральной и щелочной средах пропорционален $\sqrt{h}$; прямая $i_{\text{пр}}$, $\sqrt{h}$ проходит через начало координат. Все это указывает на диффузионную природу $i_{\text{пр}}$. Предельный ток пропорционален концентрации BrO_3^- .

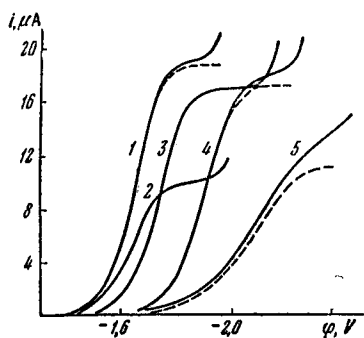


Рис. 1

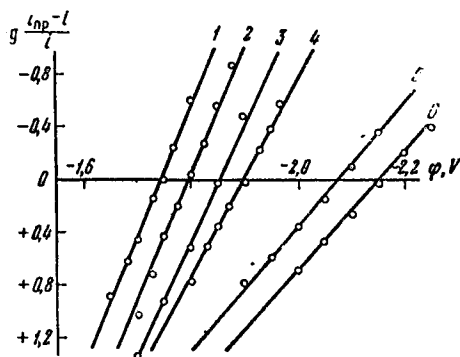


Рис. 2

Рис. 1. Поляризационные кривые BrO_3^- : 1 — 3,7 M KCl + $7 \cdot 10^{-4}$ M BrO_3^- ; 2 — 1 M CsCl + $3,53 \cdot 10^{-4}$ M BrO_3^- ; 3 — 1 M LiCl + $7,05 \cdot 10^{-4}$ M BrO_3^- ; 4 — 0,1 M LiCl + $7,06 \cdot 10^{-4}$ M BrO_3^- ; 5 — 1 M $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$ + $7,05 \cdot 10^{-4}$ M BrO_3^- ; пунктирными линиями показаны кривые, исправленные на остаточный ток

Рис. 2. Графики $\varphi, \lg \frac{i_{\text{пр}} - i}{i}$ для волны BrO_3^- в нейтральных растворах: 1 — 0,1 M CsCl; 2 — 0,1 M RbCl; 3 — 0,1 M KCl; 4 — 0,1 M LiCl; 5 — 1 M $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$; 6 — 0,2 M $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$

При изменении pH от 5 до 12 поляризационная кривая BrO_3^- практически не изменяется. Мы определяли n для восстановления BrO_3^- на фоне 1 N CaCl_2 микрокулонометрически [6]. В присутствии двухзарядных катионов площадка $i_{\text{пр}}$ BrO_3^- более протяженная, чем в присутствии однозарядных катионов.

Опыт показал, что в нейтральных и щелочных растворах $n = 6$.

На кинетику разряда BrO_3^- существенным образом влияет природа и концентрация индифферентного электролита, что иллюстрируется табл. 1. С увеличением концентрации фона $\varphi_{1/2}$ смещается в положительную сторону по полулогарифмическому закону с угловым коэффициентом $\xi = \partial \varphi_{1/2} / \partial \lg [\text{M}^+]_0$, зависящим от природы катиона (табл. 1). В ряду $\text{Cs}^+ - \text{Li}^+$ ξ увеличивается. При увеличении концентрации $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ волна BrO_3^- также смещается в положительную сторону. При одинаковой концентрации фона $\varphi_{1/2}$ BrO_3^- смещается в отрицательную сторону в ряду $\text{Cs}^+ - \text{Li}^+$.

При добавлении к раствору желатины до концентрации 0,01% $\varphi_{1/2}$ независимо от pH сдвигается в отрицательную сторону примерно на 100 mV; $i_{\text{пр}}$ при этом остается неизменным.

На рис. 2 приведены графики $\varphi, \lg \frac{i_{\text{пр}} - i}{i}$. Величина углового коэффициента прямых b (табл. 1) указывает на существенную необратимость

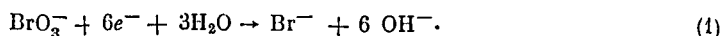
Таблица 1

Восстановление BrO_3^- в нейтральных растворах однозарядных катионов

Фон	Концентрация фона, M	$-\Phi_{1/2}$, V	ξ	b	α
LiCl	0,1	(1,910)	0,225	0,123	0,48
	0,5	1,795			
	1,0	1,725			
	2,0	1,640			
NaCl	0,7	1,725	0,205	0,118	0,50
	1,0	1,705			
	1,4	1,675			
	1,7	1,665			
	2,0	1,650			
	3,0	1,600			
KCl	0,1	(1,85)	0,120	0,109	0,54
	0,25	1,770			
	0,5	1,740			
	1,0	1,700			
	2,0	1,665			
	3,7	1,645			
RbCl	0,1	1,795	0,115	0,104	0,57
	0,25	1,760			
	0,5	1,710			
	1,0	1,680			
CsCl	0,1	1,747	0,110	0,100	0,59
	0,25	1,700			
	0,5	1,670			
	1,0	1,635			
$(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$	0,2	2,170	—	0,218	0,27
	1,0	2,070			

процесса. При переходе от $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ к катионам щелочных металлов b резко уменьшается; b уменьшается также в ряду $\text{Li}^+ - \text{Cs}^+$, но значительно меньше. При изменении концентрации фона в пределах $0,1-4 N$ b не изменяется.

Изложенный экспериментальный материал приводит к следующим соображениям относительно механизма разряда аниона BrO_3^- в нейтральной и щелочной средах. Восстановление BrO_3^- протекает согласно стехиометрическому уравнению:

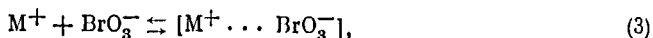


Выше указывалось, что в нейтральных и щелочных растворах однозарядных катионов pH среды не влияет на кинетику процесса. Следовательно, в замедленной (потенциалопределяющей) стадии ионы H^+ и OH^- участия не принимают.

Так как восстановление BrO_3^- идет непосредственно до низшей степени валентности (Br^-), то замедленной стадией процесса, по-видимому, является присоединение первого электрона:



Наблюдаемые на опыте явления могут быть объяснены при предположении, что в двойном электрическом слое существует равновесие



ведущее к образованию ионных пар, и что на катоде разряжаются анионы BrO_3^- , которые входят в состав этих ионных пар*.

Согласно нашим данным $\varphi_{1/2}$ BrO_3^- не зависит от концентрации BrO_3^- , что указывает на первый порядок реакции по BrO_3^- . Поэтому выражение для средней силы тока при $[\text{BrO}_3^-]_0 \ll [\text{M}^+]_0$, согласно теории замедленного разряда, может быть приближенно записано в следующем виде:

$$\frac{\bar{i}}{1 - \frac{\bar{i}}{i_{\text{пр}}}} = k [\text{M}^+]_0 [\text{BrO}_3^-]_0 \exp\left(\frac{F\psi_1}{RT}\right) \exp\left(-\frac{F\psi_2}{RT}\right) \exp\left[\frac{\alpha F}{RT}(\varphi - \psi_1)\right], \quad (4)$$

где $\bar{i}$ — сила тока при данном φ , $[\text{BrO}_3^-]_0$ и $[\text{M}^+]_0$ — концентрации BrO_3^- и катиона в глубине раствора.

Под величиной ψ_1 обычно подразумевается потенциал на расстоянии одного ионного радиуса от поверхности электрода. Однако, так как мы предполагаем, что разряжается анион, входящий в состав ионной пары вместе с катионом M^+ , то в этом случае, на что впервые обратил внимание А. Н. Фрумкин [7, 8], под ψ_1 правильнее подразумевать не среднее значение потенциала на некотором определенном расстоянии от поверхности электрода, а значение потенциала в двойном слое вблизи катода, в том месте, где располагается центр заряда аниона BrO_3^- . Потенциал этотлагается из среднего потенциала ионов, входящих в состав двойного слоя и некоторого добавочного положительного потенциала, зависящего от близости катионов M^+ . Так как в предложенной картине необходимо учитывать различие в значениях ψ_1 -потенциала для аниона и катиона, то мы, сохраняя обозначение ψ_1 для аниона, ввели новое обозначение ψ_2 для потенциала в той точке, в которой находится центр катиона.

Можно предполагать, в первом приближении, что зависимость ψ_1 - и ψ_2 -потенциалов от строения двойного слоя в целом та же, что и для среднего значения потенциала.

Остальные обозначения в уравнении (4) имеют свое обычное значение.

При $\bar{i} = 1/2 i_{\text{пр}}$; $\varphi = \varphi_{1/2}$. После логарифмирования и преобразований получаем:

$$\varphi_{1/2} = k' + \frac{RT}{\alpha F} \ln [\text{M}^+]_0 + \psi_1 + \frac{\psi_1 - \psi_2}{\alpha} \quad (5)$$

Из теории строения диффузного двойного электрического слоя следует, что для одно-однозарядного электролита и отрицательно заряженной поверхности электрода

$$\psi_1 \sim k'' + \frac{RT}{F} \ln [\text{M}^+]_0. \quad (6)$$

В первом приближении можно принять, что разность $\psi_1 - \psi_2$ не зависит от концентрации фона.

Подставляя (6) в (5), получаем

$$\varphi_{1/2} = k''' + 2,3 \frac{RT}{F} \left(\frac{1 + \alpha}{\alpha}\right) \lg [\text{M}^+]_0. \quad (7)$$

Последнее выражение приближенно описывает наблюдающуюся на опыте полулогарифмическую зависимость $\varphi_{1/2}$ от $[\text{M}^+]_0$.

* Поведение ионных пар, находящихся в сильном электрическом поле электрода и в глубине раствора (влияние радиуса и заряда частиц, составляющих ионную пару, на их прочность, а также влияние температуры на константу диссоциации), по-видимому, качественно аналогично.

Как показывает опыт, α в широком интервале концентраций фона остается неизменной. Выражение (7) поэтому может быть использовано для приближенного вычисления

$$\xi = 2,3 \frac{RT}{F} \left(\frac{1 + \alpha}{\alpha} \right).$$

Если положить $\alpha = 0,5$, то величина ξ по выражению (7) равна 0,177. Опытные значения ξ (см. табл. 1) лежат в пределах 0,110—0,255 и зависят от природы катиона фона, что не учитывается уравнением (7). Это объясняется тем, что исходные уравнения при выводе (7) являются приближенными и не учитывают ряда факторов, влияющих на величину φ_1 . К их числу можно отнести, например, поляризацию аниона BrO_3^- под действием электрического поля катиона ионной пары, а также и некоторую специфическую адсорбцию катионов. Из данных по дифференциальной емкости ртутного электрода в растворах катионов щелочных металлов [9] следует, что емкость при отрицательном заряде поверхности в ряду $\text{Li}^+ - \text{Cs}^+$ увеличивается. Причина этого явления не может быть окончательно установлена, но, возможно, что оно указывает на некоторое превышение концентрации ионов с большим радиусом, как Cs^+ , в двойном слое над той, которую следовало бы ожидать на основании элементарной теории диффузного двойного слоя, т. е. на некоторую, хотя и небольшую, специфическую адсорбцию этих ионов, с которой должен быть связан сдвиг ψ_1 -потенциала в положительную сторону. Этим можно объяснить сдвиг потенциала полуволны BrO_3^- в положительную сторону при переходе от Li^+ к Cs^+ , обнаруженный нашими опытами. Увеличение скорости процесса в ряду $\text{Li}^+ - \text{Cs}^+$ наблюдается и при электровосстановлении аниона $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, как это показано Н. В. Николаевой и Б. Б. Дамаскиным [10].

Специфическая адсорбция катиона $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ значительно больше, чем адсорбция катионов щелочных металлов. С этой точки зрения, $\varphi_1, \text{BrO}_3^-$ на фоне $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$ должен был бы быть еще более положительным. Опыт, однако, показывает обратное. Это противоречие можно объяснить следующим образом. В случае катиона с таким большим радиусом вероятность образования ионной пары с анионом BrO_3^- сильно падает по сравнению с катионами щелочных металлов, в особенности вблизи сильно отрицательно заряженной поверхности; ускоряющее действие катиона $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$, следовательно, может быть меньше, чем катионов щелочных металлов.

Возможно, что в случае восстановления иона BrO_3^- на скорость реакции существенно влияет не только изменение ψ_1 -потенциала, но и деформация аниона электрическим полем катиона, увеличивающая его реакционную способность [11]. Последний эффект для иона $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ также должен быть слабее выражен, чем для катионов щелочных металлов. Интересно, что при восстановлении ионов $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, которое происходит при значительно менее отрицательных потенциалах, ускоряющее действие катионов $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ превышает ускоряющее действие катионов щелочных металлов, включая и Cs^+ , как это было доложено Н. В. Николаевой и Б. Б. Дамаскиным на Электрохимической конференции в г. Вильнюсе в мае 1956 г.

Восстановление BrO_3^- в кислой среде. Если раствор, содержащий BrO_3^- , который дает волну, соответствующую кривой 2 рис. 3, подкислить, то при $\text{pH} \sim 4$ на поляризационной кривой появляется новая волна, расположенная при значительно более положительных потенциалах (кривая 3, рис. 3). При дальнейшем увеличении концентрации кислоты эта волна возрастает пропорционально концентрации H^+ -ионов (кривые 4 и 5, рис. 3) и достигает предельной высоты (кривые 6 и 7, рис. 3), примерно равной высоте волны BrO_3^- в нейтральных и щелочных растворах той же концентрации (ср. с кривой 2, рис. 3).

При добавлении к кислому раствору раствора соли BrO_3^- также появляется новая волна BrO_3^- (кривая 3, рис. 4). $i_{\text{пр}}$ этой волны возрастает пропорционально концентрации BrO_3^- до тех пор, пока не достигнет величины $i_{\text{пр}}$ по H^+ -иону. При дальнейшем увеличении концентрации BrO_3^- $i_{\text{пр}}$ этой волны остается неизменным.

Предельный ток для BrO_3^- в кислых растворах также имеет диффузионную природу.

Как и в нейтральной среде, восстановление BrO_3^- в кислой среде протекает с участием шести электронов, что следует уже из равенства $i_{\text{пр}} \text{BrO}_3^-$ в нейтральных и кислых (при $[\text{BrO}_3^-]_0 \ll [\text{H}^+]_0$) растворах (ср. кривые 6

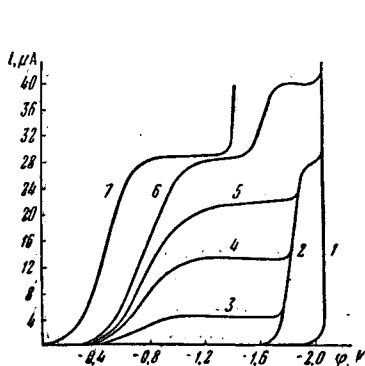


Рис. 3

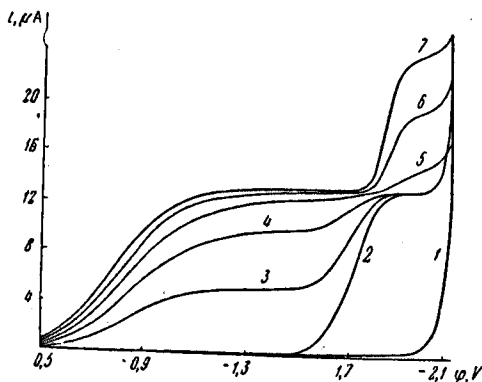


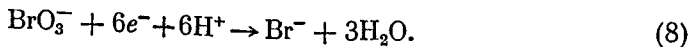
Рис. 4

Рис. 3. Поляризационные кривые BrO_3^- на фоне $0,1 \text{ M KCl}$ при различных pH: $[\text{BrO}_3^-] = 1,12 \cdot 10^{-3} \text{ M}$: 1 — $0,1 \text{ M KCl}$ (фон); 2 — pH = 7,1; 3 — pH = 3,38; 4 — pH = 2,9; 5 — pH = 2,7; 6 — $[\text{HCl}] = 3,8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; 7 — $[\text{HCl}] = 10^{-1} \text{ M}$

Рис. 4. Поляризационные кривые BrO_3^- в кислой среде при избытке H^+ -ионов: 1 — 1 M KCl (фон); 2 — $1 \text{ M KCl} + 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ M HCl}$; $[\text{BrO}_3^-]$: 1 и 2 0; 3 — $1,96 \cdot 10^{-4}$; 4 — $3,84 \cdot 10^{-4}$; 5 — $5,66 \cdot 10^{-4}$; 6 — $7,4 \cdot 10^{-4}$ и 7 — $9,9 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

и 2, рис. 3). Нами было выполнено также микрокулонометрическое определение n при выполнении указанного условия; результаты представлены на рис. 5.

Как видно из рис. 5, опытные точки хорошо ложатся на прямую с $n = 6$. Следовательно, восстановление BrO_3^- в кислых растворах протекает по уравнению



Согласно этому уравнению предельная высота волны BrO_3^- в кислых растворах при увеличении концентрации ионов H^+ в случае избытка ионов BrO_3^- или при увеличении концентрации BrO_3^- в случае избытка H^+ -ионов должна достигаться при равенстве потока ионов H^+ уштепленному потоку BrO_3^- :

$$[\text{H}^+]_0 D_{\text{H}^+}^{1/2} = 6 [\text{BrO}_3^-]_0 D_{\text{BrO}_3^-}^{1/2}. \quad (9)$$

Согласно нашим данным*, в 1 M KCl $D_{\text{H}^+} = 7,9 \cdot 10^{-5}$ и $D_{\text{BrO}_3^-} =$

* Приведенные значения реальных коэффициентов диффузии BrO_3^- и H^+ рассчитаны по уравнению Ильковича.

$= 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ сек}^{-1}$. Следовательно,

$$\frac{[\text{H}^+]_0}{[\text{BrO}_3^-]_0} = 6 \left(\frac{1,33 \cdot 10^{-5}}{7,9 \cdot 10^{-6}} \right)^{1/2} = 2,46.$$

Таким образом одна волна восстановления BrO_3^- в кислых растворах должна наблюдаться в растворе, в котором концентрация H^+ -ионов примерно в 2,5 раза превышает концентрацию BrO_3^- , что подтверждается на опыте. При $[\text{H}^+]_0 > 2,5 \cdot [\text{BrO}_3^-]_0$ на поляризационной кривой должны появляться две волны, из которых первая обусловлена восстановлением BrO_3^- , а вторая — разрядом H^+ (рис. 3, кривые 6 и 7 и рис. 4, кривые 3 и 4).

Две волны будут наблюдаться также при условии $[\text{H}^+]_0 < 2,5 [\text{BrO}_3^-]_0$. В этом случае первая волна отвечает восстановлению BrO_3^- в кислой

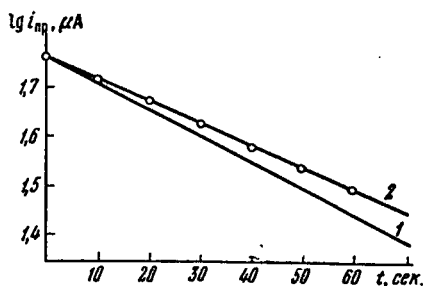


Рис. 5. Микрокулонометрирование BrO_3^- в кислой среде; состав раствора: $10^{-3}M \text{ KBrO}_3 + 10^{-1}N \text{ H}_2\text{SO}_4 + 1,0N \text{ K}_2\text{SO}_4 + 0,01\%$ желатин. Сплошные линии — рассчитанные по уравнению Джильберта и Райделя [12]: 1 — $n=5$; 2 — $n=6$; кружки — экспериментальные точки

среде, а вторая — восстановлению BrO_3^- в нейтральной или щелочной среде (см. кривые 3—5, рис. 3 и кривые 5—7, рис. 6). На рис. 6 изображены также кривые разряда H^+ -ионов (кривые 2—4) из растворов, не содержащих BrO_3^- , но с той же концентрацией кислоты. Эти данные иллюстрируют равенство $i_{\text{пр}} \text{BrO}_3^-$ в кислой среде при $2,5 [\text{BrO}_3^-]_0 > [\text{H}^+]_0$ и $i_{\text{пр}} \text{H}^+$ в отсутствие BrO_3^- .

$\varphi_{1/2} \text{BrO}_3^-$ в кислой среде зависит от pH раствора. Так как при восстановлении BrO_3^- ионы H^+ расходуются, то для поддержания постоянства pH в околоэлектродном слое опыты по изучению зависимости $\varphi_{1/2}$ от концентрации H^+ -ионов проводились при $[\text{H}^+]_0 / [\text{BrO}_3^-]_0 \geq 100^*$.

С увеличением концентрации H^+ -ионов $\varphi_{1/2} \text{BrO}_3^-$ в кислой среде смещается в положительную сторону (рис. 7) по полулогарифмическому закону с угловым коэффициентом a , в некоторой степени зависящим от природы кислоты (табл. 2). $\varphi_{1/2} \text{BrO}_3^-$ при $2,5 [\text{BrO}_3^-]_0 \ll [\text{H}^+]_0$ не зависит от концентрации бромата. Это указывает на первый порядок реакции по BrO_3^- .

Таблица 2

Состав раствора	$b = 2,3 \frac{RT}{\alpha F}$	$a = \frac{d\varphi_{1/2}}{d \lg [\text{H}^+]_0}$	$x_{\text{H}^+} = \frac{a}{b}$
$\text{HClO}_4 + \text{KClO}_4$	0,166	0,17	$\sim 1,0$
$\text{HCl} + \text{KCl}$	0,20	0,20	$1,0$
$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$	0,20	0,21	$\sim 1,0$

* $\varphi_{1/2}$ зависит от ионной силы раствора; поэтому ионная сила поддерживалась приближенно постоянной, равной единице ($\mu = 1/2 \sum Z^2 c$).

Изложенные данные заставляют предположить, что в элементарном акте замедленной стадии разряда BrO_3^- в кислых растворах участвуют ионы H^+ . Кинетическое уравнение реакции должно поэтому содержать член, связывающий скорость процесса с концентрацией H^+ -ионов. Если обозначить через x_{H^+} число ионов H^+ , участвующих в замедленной стадии процесса, то, предполагая, что анионы BrO_3^- и ионы H^+ образуют новую частицу с зарядом $x_{\text{H}^+} - 1$, кинетическое уравнение может быть приближенно записано в следующем виде:

$$\bar{i} = k [\text{H}^+]_0^{x_{\text{H}^+}} [\text{BrO}_3^-]_0 \left(1 - \frac{\bar{i}}{\bar{i}_{\text{пр}}}\right) \exp\left[-\frac{F}{RT}(x_{\text{H}^+} - 1)\psi_1\right] \exp\left[-\frac{\alpha F}{RT}(\varphi - \psi_1)\right]. \quad (10)$$

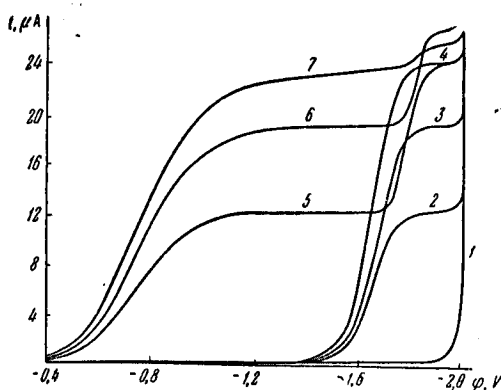


Рис. 6

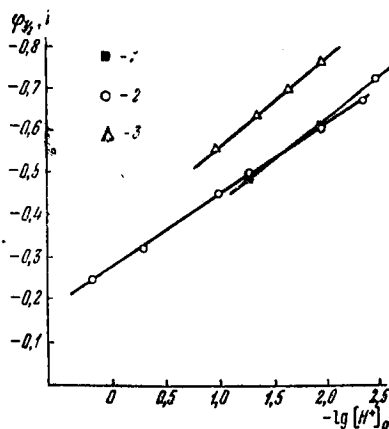


Рис. 7

Рис. 6. Поляризационные кривые H^+ и BrO_3^- в кислой среде: 1 — 1 М KCl (фон); 2 — 1 М KCl + $1,19 \cdot 10^{-3}$ М HCl ; 3 — 1 М KCl + $1,8 \cdot 10^{-3}$ М HCl ; 4 — 1 М KCl + $2,26 \cdot 10^{-3}$ М HCl ; 5 — 1 М KCl + 10^{-3} М BrO_3^- + $1,19 \cdot 10^{-3}$ М HCl ; 6 — 1 М KCl + 10^{-3} М BrO_3^- + $1,8 \cdot 10^{-3}$ М HCl ; 7 — 1 М KCl + 10^{-3} М BrO_3^- + $2,28 \cdot 10^{-3}$ М HCl

Рис. 7. Графики $\varphi_{1/2}, i - \lg [\text{H}^+]_0$ для различных кислот при $\mu = 1$. 1 — HCl на фоне KCl ; 2 — HClO_4 на фоне KClO_4 ; 3 — H_2SO_4 на фоне K_2SO_4

После преобразований уравнение (10) принимает вид:

$$\varphi_{1/2} = k' + \frac{RT}{\alpha F} x_{\text{H}^+} \ln [\text{H}^+]_0 - \frac{x_{\text{H}^+} - 1 - \alpha}{\alpha} \psi_1. \quad (11)$$

Так как ионная сила поддерживалась постоянной, то в не очень широком интервале концентраций ионов H^+ последний член уравнения (11) в первом приближении можно считать постоянным. Тогда

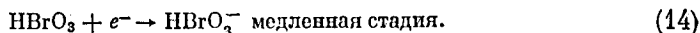
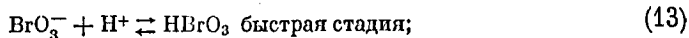
$$\varphi_{1/2} = k'' + b x_{\text{H}^+} \lg [\text{H}^+]_0, \quad (12)$$

где $b = 2,3 RT/\alpha F$.

Таким образом найденная на опыте полулогарифмическая зависимость $\varphi_{1/2}$ от концентрации H^+ -ионов может быть объяснена.

Уравнение (12) позволяет рассчитать x_{H^+} . В последней колонке табл. 2 приведены результаты этих вычислений, из которых следует, что в элементарном акте восстановления BrO_3^- участвует один H^+ -ион. Кинетические измерения не позволяют однозначно решить вопрос о том, участвуют ли ионы H^+ непосредственно в элементарном акте процесса, или же последнему, что представляется более вероятным, предшествует стадия образования молекул HBrO_3 .

Механизм разряда бромат-аниона в кислой среде представляется поэтому следующим:



Из того факта, что во всех случаях $i_{\text{пр}}$ имеет диффузионную природу, следует, что скорость установления равновесия (13) велика по сравнению со скоростью электрохимического процесса, так что равновесие не нарушается при прохождении тока.

По мнению Рилиха [1], на электроде разряжаются не молекулы HBrO_3 , «поскольку бромноватая кислота является сильной», а ионные пары, образование которых облегчает их подход к поверхности электрода из объема раствора. В действительности образование ионных пар влияет не на движения ионов к поверхности электрода из объема раствора, а на условия адсорбции в пределах двойного слоя, как это было разобрано в первой части работы. Большое различие между кинетикой восстановления BrO_3^- в нейтральных и кислых растворах заставляет думать, что во втором случае имеет место восстановление недиссоциированных молекул HBrO_3 .

Орлеман и Кольтофф [2], исходя из соображений, несколько отличных от наших, также пришли к выводу, что в кислых растворах разряжаются молекулы HBrO_3 .

Выражаем глубокую благодарность акад. А. Н. Фрумкину за постоянный интерес к работе и ценные советы при обсуждении результатов.

Выводы

1. Исследовано восстановление BrO_3^- -аниона на капельном ртутном электроде при 25°C в нейтральной, щелочной и кислых средах в присутствии однозарядных катионов.

2. Изучено влияние природы и концентрации однозарядных катионов на $\varphi_{1/2}$ восстановления BrO_3^- .

3. Показано, что при увеличении концентрации катионов фона $\varphi_{1/2}$ смещается в положительную сторону, причем угол наклона прямой $\varphi_{1/2}$, $\lg [M^+]_0$ зависит от природы катиона.

4. $\varphi_{1/2}$ при одинаковой концентрации индифферентного электролита зависит от природы катиона и в ряду $\text{Li}^+ - \text{Cs}^+$ становится более положительным.

5. Скорость восстановления BrO_3^- в нейтральных, щелочных и слабокислых растворах не зависит от pH.

6. При подкислении раствора, содержащего BrO_3^- , появляется волна, отвечающая иному механизму восстановления BrO_3^- .

7. Прямыми микрокулонометрическими измерениями определено число электронов, участвующих в восстановлении BrO_3^- . Показано, что как в нейтральных и щелочных, так и в кислых растворах $n = 6$.

8. Экспериментальные данные соответствуют механизму, согласно которому в слабокислых, нейтральных и щелочных растворах замедленной стадией является разряд анионов, входящих в состав ионных пар. В кислых растворах разряжаются недиссоциированные молекулы HBrO_3 .

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
28.XI.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. A. R y l i c h, Coll. Czech. Chem. Comm., 7, 228, 1935.
2. E. O r l e m a n n, I. K o l t h o f f, Journ. Amer. Chem. Soc., 64, 1044, 1970, 1942.
3. Т. А. Крюкова, Диссертация, ИФХ АН СССР, 1953; Журн. физ. химии, 20, 1179, 1946.
4. М. Г. Коляловский, П. И. Зебрева, З. Б. Рождественская, Уч. зап. Каз. гос. ун-та, 14, 94, 1952.
5. В. И. Зыков, Е. В. Макарова, Зав. лаб., 24, 220, 1958.

6. С. И. Жданов, В. И. Зыков. Труды ин-та физич. химии. Изд. АН СССР. М., вып. 6, 1957, стр. 29.
 7. A. N. Froumkin, *Aktualités scientifiques et industr.*, № 373, Paris, 1937; М. А. Ворсина, А. Н. Фрумкин, *Журн. физ. химии*, **17**, 295, 1943.
 8. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, *Кинетика электродных процессов*, Изд-во МГУ, 1952.
 9. D. Graham, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, **98**, 343, 1951; А. Н. Фрумкин, Б. Б. Дамаскин, Н. В. Николаева-Федорович, *ДАН*, **115**, 751, 1957.
 10. А. Н. Фрумкин, *Усп. химии*, **24**, 939, 1955.
 11. J. Neurgovskiy, *Arch. Nieuwju*, **8**, 11, 1934; L. Holleck, *Zs. phys. Chem.*, **194**, 140, 1944.
 12. G. Gilbert, E. K. Rideal, *Trans. Farad. Soc.*, **47**, 396, 1951.
-

THE REDUCTION OF THE BrO_3^- ANION ON THE DROPPING MERCURY ELECTRODE

1. THE POLAROGRAPHY OF BrO_3^- IN THE PRESENCE OF UNIVALENT CATIONS AT VARIOUS pH VALUES

V. I. Zykov and S. I. Zhdanov (Moscow)

S u m m a r y

The effect of the concentration and of the nature of a single univalent supporting electrolyte, and of the pH on the polarographic reduction of BrO_3^- has been investigated. The experimental data are in accord with a mechanism according to which at $\text{pH} > 4$ the rate determining step is the discharge of the anionic constituents of the ionic pairs. At $\text{pH} < 4$ the process of discharge of undissociated HBrO_3 molecules develops.
