

ВОССТАНОВЛЕНИЕ БРОМАТ-АНИОНА НА КАПЕЛЬНОМ
РТУТНОМ ЭЛЕКТРОДЕII. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА КИНЕТИКУ ВОССТАНОВЛЕНИЯ
БРОМАТ-АНИОНА В НЕЙТРАЛЬНОЙ И ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ*В. И. Зыков и С. И. Жданов*

В предыдущей статье [1] был разобран механизм восстановления BrO_3^- на капельном ртутном катоде в присутствии однозарядных катионов в щелочных, нейтральных и кислых растворах. В данной статье излагается экспериментальный материал по влиянию температуры на кинетику разряда BrO_3^- в нейтральных и щелочных растворах некоторых одно- и двухзарядных катионов в интервале от $+5$ до $+65^\circ \text{C}$.

Исследования влияния температуры на скорость реакций, протекающих на капельном ртутном катоде, предпринимались неоднократно. Так, Песелды [2], изучая восстановление ионов металлов (Pb^{2+} , Tl^+ , In^{3+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cd^{2+}) в интервале $18-98^\circ \text{C}$, установил, что с повышением температуры «потенциал осаждения» всех ионов, кроме Tl^+ , сдвигается в положительную сторону.

Зависимость потенциала полуволны $\varphi_{1/2}$ ионов Zn^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} и JO_3^- от температуры в интервале $25-55^\circ \text{C}$ исследовалась Камецким и Суцким [3], которые нашли, что температурные коэффициенты $\varphi_{1/2}$ для JO_3^- и Fe^{3+} отрицательны. Объяснение полученных данных ими не приводится.

Делахей и Матакс [4] изучали влияние температуры на кинетику восстановления JO_3^- и некоторых других веществ. Полярографическое поведение борной кислоты при различных температурах исследовал Кута [5].

При истолковании результатов измерений температурного коэффициента скорости электрохимических процессов следует иметь в виду трудности, связанные с выбором электрода сравнения. В полярографических измерениях обычно используется находящийся при постоянной температуре каломельный электрод. Результаты измерений при этом искажаются термодиффузионными потенциалами, возникающими на границе между двумя различными растворами электролитов [6, 7]. Эти трудности были обойдены в работе Н. В. Николаевой и Г. Фуражковой [8], посвященной изучению влияния температуры на кинетику разряда некоторых анионов ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, PtCl_4^-). В их работе определялся температурный коэффициент силы тока в минимуме поляризационной кривой.

В этом случае, очевидно, температурный коэффициент не зависит от выбора электрода сравнения, что позволяет найти правильное значение энергии активации процесса. Значения энергии активации для рассматриваемых реакций электровосстановления анионов оказались очень малыми ($0,7$ кал для раствора состава $10^{-3} \text{N K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 10^{-2} \text{N KCl}$ и около нуля в растворе $10^{-3} \text{N K}_2\text{PtCl}_6 + 10^{-1} \text{N KCl}$).

Как показал М. И. Темкин [6], в случае реакций выделения водорода имеющие определенный физический смысл значения энергии активации получаются, если сравнивать силы тока не при одинаковых потенциалах, а при одинаковых перенапряжениях.

Многочисленные измерения температурного коэффициента и вычисления энергии активации, в которых, однако, не применялся ртутный капельный электрод, были выполнены С. В. Горбачевым и его сотрудниками [9].

Насколько нам известно, влияние температуры на кинетику полярографического восстановления BrO_3^- еще не изучалось.

Экспериментальная часть

Все опыты по изучению влияния температуры на восстановление BrO_3^- на капельном ртутном катоде проводились на установке с воздушным термостатированием ячейки, электрода сравнения, солевого мостика и капельного электрода и с устранением вибрации [10] по методике, описанной в предыдущей статье [1].

При переходе от одной температуры к другой термостат выдерживался при данной температуре не менее получаса с тем, чтобы температура во всех частях системы выравнилась; после этого снималась поляризационная кривая. Опыты проводились как при переходе от высоких температур к низким, так и от низких к высоким. Воспроизводимость поляризационных кривых во всех случаях была хорошая. Поляризационные кривые, изображенные на рисунках, а также данные, помещенные в таблицу, исправлены на остаточные токи, которые измерялись для каждой данной температуры в отсутствие BrO_3^- . Величины $\varphi_{1/2}$, внесенные в таблицу, кроме того, исправлены на температурное изменение потенциала электрода сравнения (нормальный каломельный) согласно [11]:

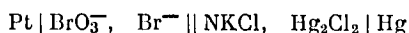
$$\varphi_{\text{н.к.с.}} = 0,2828 - 0,00024(t - 25^\circ \text{C}). \quad (1)$$

Фон	Концентрация BrO_3^- , моль/л	$t, ^\circ\text{C}$	$-\varphi_{1/2}, \text{V}$	φ, V при $i = 2 \mu\text{A}$	$i_{\text{пр}} \mu\text{A}^{**}$	$\frac{\partial \varphi_{1/2}}{\partial t} \cdot \frac{\text{mV}}{\text{град}}$	$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial t}\right)_{i=2 \mu\text{A}}$	$\frac{\partial i_{\text{пр}}}{\partial t}, \%$
LiCl*	0,1	25	1,903	—	7,5	-2,40	—	1,18
		35	1,927	—	8,2			
		45	1,955	—	9,4			
		65	1,995	—	11,7			
RbCl*	0,1	25	1,795	1,745	8,3	-2,87	-1,87	0,95
		45	1,853	1,780	10,0			
		65	1,910	1,820	11,8			
		25	1,737	1,695	7,5			
CsCl*	0,1	35	1,765	1,710	8,1	-2,90	-1,75	0,95
		45	1,795	1,730	9,0			
		25	1,640	1,540	17,1			
		35	1,647	1,543	18,0			
LiCl*	2,0	45	1,660	1,546	19,8	-0,95	-0,20	0,85
		55	1,667	1,548	21,6			
		65	1,678	1,550	23,7			
		25	1,667	1,620	7,5			
RbCl*	1,0	35	1,685	1,635	8,1	-2,03	-1,08	0,95
		45	1,712	1,645	9,0			
		65	1,745	1,660	10,7			
		25	2,065	—	14,4			
$(\text{CH}_3)_4\text{NBr}^*$	1,0	30	2,075	—	15,4	-2,0	—	1,34
		40	2,095	—	16,4			
		25	1,565	1,530	5,85			
		35	1,572	1,525	6,6			
CaCl ₂	0,1	45	1,585	1,522	7,35	-0,80	+0,625	1,10
		55	1,590	1,512	8,1			
		65	1,597	1,505	9,0			
		25	1,568	1,537	6,2			
BaCl ₂	0,1	35	1,585	1,530	7,1	-1,20	+0,43	1,12
		65	1,603	1,525	8,9			
		5	1,410	—	3,9			
		25	1,414	—	4,75			
CaCl ₂	2,0	35	1,417	—	5,4	-0,25	—	1,25
		65	1,425	—	7,6			
		15	1,478	1,470	4,2			
		25	1,485	1,467	4,7			
BaCl ₂	1,0	45	1,503	1,462	5,9	-0,65	+0,30	1,26
		65	1,510	1,455	7,15			

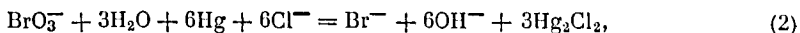
* BrO_3^- -анион добавлялся в виде соли $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$; концентрация BrO_3^- порядка $3 - 6 \cdot 10^{-4} \text{ N}$.

** Без исправления на температурное изменение периода капания, которое было мало. Различие в абсолютных значениях $i_{\text{пр}}$ при одинаковой температуре объясняется различной концентрацией BrO_3^- .

Ввиду неточности данных, относящихся к окислительно-восстановительной системе BrO_3^- , Br^- [12], мы не относили наблюдаемые значения потенциалов к потенциалу электрода, обратимого по отношению к этой системе. Вычисление температурного коэффициента разности потенциалов $\partial\varphi/\partial t$ на концах цепи



по значениям энтропий участников реакции



приведенным в [12] согласно уравнению

$$\frac{\partial\varphi}{\partial t} = \frac{1}{6F} \Delta S,$$

где ΔS — изменение энтропии при реакции (2), дает величину 0,97 мВ/град в случае щелочной среды при $[\text{OH}^-] = 1$.

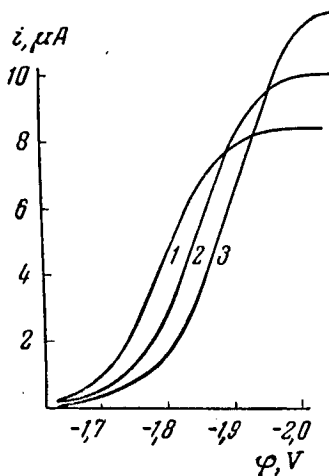


Рис. 1. Поляризационные кривые восстановления BrO_3^- на фоне 0,1 N RbCl при различных температурах: 1 — 25°; 2 — 45°; 3 — 65° C

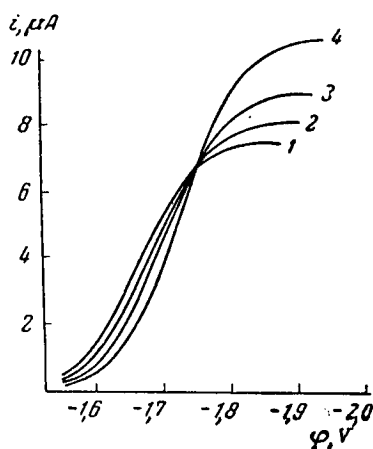


Рис. 2. Поляризационные кривые восстановления BrO_3^- на фоне 1,0 N RbCl при различных температурах: 1 — 25°; 2 — 35°; 3 — 45°; 4 — 65° C

Таким образом, если мы хотим отнести наблюдаемые потенциалы восстановления не к нормальному каломельному электроду «при постоянной температуре» (на совершенную при этом неизбежную ошибку указано выше), а, например, к стандартному потенциалу окислительно-восстановительной системы BrO_3^- , Br^- , OH^- , взятой при температуре опыта, то все значения температурных коэффициентов потенциалов в таблице следует увеличить на $0,97 + 0,24 = 1,21 \text{ мВ/град}$. Этим указанием мы хотим лишь раз подчеркнуть трудности, связанные с истолкованием опытных данных температурных коэффициентов электродных процессов; дальнейшее рассмотрение вопроса в настоящей статье основывается на числовых данных, приведенных в таблице.

Результаты опытов. На рис. 1—3 изображены поляризационные кривые восстановления BrO_3^- на фоне 0,1 N и 1,0 N RbCl и 0,1 N CaCl_2 при различных температурах. Аналогичные кривые получены также для растворов 0,1 N CsCl, 0,1 и 2,0 N LiCl, 1,0 N $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$, 2,0 N CaCl_2 и 0,1 и 1,0 N BaCl_2 . Полученные данные сведены в таблицу.

Поскольку определенные в узких интервалах температур (5—10°) величины температурных коэффициентов как потенциалов, так и $i_{\text{пр}}$ из-за недостаточной точности измерений колеблются (рис. 2 и 3), в таблице помещены значения во всем интервале температур, в котором проводились измерения.

При рассмотрении таблицы и рис. 1—3 видно, что при повышении температуры предельный ток восстановления BrO_3^- возрастает.

Температурный коэффициент предельного тока колеблется от 0,25 до 1,34% на градус; потенциал полуволны во всех случаях сдвигается в отрицательную сторону.

Скорость восстановления BrO_3^- при данном φ на фоне однозарядных катионов, как видно из рис. 1, уменьшается; скорость восстановления BrO_3^- при данном φ на фоне двухзарядных катионов увеличивается. Сдвиг $\varphi_{1/2}$ в отрицательную сторону в этом случае вызывается ростом $i_{\text{пр}}$.

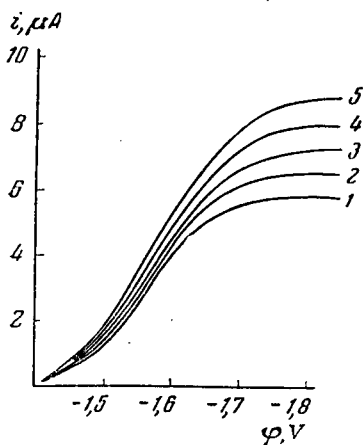


Рис. 3. Поляризационные кривые восстановления BrO_3^- на фоне 0,1 N CaCl_2 при различных температурах: 1 — 25°; 2 — 35°; 3 — 45°; 4 — 55°; 5 — 65° C

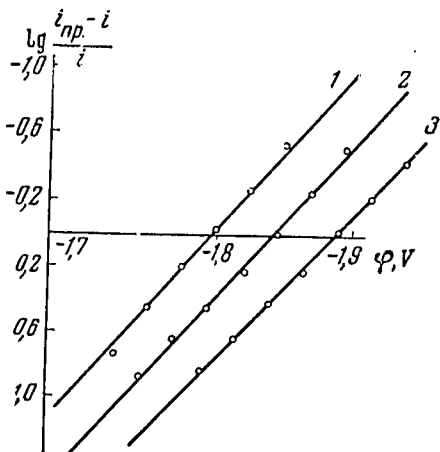


Рис. 4. Зависимость φ от $\lg \frac{i_{\text{пр}} - i}{i}$ при восстановлении BrO_3^- на фоне 0,1 N RbCl при различных температурах: 1 — 25°; 2 — 45°; 3 — 65° C

Величина температурного коэффициента $\varphi_{1/2}$ зависит от природы, концентрации и валентности катиона электролита фона, а именно, абсолютное значение $(\partial \varphi_{1/2} / \partial t)_{\text{ср}}$ уменьшается в ряду $\text{Cs}^+ - \text{Li}^+$, при увеличении концентрации индифферентного электролита и при переходе от однозарядных катионов к двухзарядным.

На рис. 4 изображены φ , $\lg \frac{i_{\text{пр}} - i}{i}$ прямые, соответствующие кривым рис. 1. Угловой коэффициент этих прямых b с увеличением температуры T несколько возрастает (с 0,107 для $T = 298,15$ до 0,110 для $T = 338,15^\circ \text{ K}$).

При восстановлении BrO_3^- на фоне других катионов наблюдается аналогичная картина.

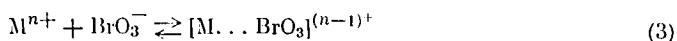
Обсуждение результатов

Возрастание величины предельного тока при повышении температуры как качественно, так и количественно находится в согласии с уравнением Ильковича; что же касается влияния температуры на скорость восстановления BrO_3^- при заданном потенциале, то по этому поводу в настоящее время можно сделать только некоторые ориентировочные высказывания.

В работе [1] мы пришли к выводу, что в нейтральных и щелочных растворах разряжаются анионы BrO_3^- , входящие в состав ионных пар, типа $[\text{M} \dots \text{BrO}_3]^{(n-1)+}$, где n — валентность катиона.

При повышении температуры, наряду со снижением энергии активации восстановления BrO_3^- -аниона, должно происходить снижение concentra-

ции ионных пар в двойном электрическом слое при заданном потенциале вследствие сдвига равновесия



влево.

Характер зависимости силы тока от температуры при данном потенциале определяется изменением концентрации реагирующих частиц в приэлектродном слое, с одной стороны, и энергией активации самого процесса — с другой. Энергия активации катодного процесса A зависит от потенциала согласно уравнению [13]:

$$A = A^0 - \eta \alpha F, \quad (4)$$

где η — перенапряжение, а A^0 — энергия активации при $\eta = 0$, т. е. при обратимом потенциале для данной системы. Поскольку восстановление BrO_3^- на фоне одно-однозарядных катионов протекает с большим перенапряжением, энергия активации согласно (4) должна быть сильно снижена. В этих условиях диссоциация ионных пар с ростом температуры может обуславливать отрицательный температурный коэффициент реакции.

На фоне двузарядных катионов процесс протекает при значительно более положительных потенциалах, что, согласно вышеприведенному рассуждению, должно привести к возрастанию значений температурного коэффициента.

Это рассуждение, однако, не охватывает всех особенностей зависимости температурного коэффициента от состава раствора. Так, при переходе от Li^+ к Cs^+ сдвиг потенциала восстановления в положительную сторону сопровождается не возрастанием, а убыванием температурного коэффициента. По-видимому, здесь играет роль различная прочность ионных пар, образующихся в различных растворах.

С этой точки зрения, температурный коэффициент силы тока при данном потенциале на фоне трехзарядных катионов должен быть большим, нежели в случае двузарядных катионов.

Как видно из таблицы, величина $\partial \varphi_{i_s} / \partial t$ имеет во всех случаях более отрицательное значение, чем величина $(\partial \varphi / \partial t)_i$. Последнее зависит от роста величины i_{np} с температурой, в результате которого φ_{i_s} при возрастании температуры относятся не к равным, а к возрастающим значениям плотности тока.

Приносим искреннюю благодарность академику А. Н. Фрумкину за предложенную тему, постоянный интерес к ней и участие в обсуждении результатов.

Выводы

1. Изучалось влияние температуры на кинетику разряда BrO_3^- в нейтральных и щелочных растворах одно- и двузарядных катионов (Li^+ , Rb^+ , Cs^+ , $(CH_3)_4N^+$, Ca^{2+} , Ba^{2+}) на капельном ртутном электроде в интервале от $+5$ до $+65^\circ C$.

2. При увеличении температуры предельный ток разряда возрастает на $0,85-1,3\%/град$.

3. С повышением температуры потенциал полуволны BrO_3^- сдвигается к более отрицательным значениям на величину, зависящую от природы, валентности и концентрации индифферентного электролита, а именно, абсолютная величина температурного коэффициента $\partial \varphi_{i_s} / \partial t$ уменьшается в ряду $Cs^+ - Li^+$ при увеличении концентрации индифферентного электролита и при увеличении зарядности катиона индифферентного электролита.

4. Величина силы тока при данном потенциале при увеличении температуры на фоне однозарядных катионов падает, а на фоне двузарядных возрастает.

Академия наук СССР
Институт физической химии

Поступила
28.VI.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Зыков и С. И. Жданов, Ж. физ. химии, 32 644, 1958.
2. V. Nejedlý, Coll. Czech. Chem. Comm., 1, 319, 1929.
3. Ю. Каменский, Л. Суцкий, Бюл. Польской Академии наук, 2, 141, 1954.
4. P. Delahey, C. Matlack, Journ. Amer. Chem. Soc., 76, 5314, 1954.
5. J. Kůta, Coll. Czech. Chem. Comm., 20, 1068, 1955.
6. М. И. Темкин, Ж. физ. химии, 22, 1081, 1948; Труды совещания по электрохимии, Изд-во АН СССР, М., 1953, стр. 181.
7. J. N. Agar, Discus. Farad. Soc., 1, 81, 1947.
8. Н. В. Николаева, Г. Фуражкова, Дипломная работа, МГУ, 1955; А. Н. Фрумкин, Усп. химии, 24, 933, 1955.
9. С. В. Горбачев, Е. П. Старостенко, Труды совещания по электрохимии, Изд-во АН СССР, 1953; Ж. физ. химии, 26, 624, 787, 802, 1952.
10. В. И. Зыков, Е. В. Макарова, Заводская лаборатория, 1958.
11. С. Глестон, Введение в электрохимию, ИИЛ, 1951, стр. 308.
12. В. Латимер, Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах, ИИЛ, 1954, стр. 64.
13. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, Э. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд-во МГУ, 1952, стр. 165.

THE REDUCTION OF THE BROMATE ANION ON THE DROPPING MERCURY ELECTRODE

II. THE EFFECT OF TEMPERATURE ON THE KINETICS OF BROMATE ANION REDUCTION IN NEUTRAL AND ALKALINE MEDIA

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

Summary

The effect of temperature on the discharge kinetics of BrO_3^- in neutral and alkaline solutions of mono- and bivalent cations (Li^+ , Rb^+ , Cs^+ , $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$, Ca^{2+} , Ba^{2+}) on a dropping mercury electrode has been studied over the range $+5$ to $+65^\circ\text{C}$.

With increase in temperature the limiting discharge current increases by 0.85–1.3%/dog. A rise in temperature is accompanied by a shift of the half wave potential of BrO_3^- to more negative values, the magnitude of the shift depending upon the nature, valency and concentration of the supporting electrolyte; namely, the absolute value of the temperature coefficient diminishes in the order $\text{Cs}^+ - \text{Li}^+$, with increasing concentration of the supporting electrolyte and with increase in valency of its cation. For a given potential the value of the current strength falls with increase in temperature for supporting electrolytes with univalent cations and increases in the case of bivalent cations.