

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Т. А. КРЮКОВА

**ВОССТАНОВЛЕНИЕ ПЕРСУЛЬФАТА НА РТУТНОМ КАПЕЛЬНОМ
КАТОДЕ И ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ ЗАРЯДОВ
ПОВЕРХНОСТИ ЭЛЕКТРОДА НА ПРОТЕКАНИЕ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинм 5 II 1949)

При восстановлении персульфата на ртутном капельном катоде происходят своеобразные явления, которые до сих пор не удавалось отчетливо наблюдать при восстановлении других анионов. Ион персульфата восстанавливается на ртутном капельном катоде при потенциале $+0,3$ в против нормального каломельного электрода по следующей схеме: $S_2O_8^{2-} + 2e \rightarrow 2SO_4^{2-}$. Разряд происходит с большим перенапряжением, так как нормальный равновесный потенциал $+2,05$ в по нормальному водородному электроду ⁽¹⁾.

Восстановление персульфата происходит без участия иона водорода, поскольку рН раствора не влияет на характер полярографической кривой. На основании полученных поляризационных кривых трудно решить, происходит ли разряд с переходом сразу двух электронов или раздельно. Некоторая неправильность формы волны дает основание полагать, что возможно ступенчатое восстановление. Однако эта неправильность волны может быть истолкована и наличием некоторого количества кислорода, всегда присутствующего в результате разложения персульфата и имеющего близкий потенциал восстановления. Сравнительно быстрое разложение персульфата требует при работе некоторых предосторожностей, например пребывание персульфата в растворе должно быть по возможности кратковременным. Поэтому в прибор для измерений, которым мы пользовались в прежних наших работах ⁽²⁾, помещался исследуемый раствор, но без персульфата; кислород удалялся 3-часовым пропусканием чистого водорода. После этого к 100 мл раствора добавлялось 0,5—1,0 мл только что приготовленного раствора персульфата. Раствор сильным током водорода перемещивался в течение 30 мин., после чего снималась поляризационная кривая. Полученные величины тока исправлялись на ток заряжения, предварительно измеренный в том же растворе без персульфата, и экстраполировались на нулевое время пребывания персульфата в растворе (поправка составляла 10% величины тока; поправка же на ток заряжения была существенной только при концентрациях персульфата порядка 10^{-5} М).

Химически чистый персульфат калия был 4 раза перекристаллизован из нагретой до 40° воды, не содержащей поверхностно-активных веществ, и высушен на воздухе, защищенном от пыли. Сернистый натрий и другие реактивы употреблялись дважды перекристаллизованные и прокаленные при температуре красного каления. Вода для

приготовления растворов специально проверялась на отсутствие поверхностно-активных веществ по чувствительному методу, разработанному нами (3).

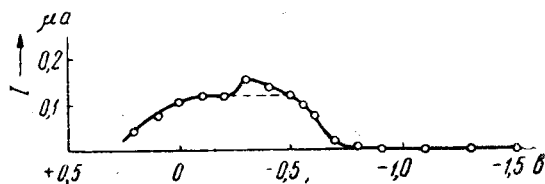


Рис. 1. Поляризационная кривая, полученная в растворе $1 \cdot 10^{-5} \text{ M K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 1 \cdot 10^{-3} \text{ N Na}_2\text{SO}_4$ (небольшое увеличение силы тока при потенциале $-0,3$ в — остаток полярографического максимума 1-го рода)

Измерение потенциала капли производилось с помощью вспомогательного электрода, оттянутый сифон которого подводился к самой поверхности капли. При работе с персульфатом необходимо особо следить за капилляром капельного ртутного катода, так как нередко образуются окислы ртути, суживающие отверстие капилляра, причем время образования одной капли иногда возрастает в 3—4 раза; вес же отдельной капли практически не меняется. Скорость вытекания ртути из капилляра выбрана такая, чтобы влиянием тангенциальных движений поверхности, происходящих вследствие вытекания ртути из капилляра, можно было пренебречь.

На рис. 1 приведена поляризационная кривая сила тока — потенциал, полученная в растворе $1 \cdot 10^{-5} \text{ M K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 1 \cdot 10^{-3} \text{ N Na}_2\text{SO}_4$. Она имеет своеобразный вид благодаря тому, что при потенциалах до $-0,5$ в по отношению к 1 нормальному каломельному электроду предельный ток имеет нормальную величину ($0,12 \text{ мкА}$ вместо $0,11 \text{ мкА}$, вычисленного по уравнению Ильковича), а при более отрицательных потенциалах падает практически до нуля. Падение силы тока начинается тотчас же, как только потенциал электрода становится отрицательнее потенциала электрокапиллярного нуля, т. е. $-0,5$ в по нормальному каломельному электроду.

Скорость электрохимической реакции, как известно, определяется концентрацией разряжающихся ионов у поверхности электрода и энергией активации соответствующей реакции. Можно предположить, что при перемене знака заряда появляющиеся отрицательные заряды поверхности отталкивают



Рис. 2. Поляризационные кривые, полученные в растворе $1 \cdot 10^{-4} \text{ M K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ в присутствии сернокислого натрия разной концентрации: 1 — $1 \cdot 10^{-3} \text{ N Na}_2\text{SO}_4$; 2 — $3 \cdot 10^{-3} \text{ N}$; 3 — $1 \cdot 10^{-2} \text{ N}$; 4 — $5 \cdot 10^{-2} \text{ N}$; 5 — $0,1 \text{ N}$; 6 — $1,0 \text{ N}$

анионы $S_2O_8^{2-}$ и настолько понижают их концентрацию у поверхности электрода, что скорость реакции падает до нуля. Экранирование отрицательного поля электрода катионами при добавлении в раствор постороннего электролита увеличивает предельный ток.

На рис. 2 приведено несколько кривых сила тока — потенциал, полученных в растворе $1 \cdot 10^{-4}$ М $K_2S_2O_8$ в присутствии Na_2SO_4 в разной концентрации. (Острые пики, появляющиеся при потенциалах положительной ветви электрокапиллярной кривой, — полярографические максимумы 1-го рода, неизбежно появляющиеся при относительно большой концентрации персульфата и малой концентрации постороннего электролита, на которых мы здесь не будем останавливаться.) Из этих кривых следует, что сила предельного тока возрастает с концентрацией Na_2SO_4 при потенциалах, соответствующих отрицательно заряженной поверхности. Сила тока имеет наименьшее значение при $-1,0$, $-1,1$ в по 1 нормальному каломельному электроду. При более отрицательных потенциалах сила тока несколько увеличивается. Наши опыты показали, что при полном отсутствии постороннего электролита и при указанных потенциалах сила предельного тока приблизительно пропорциональна квадрату концентрации персульфата в растворе.

Опыты, проведенные с растворами КОН и КВг, показали, что природа аниона, как и следовало ожидать, не влияет на величину предельного тока восстановления персульфата. Предельный ток возрастает в некотором интервале концентрации линейно с логарифмом концентрации постороннего электролита.

В присутствии достаточного количества постороннего электролита сила тока остается постоянной, несмотря на перемену знака заряда поверхности, и поляризационная кривая приобретает нормальный вид. Предельный ток, равный $0,98$ μ а при $-0,5$ в, удовлетворительно соответствует диффузионному току $1,06$ μ а, вычисленному по уравнению Ильковича при коэффициенте диффузии $1,04 \cdot 10^{-5}$ см²/сек., взятом из величин электропроводности $K_2S_2O_8$ (см. кривую 6 рис. 2). Это, видимо, связано с тем, что ионная обкладка двойного электрического слоя в этих условиях не диффузна и отрицательное поле зарядов поверхности электрода экранировано слоем катионов, подошедших к самой поверхности электрода. В этих условиях сила тока, как обычно, зависит линейно от концентрации персульфата.

Устранение отрицательного поля вблизи поверхности электрода еще легче осуществляется введением многозарядных катионов, например ионов лантана. При концентрации $La_2(SO_4)_3$ $2,5 \cdot 10^{-5}$ М предельный ток уже заметно увеличивается, а при $1 \cdot 10^{-3}$ М равен нормальному диффузионному $1,0$ μ а (при той же концентрации Na_2SO_4 он равен $0,14$ μ а). Такое сильное увеличение предельного тока в присутствии трехвалентных ионов лантана объясняется тем, что в присутствии поливалентных катионов происходит, как показали М. Ворсина и А. Фрумкин (4), перезарядка отрицательно заряженной поверхности, и подход ионов персульфата облегчается.

Затруднения восстановления анионов, связанные с наличием отрицательно заряженной поверхности электрода, были описаны Я. Гейровским и его учениками (5-7) на примере восстановления NO_2^- , NO_3^- , BrO_3^- и JO_3^- . Разряд этих анионов затруднен наличием отрицательного поля. В присутствии же катионов, экранирующих отрицательно заряженную поверхность тем сильнее, чем выше валентность катиона, восстановление облегчается и выражается в сдвиге потенциала восстановления в сторону более положительных значений. Для объяснения действия поливалентных катионов Я. Гейровский (8) предположил существование пар ионов, благодаря которым вместе с катионами и анионы подводятся к поверхности электрода. А. Н. Фрумкиным (9) было указано, что

облегчение восстановления анионов в присутствии поливалентных катионов можно рассматривать как частный случай результата действия поля на концентрацию реагирующих частиц у поверхности электрода.

Значение влияния поля зарядов поверхности было впервые выявлено на примере разряда иона водорода при развитии теории замедленного разряда (¹⁰⁻¹²). Однако этот эффект гораздо сильнее выражен для поверхности, заряженной одноименно с реагирующей частицей, как в случае восстановления аниона у отрицательно заряженного электрода.

В. Г. Левичем было показано, что в этом случае скорость подхода ионов к поверхности электрода определяет некоторое предельное значение тока, зависящее от величины потенциала в точке, в которой происходит разряд ионов, и это значение тока меньше нормального диффузионного.

Изученный нами случай восстановления аниона персульфата показал, таким образом, значение действия электрического поля зарядов поверхности электрода на концентрацию реагирующих частиц как фактора, определяющего течение электрохимической реакции. Из наших опытов видно, что появление вызванного действием поля электрохимического барьера приводит в определенных условиях к полной остановке реакции, несмотря на увеличение наложенной поляризации.

В заключение выражаю глубокую благодарность В. Г. Левичу за ценные указания при совместном обсуждении результатов и акад. А. Н. Фрумкин за внимание, способствовавшее выполнению этой работы.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
25 I 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. M. Latimer, The Oxydation States of the Elements and their Potentials, N.-Y., 1938, p. 298. ² Т. А. Крюкова и Б. Н. Кабанов, ЖОХ, 15, 294 (1945). ³ Т. А. Крюкова, Зав. лаборат., 14, 765 (1948). ⁴ М. Ворсина и А. Фрумкин, ЖФХ, 17, 295 (1943). ⁵ М. Токиока, Collection Czechoslov. Chem. Communication, 4, 444 (1932). ⁶ М. Токиока and J. Ružička, ibid., 6, 339 (1934). ⁷ A. Rylisch, ibid., 7, 288 (1935). ⁸ Я. Гейровский, Полярнографический метод, Л., 1938, стр. 57. ⁹ А. Н. Фрумкин, Усп. хим., 4, 987 (1935); Actualités scientifiques et industrielles, No. 373, 37 (1936). ¹⁰ А. Н. Фрумкин, Z. phys. Chem., A, 164, 121 (1933). ¹¹ С. Д. Левина и В. А. Заринский, ЖФХ, 9, 621 (1937); 10, 586 (1937). ¹² З. Иофа, Б. Кабанов, Е. Кучинский и Ф. Чистяков, ЖФХ, 13, 1105 (1939).