

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик А. Н. ФРУМКИН и Г. М. ФЛОРИАНОВИЧ

ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ АНИОНОВ

Катодное восстановление анионов отличается рядом особенностей Гейровский и его сотрудники ⁽¹⁾ обнаружили, что потенциал восстановления многих относительно трудно восстанавливаемых анионов, как NO_3^- , BrO_3^- , JO_3^- , смещается в положительную сторону в присутствии поливалентных катионов. А. Н. Фрумкин ⁽²⁾ было показано, что эффект этот объясним теорией замедленного разряда, если учесть изменение строения двойного слоя, вызываемое поливалентными катионами. Действительно, скорость разряда анионов, т. е. плотность тока, равна

$$i = k [A]_s \exp \left[-\frac{\alpha (\varphi - \psi_1) F}{RT} \right], \quad (1)$$

где $[A]_s$ — поверхностная концентрация n_A -валентного аниона, φ — потенциал электрода, ψ_1 — потенциал на расстоянии ионного радиуса от поверхности электрода, а k и α — постоянные ($0 < \alpha < 1$). Поверхностная концентрация аниона связана с объемной концентрацией вдали от электрода $[A]$ соотношением:

$$[A]_s = \left(1 - \frac{i}{i_d} \right) [A] \exp \frac{n_A \psi_1 F}{RT}, \quad (2)$$

где i_d — предельный ток диффузии аниона. Из (1) и (2) следует, что

$$\frac{i}{1 - \frac{i}{i_d}} = k [A] \exp \frac{\alpha F}{RT} \left(-\varphi + \frac{n_A + \alpha}{\alpha} \psi_1 \right). \quad (3)$$

При отрицательном заряде поверхности электрода $\psi_1 < 0$; введение в раствор поливалентных катионов приводит к сдвигу ψ_1 в положительную сторону и, согласно уравнению (3), к увеличению скорости реакции. Как показали измерения М. А. Ворсиной и А. Н. Фрумкина ⁽³⁾ в сочетании с электрокапиллярными измерениями ⁽⁴⁾, в присутствии поливалентных катионов ψ_1 не только уменьшается по абсолютной величине, но делается положительным. Для объяснения этого явления „перезарядки“ проще всего принять, что поливалентные катионы и анионы частично образуют в двойном слое электростатически связанные ионные пары ⁽³⁾.

Другая особенность восстановления ионов была открыта Т. А. Крюковой ⁽⁵⁾. Оказалось, что на i — φ кривых восстановления иона $\text{S}_2\text{O}_8^{--}$ на ртутном капельном электроде при малой общей концентрации электролита наблюдается минимум. Позднее минимумы на поляризацион-

ных кривых электровосстановления аниона PtCl_4^- были описаны Лайтенином и Онштоттом (6)*.

Нами было исследовано электровосстановление анионов

$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, PtCl_6^{2-} , PtCl_4^- , IrCl_6^{3-} , RhCl_6^{3-} и MnO_4^-

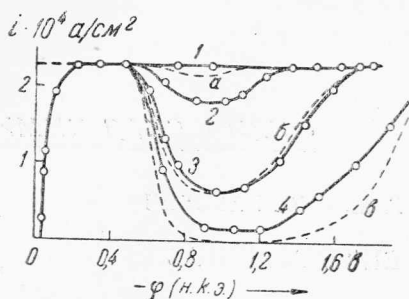


Рис. 1. 1—4 — зависимость плотности тока от потенциала при восстановлении $10^{-3} \text{ N K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ на амальгмированном вращающемся электроде в присутствии разных количеств Na_2SO_4 (1—1 N, 2—0,1 N, 3—0,01 N, 4—без добавок). а—в — кривые, рассчитанные по уравнению (3) для общей концентрации раствора: а — 0,1 N, б — 0,01 N, в — 0,001 N

вые зависимости плотности тока от потенциала, снятые на вращающемся медном амальгмированном катоде*** в растворе $10^{-3} \text{ N K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ с различным содержанием Na_2SO_4 . Предельный ток, который наблюдается при $-0,5 < \varphi < -0,2$ в и при $\varphi < -1,6$ в является нормальным предельным током диффузии; величина его при увеличении числа оборотов электрода от 0,2 до 10 об. в секунду возрастает приблизительно пропорционально корню квадратному из числа оборотов, между тем как плотность тока в области минимума, т. е. при $-0,9 \text{ в} > \varphi > -1,1 \text{ в}$, остается практически неизменной. Во всех случаях, когда при измерениях применялся капельный электрод, в настоящей работе приведена только часть кривой, не искаженная максимумами.

3. При переходе к потенциалам отрицательнее $-1,2 \text{ в}$ в большинстве случаев наблюдается второй подъем силы тока, если общая концентрация электролита не слишком мала. В случае растворов $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (рис. 2) удалось наблюдать только спад кривых без нового подъема.

4. Прибавление посторонних электролитов приводит к исчезновению эффекта спада тока, а при промежуточных концентрациях — к сужению интервала потенциалов, в котором наблюдается снижение силы тока по сравнению с нормальным током диффузии (рис. 1).

* Поляризационная кривая с минимумом, вероятно, аналогичной природы приведена без всякого обсуждения в аналитической работе Кольтоффа и Матсуды для случая восстановления комплексных роданидов никеля (7).

** Аномальное поведение иона $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ при восстановлении на платиновом катоде было впервые обнаружено Б. Н. Кабановым и Л. Я. Поляк.

*** Поверхность катода, а следовательно, и плотность тока, из-за неполного погружения катода в раствор в этих случаях не могла быть точно определена. Для удобства сравнения масштабы ординат на рисунке были исправлены так, чтобы привести к совпадению части кривых, отвечающие предельному току диффузии.

на ртутном катоде и при этом получены следующие основные результаты**.

1. Перечисленные анионы, за исключением MnO_4^- , при достаточно низкой общей концентрации электролита ($\leq 0,01 \text{ N}$) обнаруживают спад тока при потенциалах, лежащих отрицательнее точки нулевого заряда ртути ($-0,5$ в против нормального каломельного электрода).

2. Аномальная форма поляризационных кривых в этой области потенциалов не связана с применением капельного электрода и не имеет, следовательно, отношения к так называемым полярографическим максимумам. Это видно из рис. 1, на котором изображены кривые

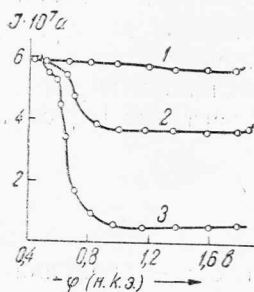


Рис. 2. Зависимость силы тока от потенциала при восстановлении $10^{-3} \text{ N K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ на ртутном капельном электроде в присутствии Na_2SO_4 : 1—0,01 N, 2—0,0012 N, 3 — без добавок

Эффективность добавки зависит от валентности катиона. Так, минимум на кривых $i-\varphi$ в случае $S_2O_8^{--}$ -аниона исчезает при концентрациях Na^+ около $1N$, $Ba^{++} 2 \cdot 10^{-3}N$, $La^{+++} 10^{-4}N$. Как видно из рис. 3, действие поливалентных катионов сказывается сильнее всего при не слишком больших катодных поляризациях. Концентрации электролитов, необходимые для подавления рассматриваемого эффекта, зависят от природы реакции: спад на поляризационной кривой $K_3Fe(CN)_6$ исчезает уже в присутствии $10^{-2}N Na_2SO_4$, в то время как минимумы на кривых $i-\varphi$ K_2PtCl_6 и K_2PtCl_4 (рис. 4) сохраняются и в $1N KCl$. Повышение валентности аниона фона влияет в обратном направлении по сравнению с валентностью катиона: в растворах Na_2SO_4 минимумы на кривых $i-\varphi$ наблюдаются при более высоких концентрациях по сравнению с растворами KCl и KBr .

5. Восстановление перечисленных выше анионов начинается при потенциалах более положительных, чем растворение ртути. Наклон и положение первого восходящего участка на поляризационной кривой (рис. 1) определяются поэтому не зависимостью скорости восстановления аниона от потенциала, а кинетикой растворения ртути.

Полученные результаты можно объяснить с помощью уравнения (3). Действительно, вблизи точки нулевого заряда величина ψ_1 при смещении φ в отрицательную сторону переходит от положительных значений к отрицательным, причем в разбавленных растворах изменение ψ_1 в этой области потенциалов достигает значительной величины. Так как ψ_1 входит в уравнение (3) с коэффициентом $\frac{n_A + \alpha}{\alpha}$, который может принять большие значения (например, при $n_A = 2$ и $\alpha = 0,25 \frac{n_A + \alpha}{\alpha} = 9$), то в определенном интервале потенциалов влияние изменения ψ_1 на величину i преобладает над влиянием изменения φ , что и приводит к спаду тока. При дальнейшем возрастании отрицательных значений φ изменение ψ_1 замедляется, и решающее значение приобретает снова непосредственное влияние сдвига потенциала, что приводит к новому подъему плотности тока.

На рис. 1 приведены пунктиром кривые, вычисленные по уравнению (3) со значениями $n_A = 2$, $\alpha = 0,32$ и $k[A] = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ а/см}^2$. Величины ψ_1 были вычислены для одно-одновалентного электролита по теории диффузного двойного слоя с поправкой на величину радиуса иона⁽⁸⁾. Как видно, уравнение (3) при подходящем выборе постоянных может правильно воспроизвести форму кривых $i-\varphi$ электровосстановления аниона. Однако уравнение (3) приводит в этом случае к слишком сильной зависимости эффекта понижения i от концентрации. В случае растворов $KCl + K_2S_2O_8$ расчет привел к почти полному совпадению опытных данных с вычисленными по уравнению (3).

Уравнение (3) хорошо объясняет влияние добавок поливалентных катионов на кривые $i-\varphi$: если учесть, что прибавление последних

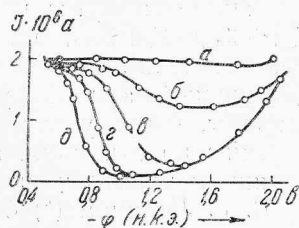


Рис. 3. Влияние добавок $La_2(SO_4)_3$ на кривые $I-\varphi$ раствора $10^{-3} NK_2S_2O_8$, измеренные на ртутном капальном электроде. Концентрации La^{+++} равны: $a-10^{-4}N$, $б-5 \cdot 10^{-5}N$, $в-2 \cdot 10^{-5}N$, $г-10^{-5}N$, $д-0$.

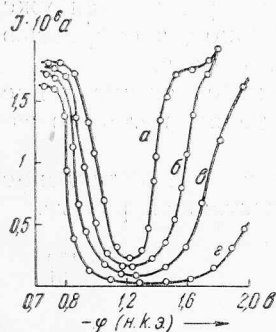


Рис. 4. Кривые $I-\varphi$ восстановления $10^{-3} NK_2PtCl_4$ в растворах с различным содержанием KCl . $a-1N$, $б-0,1N$, $в-0,01N$, $г-без KCl$.

приводит не только к изменению среднего значения ψ_1 , но обуславливает возможность появления у поверхности электрода ионных пар из этих катионов и восстанавливаемых анионов, то можно понять, что действие добавки катиона сказывается сильнее всего при не слишком сильных катодных поляризациях, так как образование ионных пар в двойном слое происходит преимущественно в этих условиях.

Узкие минимумы, наблюдающиеся в присутствии 1 *N* KCl в растворах K_2PtCl_6 и K_2PtCl_4 , не могут быть полностью объяснены на основе уравнения (3). Объяснение этих минимумов возможно при учете специфической адсорбируемости восстанавливаемых анионов, с одной стороны, и при учете изменения расположения центрального атома платины по отношению к атомам хлора в комплексном анионе под влиянием электрического поля двойного слоя, с другой.

В. Г. Левичем⁽⁹⁾ было показано, что при отрицательном заряде поверхности скорость проникновения анионов в двойной слой не может превышать некоторой определенной величины, убывающей с разбавлением раствора и увеличением отрицательной величины ψ_1 -потенциала. Если величина такого «предельного тока проникновения» меньше нормального предельного тока диффузии, то при потенциалах, соответствующих отрицательным зарядам поверхности, должен наблюдаться спад кривой. Теория эта, однако, не может объяснить без дополнительного предположения о туннельном переходе электрона на расстояния порядка толщины диффузного двойного слоя второй подъем на кривых $i - \varphi$ при переходе к еще более отрицательным φ , а также не может объяснить резкие индивидуальные различия в поведении отдельных анионов. Весьма вероятно, однако, что теория эта применима при более низких концентрациях электролита (порядка 10^{-4} *N*) и что сила измеряемого тока в этом случае определяется уже не скоростью восстановления адсорбированных анионов, а скоростью их прохождения через электрическое поле двойного слоя.

В дальнейшем предполагается исследовать электровосстановление анионов на электродах с различным положением точки нулевого заряда.

Выражаем благодарность акад. И. И. Черняеву за предоставление препаратов солей Pt, Ir и Rh, использованных в настоящей работе.

Поступило
24 VII 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. Heyrovsky, *Polarographie*, Wien, 1941; M. Tokuoka, *Collection*, 4, 444 (1932); M. Tokuoka and J. Ruzicka, *ibid.*, 6, 339 (1934); A. Rylich, *ibid.*, 7, 288 (1935). ² А. Н. Фрумкин, *Actualités scientifiques et industrielles*, Paris, 1936, 373; Л. М. Штифман, Диссертация, М., 1939. ³ М. А. Ворсина и А. Н. Фрумкин, *ЖФХ*, 17, 295 (1943). ⁴ Л. М. Штифман, *ДАН*, 63, 709 (1948). ⁵ Т. А. Крюкова, *ДАН*, 65, 517 (1949). ⁶ H. Laitinen and E. Onstott, *Journ. Am. Chem. Soc.*, 72, 4565 (1950). ⁷ J. M. Kolthoff and G. Matsuyama, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 17, 615 (1945). ⁸ В. С. Бароцкий, *ДАН*, 58, 1387 (1947). ⁹ В. Г. Левич, *ДАН*, 67, 309 (1949).