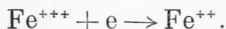


Х И М И Я

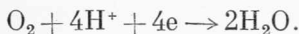
А. Н. ФРУМКИН

**РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ И НУЛЕВЫЕ ТОЧКИ
МЕТАЛЛОВ***

Суммарный механизм реакций электровосстановления заключается в присоединении одного или нескольких электронов к реагирующей частице, например:



Реакции эти часто сопровождаются также присоединением протонов за счет молекул воды или ионов водорода раствора, как в случае восстановления кислорода:



Так как при электровосстановлении происходит переход электронов из металла катода на частицы в растворе, то выигрыш энергии, связанный с реакцией, увеличивается при увеличении отрицательного скачка потенциала на границе металл/электролит, т. е. при сдвиге потенциала электрода в отрицательную сторону.

Во многих случаях увеличение выигрыша энергии сопровождается и ростом скорости реакции, и плотность тока, выражающая скорость реакции восстановления, увеличивается с ростом отрицательного потенциала до тех пор, пока не достигается величина предельного тока, определяемая условиями диффузии к поверхности электрода. Поляризационная кривая, выражающая зависимость плотности тока от потенциала, имеет поэтому обычно форму, подобную изображенной на рис. 3 сверху (кривая 1). Однако, как будет видно из дальнейшего, влияние электрического поля электрода на течение реакций электровосстановления отнюдь не сводится к этим простым соотношениям, хорошо известным из элементарной электрохимической кинетики.

В настоящем сообщении я остановлюсь на этом вопросе более подробно. Для этого сперва рассмотрим, как построено электрическое поле на границе металл/раствор. В первую очередь, оставляя в стороне осложнения, которые вносятся в строение электрического поля адсорбцией атомов и молекул, образованием окисных слоев и т. д., необходимо различать два случая: 1) металл заряжен положительно и притягивает из

* Доклад, сделанный на заседании ОХН АН СССР 24. IV. 1952 г.

раствора анионы (рис. 1 а); 2) металл заряжен отрицательно и притягивает катионы (рис. 1 б).

Очевидно, что при сдвиге потенциала электрода в отрицательную сторону, который в той или другой степени необходим для проведения реакции электровосстановления, происходит переход от случая «а» к случаю «б». При некотором промежуточном значении потенциала поверхность металла не несет никакого заряда. Мы будем называть этот потенциал потенциалом нулевого заряда или просто «нулевой точкой» металла. Понятие о нулевой точке, как о величине, характеризующей металл электрода, было предложено мной в 1928 году [1].

Немецкая электрохимическая школа, следуя Нернсту, предполагала, что «нулевые точки» всех металлов лежат при одном и том же значении

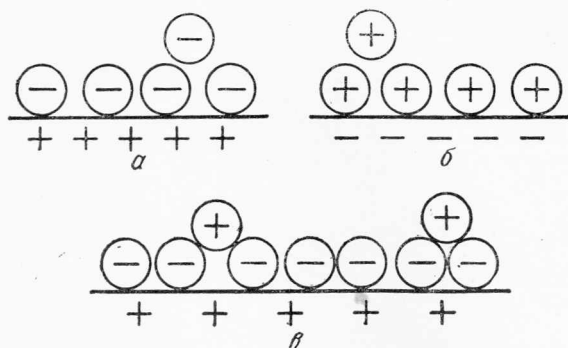


Рис. 1. Схемы строения двойного слоя: а—положительный заряд поверхности, б—отрицательный заряд поверхности, в—положительный заряд поверхности при наличии специфической адсорбции анионов

потенциала, соответствующем так называемому «абсолютному нулю потенциала»; этому «абсолютному нулю» различными авторами приписывались, впрочем, весьма различные значения. В настоящее время существует большое количество методов определения нулевых точек, разработанных в основном советскими учеными.

Таблица 1

Название металлов	Потенциалы нулевого заряда по н. в. э. (в вольтах)
Кадмий	-0,9
Таллий	-0,8
Свинец	-0,69
Цинк	~-0,63
Галлий	-0,6
Ртуть	-0,20
Уголь активированный	0,0; +0,2
Серебро	0,05
Платина Pt(H ₂)	0,11
Теллур	0,61
Платина окисленная Pt(O ₂)	~1,0

В табл. 1 дана сводка экспериментально найденных значений потенциалов нулевого заряда, отнесенных к нормальному водородному электроду (в таблице обозначен как н. в. э.).

Из табл. 1 видно, что потенциалы нулевых точек изменяются в широких пределах: от $+1,0$ для окисленной платины до $-0,9$ для кадмия. В настоящем сообщении нет надобности подробнее останавливаться на методах определения положения нулевых точек и на теории этого вопроса, так как вопросы эти были недавно освещены в обзоре Б. В. Эршлера [2]. Укажу только, что причина несовпадения нулевых точек для различных электродов заключается в существовании на границе между двумя металлами и между металлом и раствором скачков потенциала, не связанных с тем двойным электрическим слоем из свободных зарядов поверхности и ионов раствора, о котором я говорил выше, и не исчезающих поэтому в нулевой точке. Эти скачки потенциала (благодаря которым возникают и контактные потенциалы между металлами в вакууме) не учитывались в классической электрохимии, что приводило к указанному выше ошибочному выводу.

В настоящем сообщении будет рассмотрен вопрос о связи между строением двойного слоя на границе металл/электролит, а, следовательно, и положением нулевой точки, с одной стороны, и поведением электрода при реакциях электровосстановления—с другой. Замечу, однако, что с точки зрения некоторых представлений о механизме реакций электровосстановления такой связи могло бы и не быть. В электрохимической литературе долгое время господствовало мнение, согласно которому универсальным носителем восстановительной активности катода является некоторая активная форма водорода (водород в момент выделения или «in statu nascendi»), химически восстанавливающий реагирующие частицы. Особенно четкое выражение эта точка зрения нашла в известном курсе Ферстера, в котором даже восстановление Fe^{+++} в Fe^{++} объяснялось не прямым присоединением электрона, а химической реакцией с промежуточно образующимся атомом водорода [3]:



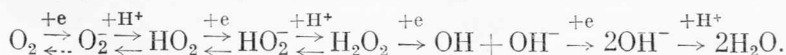
Близкую точку зрения защищает и в настоящее время Н. И. Кобозев [4], объясняющий реакции электровосстановления действием тех или других активных форм водорода, выделяющихся на катоде.

На кафедре электрохимии МГУ была подробно изучена кинетика нескольких реакций электровосстановления на ртутном катоде в зависимости от состава и концентрации раствора и потенциала электрода.

В. С. Багоцким, Д. Л. Мотовым и И. Е. Яблоковой были исследованы реакции восстановления кислорода и перекиси водорода [5], Г. М. Флорианович—щавелевой кислоты [6].

Перечисленные работы* приводят к следующему основному выводу. Первичным актом перечисленных реакций, который во многих случаях определяет их скорость, является присоединение электрона к реагирующей частице. Иначе говоря, восстановителем является отдающий электрон металл, а не атом или другая активная форма водорода в адсорбированном или свободном состоянии. Ионы водорода влияют на электродный процесс постольку, поскольку они участвуют в кислотно-щелочных равновесиях в растворе.

В качестве иллюстрации я приведу схему восстановления кислорода в воду на ртутном электроде, обоснованную В. С. Багоцким:



* Часть этих работ была доложена на 3-м совещании по электрохимии, а часть—опубликована.

Как видно, первичным актом восстановления кислорода является присоединение электрона с образованием радикал-иона O_2^- , который затем уже присоединяет ион водорода, переходя в молекулу HO_2 , легко восстанавливающуюся до H_2O_2 . Восстановление H_2O_2 также начинается с присоединения одного электрона: при этом происходит разрыв связи между кислородами с образованием легко восстанавливающегося радикала гидроксила и иона гидроксила. И в этом случае присоединение иона

водорода происходит лишь в последующей стадии перехода иона гидроксила в воду*.

К выводу, что реакции восстановления могут идти через простой переход электрона от металла катода к восстанавливающейся частице, пришли и другие авторы у нас и за рубежом, как, например, Н. А. Изгарышев [7], М. В. Нейман [8], Штакельберг [9], Лайтинен [10]. Я полагаю, что этот вывод имеет общее значение для катодов с высоким перенапряжением слабо адсорбирующих водород, как ртуть, свинец, кадмий, цинк. На катодах, хорошо адсорбирующих водород, как платина или никель, бесспорно возможен и другой механизм реакций электровосстановления с участием адсорбированного атомарного водорода [22].

В настоящей статье я ограничусь рассмотрением реакций, протекающих на катодах, слабо адсорбирующих водород (ртуть, свинец и др.).

Приписывая основное значение в реакции электровосстановления электрохимической стадии присоединения электрона**, естественно искать связь между кинетикой реакции и распределением зарядов вблизи поверхности электрода.

Явления, в которых сказывается влияние поля двойного слоя (а следовательно, и положения потенциала электрода относительно точки нулевого заряда) на течение электрохимических реакций, можно разбить на две группы.

Во-первых, знак и величина заряда поверхности электрода определяют его адсорбционные свойства. Положительно заряженный электрод адсорбирует анионы, отрицательно заряженный — катионы. При слабых

* В этой схеме наличие двух стрелок $\rightleftharpoons$ обозначает обратимость данной стадии: переход от O_2 к O_2^- необратим в кислых растворах и обратим в щелочных.

** Реакции эти во многих случаях являются необратимыми, т. е. требуют заметной энергии активации. Иначе говоря, необходимо затратить определенную энергию, чтобы перевести восстанавливающуюся молекулу в такое состояние, в котором присоединение электрона делается возможным. В случае восстановления иона водорода этот активационный процесс заключается в ослаблении связи между протоном и молекулой воды.

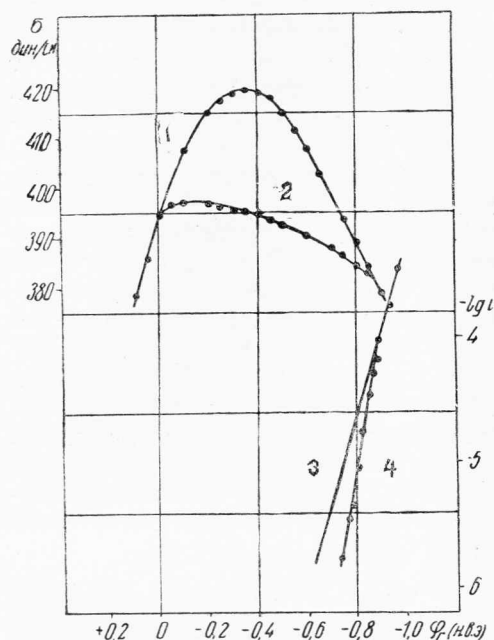


Рис. 2. Кривые $\sigma - \varphi_r$: 1— $2n \cdot HCl$; 2— $2n \cdot HCl + 0,01 M n-C_6H_{13}OH$. Кривые $lg i - \varphi_r$: 3— $2n \cdot HCl$; 4— $2n \cdot HCl + 0,01 M n-C_6H_{13}OH$. Потенциал φ_r измерен относительно обратимого водородного в том же растворе

зарядах, т. е. при потенциалах, не слишком удаленных от нулевой точки, на поверхности электрода возможно образование адсорбционных слоев органических молекул, как это видно, например, на рис. 2 (из диссертации Н. В. Николаевой [11]), на котором область существования адсорбционного слоя гексилового спирта на границе ртуть/раствор обнаруживается по снижению пограничного натяжения σ .

Адсорбция органических молекул и ионов во многих случаях вызывает сильное торможение электродных реакций. При достижении потенциала десорбции, при котором адсорбированный слой исчезает с поверхности электрода, это торможение снимается.

На рис. 2 показана зависимость логарифма скорости выделения водорода, измеряемой плотностью тока i , от потенциала электрода φ , в отсутствие и в присутствии адсорбированного слоя, и показано, что по достижении потенциала десорбции замедление реакции (повышение перенапряжения) снимается.

Торможение реакции на поверхности металлов широко используется на практике, например, при применении ингибиторов. Очевидно, что для выбора ингибитора существенное значение имеет соотношение между потенциалом металла в тех условиях, в которых ингибитор должен применяться, и положением нулевой точки, так как от этого зависит возможность адсорбции частиц ингибитора на поверхности электрода, а следовательно,

и проявления его действия. В качестве примера можно указать, что в растворах, содержащих ионы соответствующего металла, свинец заряжен положительно, а цинк — отрицательно, и, следовательно, вещества, которые могли бы адсорбироваться на их поверхности, должны быть различны по своей природе.

Роль положения нулевой точки проявляется и в более сложных случаях одновременного действия двух поверхностно-активных веществ. Как я уже сказал, адсорбция органических молекул вызывает торможение электродных процессов; адсорбция неорганических анионов, как, например, ионов хлора, брома или иода, обычно ускоряет процесс вос-

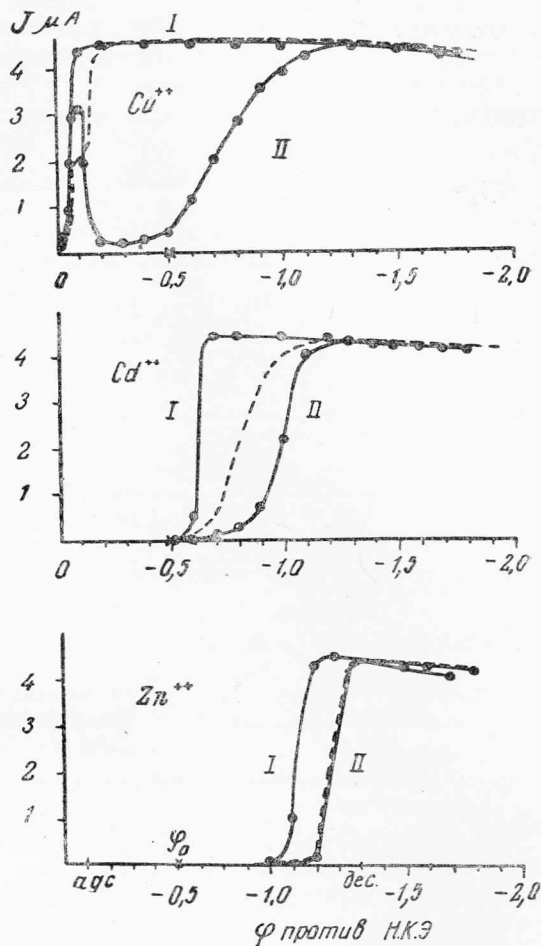


Рис. 3. Поляризационные кривые электровосстановления катионов Cu^{++} , Cd^{++} и Zn^{++} . I—электролит 1н. Na_2SO_4 ; II—1н. Na_2SO_4 , насыщенный н- $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$; пунктирные кривые—1н. KCl , насыщенный н- $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$. φ_0 —нулевая точка ртути.

становления катионов и может снять эффект действия адсорбированных молекул. Это показано на рис. 3 (по А. П. Мартиросяну [12]), на котором приведены поляризационные кривые восстановления иона меди в растворе сернокислого натрия, в растворе сернокислого натрия, насыщенном амиловым спиртом (эффект торможения в значительной части области адсорбции), и в растворе сернокислого натрия в присутствии как амилового спирта, так и ионов хлора (снятие эффекта торможения). Для того чтобы ускоряющее действие анионов могло проявиться, необходимо, однако, чтобы они адсорбировались на поверхности электрода.

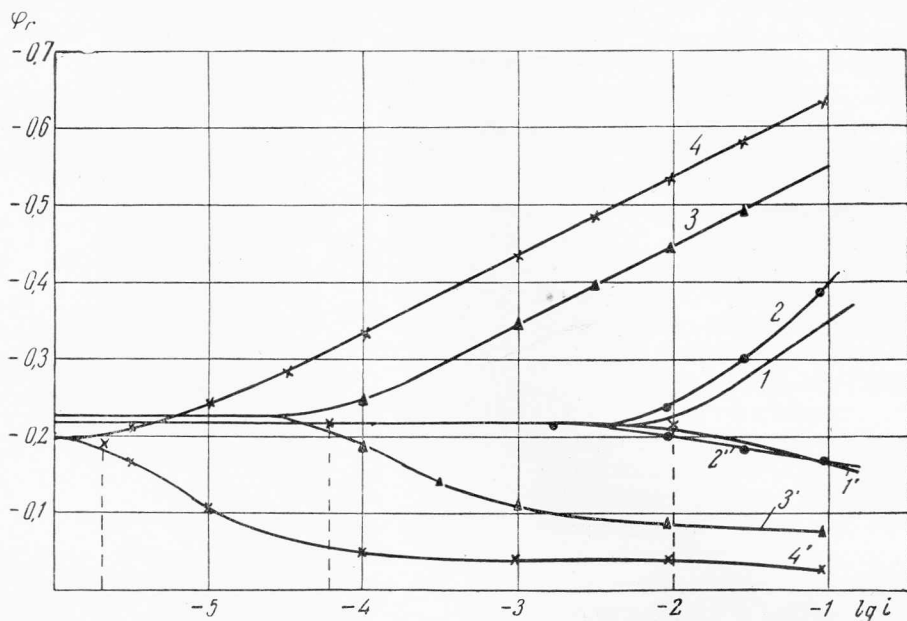


Рис. 4. Поляризационные кривые выделения водорода (1—4) и анодного растворения железа (1'—4') в 6н $\cdot$ H_2SO_4 в присутствии добавок 1—1' 6н $\cdot$ H_2SO_4 ; 2—2' 6н $\cdot$ $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,001 \text{ м } [\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]_2\text{SO}_4$; 3—3' 6н $\cdot$ $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,002 \text{ н } \cdot \text{KI}$; 4—4' 6н $\cdot$ $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,001 \text{ мол. } [\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]_2\text{SO}_4 + 0,002 \text{ н } \cdot \text{KI}$. Потенциалы φ_r отнесены к обратимому водородному потенциалу в том же растворе. Пунктирные прямые обозначают логарифмы токов саморастворения железа

На том же рисунке даны аналогичные поляризационные кривые для электровосстановления катионов кадмия и цинка. При переходе от меди к кадмию и цинку потенциал восстановления сдвигается в сторону отрицательных зарядов поверхности, адсорбция анионов затрудняется и эффект их действия исчезает.

Особенно сильное тормозящее действие на многие электродные процессы оказывает адсорбция больших органических катионов типа тетрабутиламмония. Адсорбция эта, однако, невозможна, если поверхность металла заряжена положительно, как это имеет место, например, при растворении железа в серной кислоте. В этом случае добавка тетрабутиламмония практически не вызывает ни повышения водородного перенапряжения, ни замедления анодного растворения железа, как это следует из опытов З. А. Иофа [13] (рис. 4).

Катодные и анодные поляризационные кривые при растворении железа в серной кислоте почти не изменяются от добавки тетрабутиламмония; как показали соответствующие измерения, не меняется при этом

и емкость железного электрода, что указывает на отсутствие адсорбции органического катиона. Положение это может быть, однако, изменено, если мы введем в раствор адсорбирующий анион, например, ион брома или иода. При этом строение двойного слоя изменяется и соответствует уже не схеме рис. 1а, а схеме 1в.

Благодаря адсорбции аниона электрод как бы перезаряжается и приобретает способность адсорбировать катионы. В соответствии с этим в растворах, содержащих ионы иода, адсорбция тетрабутиламмония делается возможной и приводит к торможению электродных реакций, снижению скорости саморастворения и снижению емкости электрода, как это видно из рис. 4 и табл. 2, на которых сопоставлены поляризационные кривые и скорости саморастворения железа в растворах, содержащих ионы иода при одновременном присутствии органического катиона и в отсутствие такового.

Т а б л и ц а 2

		Скорость саморастворения железа (в $\frac{г}{см^2 \cdot час}$)
1	6 н. H_2SO_4	$1,15 \cdot 10^{-2}$
2	6 н. $H_2SO_4 + 0,001 \text{ M/л } N(C_4H_9)_4^+$	$0,85 \cdot 10^{-2}$
3	6 н. $H_2SO_4 + 0,001 \text{ н. } J^-$	$6,8 \cdot 10^{-5}$
4	6 н. $H_2SO_4 + 0,001 \text{ M/л } N(C_4H_9)_4^+ + 0,001 \text{ н. } J^-$	$2 \cdot 10^{-6}$

Эти результаты объясняют известное из практики использования ингибиторов усиление ингибиторного действия в присутствии галоидных ионов.

Значение зависимости адсорбционных свойств электрода от заряда поверхности для протекания электрохимических процессов подчеркивалось Л. И. Антроповым [14]. Аналогичные представления были также широко использованы в исследованиях М. А. Лошкарева и сотрудников [15] по электроосаждению металлов.

Перейдем теперь ко второй группе явлений, в которых влияние заряда поверхности, а следовательно, и положение нулевой точки сказываются уже не на изменении условий адсорбции поверхностно-активных ионов и молекул, а непосредственно на условиях протекания электрохимической реакции.

Следует отметить, что в работах Л. И. Антропова [22] с несколько иных позиций уже рассматривался вопрос о влиянии положения нулевой точки на механизм реакций электровосстановления органических соединений.

Если предполагать, как это было указано выше, что скорость реакции определяется самым элементарным электрохимическим актом, то при рассмотрении действия электрического поля вблизи поверхности электрода необходимо учитывать два фактора: изменение концентрации реагирующих частиц и изменение энергии активации процесса разряда. При простейших допущениях это приводит к следующему математическому выражению для плотности тока [16]:

$$i = K \exp \left[-\alpha \varphi + (\alpha - n) \varphi_1 \right] \frac{F}{RT}, \quad (1)$$

где φ —разность потенциалов между электродом и раствором, ψ_1 —потенциал на расстоянии радиуса реагирующей частицы от поверхности электрода, n —валентность реагирующей частицы, α —постоянная, лежащая между нулем и единицей, и K —некоторый фактор пропорциональности.

В уравнении не учитывается изменение концентрации реагирующего вещества, связанное с прохождением тока. Если предположить для простоты отсутствие специфической адсорбции ионов, то величина ψ_1 имеет тот же знак, что и знак заряда поверхности электрода. Она положительна при положительном заряде, т. е. при способе начертания, принятом на приведенных графиках, слева от точки нулевого заряда, и отрицательна справа от нее.

Величина ψ_1 входит в показатель с коэффициентом $(\alpha - n)$; отсюда сразу следует, что действие заряда поверхности гораздо значительнее в случае электровосстановления анионов, чем в случае электровосстановления катионов, так как в первом случае n отрицательно, и, следовательно, коэффициент $(\alpha - n)$ всегда больше единицы, а во втором—может быть и дробью. Различие это связано с тем, что при электровосстановлении анионов действие ψ_1 -потенциала на активационный и концентрационный члены складывается, в то время как в случае восстановления катионов эффекты эти направлены в противоположные стороны и ослабляют друг друга.

Из приведенного уравнения видно, что переход заряда поверхности, а, следовательно, и ψ_1 -потенциала к отрицательным значениям должен привести к снижению скорости реакции восстановления анионов, в то время как без учета ψ_1 -потенциала мы могли бы ожидать лишь увеличения скорости, о чем уже было сказано в начале статьи. Несколько упрощая вопрос, можно совершенно элементарно объяснить действие отрицательного заряда поверхности на реакцию восстановления анионов: отрицательные заряды поверхности электрода отталкивают анионы, и понижение их концентрации вблизи границы раздела приводит к уменьшению скорости реакции.

Зависимость кинетики электродных процессов от ψ_1 -потенциала была изучена впервые в ряде наших работ на примере электровосстановления катиона, а именно—иона водорода. Хотя, как я уже указал, в этом случае эти эффекты относительно меньше, чем при восстановлении анионов, все же они играют чрезвычайно существенную роль, и учет их совершенно необходим для объяснения кинетики разряда иона водорода.

В настоящем сообщении я, однако, не буду подробнее останавливаться на этой реакции, поскольку последняя уже неоднократно нами рассматривалась [17]; укажу только, что при изучении выделения водорода на катодах из кадмия, свинца и таллия Я. М. Колотыркиным в последнее время были получены результаты, четко показывающие значенные положения нулевой точки для течения электрохимического процесса [18]*.

* При этом, однако, наблюдается существенное различие по сравнению со случаем восстановления анионов. В то время как при восстановлении анионов в первом приближении можно пренебречь влиянием специфической адсорбции анионов добавленного индифферентного электролита, например KCl, т. е. принять для положительной заряженной поверхности схему рис. 1а, при разряде иона водорода аналогичное допущение приводит к неверному результату. А именно—при потенциалах положительнее точки нулевого заряда, действие ψ_1 -потенциала на скорость реакции разряда иона водорода согласно Я. М. Колотыркину проявляется не в замедлении процесса, как это, согласно уравнению (1), должно было бы иметь место при восстановлении катиона H_3O^+ (т. е. при $n = 1$), а в ускорении его. Такой эффект возможен только в том

Как я уже пояснил, в случае электровосстановления анионов влияние заряда поверхности на концентрацию реагирующих частиц может привести к искажению нормальной зависимости силы тока от потенциала. В то время как сдвиг потенциала в отрицательную сторону обычно приводит к ускорению реакции электровосстановления, отталкивание анионов поверхностью электрода может вызвать обратный эффект и привести к уменьшению скорости реакции при появлении отрицательных зарядов, т. е. при прохождении потенциала через нулевую точку электрода.

Более детальный анализ приводит нас к выводу, что эти явления должны особенно проявляться в разбавленных растворах, так как при

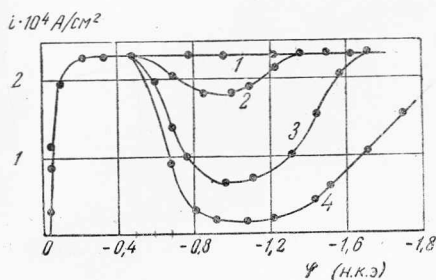


Рис. 5. Зависимость плотности тока от потенциала при восстановлении 10^{-3} н· $K_2S_2O_8$ на амальгированном вращающемся электроде в присутствии Na_2SO_4 : 1—н· Na_2SO_4 ; 2—0,1 н· Na_2SO_4 ; 3—0,01 н· Na_2SO_4 ; 4—без добавки Na_2SO_4

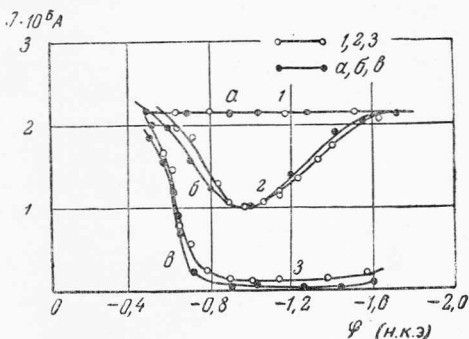


Рис. 6. Зависимость силы тока от потенциала при восстановлении 10^{-3} н· $K_2S_2O_8$ на капельном ртутном электроде в присутствии KCl .

—○— экспериментальные кривые
—●— теоретически вычисленные кривые

1, а—0,1 н· KCl ; 2, б—0,01 н· KCl ;
3, в—0,001 н· KCl

более высоких концентрациях поле, создаваемое зарядами поверхности, экранируется ионами обратного знака. Действительно, исследуя восстановление аниона персульфата $S_2O_8^{--}$ в разбавленных растворах, Т. А. Крюкова смогла обнаружить аномальный ход поляризационных кривых [19], [20].

Позже эти явления были исследованы Г. М. Флорианович [16], из диссертации которой заимствованы рис. 5 и 6.

На рис. 5 сверху изображена кривая восстановления иона персульфата, протекающего по уравнению $S_2O_8^{--} + 2e \rightarrow 2SO_4^{--}$, снятая на вращающемся

случае, если строение двойного слоя соответствует схеме рис. 1 в. Выяснение причин этого различия требует дальнейшего исследования. Однако несомненно, что здесь играют существенную роль два обстоятельства. Во-первых, притяжение между специфически адсорбированным анионом и катионом должно сказываться на кинетике реакции сильнее, чем отталкивание между двумя анионами. Количественный учет этого обстоятельства, с которым мы встречаемся и при рассмотрении закономерностей протекания ионных реакций в объеме растворов, требует, однако, использования более точной картины распределения потенциала в двойном слое, чем картина, лежащая в основе уравнения (1). Во-вторых, наличие специфической адсорбируемости реагирующего аниона должно уменьшить влияние адсорбируемости других анионов на течение реакции. В случае восстановления катиона такой эффект отсутствует. Наконец, необходимо также учесть различие в эффективных размерах в адсорбированном состоянии слабо гидратированных анионов типа Cl' или Br' и восстанавливающегося аниона, которое может ослабить их взаимное отталкивание в двойном слое.

пемся амальгированном электроде в присутствии большого избытка Na_2SO_4 ; кривая эта имеет совершенно нормальный вид. Скорость реакции возрастает в определенном интервале потенциалов, пока не делается настолько большой, что процесс лимитируется уже диффузией, и мы наблюдаем обычную площадку диффузионного тока, величина которой не зависит от потенциала. Однако, если проводить тот же опыт без большого избытка серноокислого натрия (рис. 5, кривые 2, 3 и 4), то при прохождении потенциала через точку нулевого заряда скорость реакции резко падает, достигает некоторого малого значения и начинает вновь возрастать лишь при очень отрицательных потенциалах. В случае восстановления иона персульфата эти аномальные поляризационные кривые необычайной формы могут быть и количественно истолкованы с точки зрения изложенной выше теории, как это видно из рис. 6, на котором сопоставлены опытные кривые для различных концентраций добавляемого индифферентного электролита KCl с кривыми, вычисленными по нашему уравнению. Величины ϕ_1 находились из теории двойного слоя.

Г. М. Флорианович [46] и некоторыми иностранными исследователями [21] было показано, что аномальные кривые наблюдаются и при восстановлении ряда других анионов, как $[\text{Fe}(\text{CN}_6)]^{--}$, PtCl_4^{--} , PtCl_6^{--} , RhCl_6^{--} , JrCl_6^{--} .

Нужно оговориться, однако, что в некоторых случаях условия протекания реакций восстановления анионов являются более сложными, чем для иона персульфата.

Как видно из рис. 5 и 6, снижение тока в разбавленных растворах действительно наступает (в согласии с теорией) вблизи нулевой точки ртути, которая лежит при $-0,5$ вольта относительно нормального каломельного электрода. Если изложенные теоретические представления правильны, то в случае электродов из других металлов спад должен наблюдаться при других значениях потенциала в соответствии с изменением нулевой точки.

В последнее время Н. В. Николаевой и Н. С. Шапиро удалось проверить этот вывод, пользуясь свинцовым и кадмиевым электродами.

На рис. 7 изображены кривые восстановления персульфата в присутствии серноокислого натрия в разных концентрациях, снятые на вращающемся кадмиевом электроде. В разбавленных растворах эти кривые действительно обнаруживают спад в нулевой точке кадмия, смещенной на $0,7$ вольта относительно нулевой точки ртути.

Аналогичные соотношения наблюдаются и со свинцовым электродом. Такой аномальный ход поляризационных кривых на твердых электродах, предсказанный теорией и подтвержденный на опыте, никогда не наблюдался ранее при процессах восстановления и не описан в электрохимической литературе. Таким образом, изложенная теория привела к обнаружению качественно новых явлений.

Заслуживающие внимания результаты были получены при исследовании явлений электровосстановления некоторых комплексных соединений платины.

Н. В. Николаева и Н. Преснякова изучали восстановление соединения $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4$, предоставленного нам акад. И. И. Черняевым. Растворы этой соли без добавок дают на капельном ртутном электроде аномальную поляризационную кривую, подобную кривой 5 рис. 8.

При положительных зарядах поверхности наблюдается слабый ток, начинающий еще более уменьшаться при прохождении через точку нулевого заряда и возрастающий только при очень отрицательных потенциалах. При добавлении в раствор постороннего электролита, например,

хлористого калия, происходит резкое возрастание тока (кривая 2); однако возрастание это наблюдается не только при отрицательных зарядах поверхности, когда его нужно было бы ожидать согласно теории, но также и при положительном и нулевом заряде, что на первый взгляд казалось необъяснимым. Более детальное исследование этих явлений обнаружило, однако, что мы имеем здесь дело с наложением второго эффекта на действие двойного слоя. А именно—добавление электролита вызывает в этом случае не только изменение структуры двойного слоя, но и изменение химической природы реагирующей частицы.

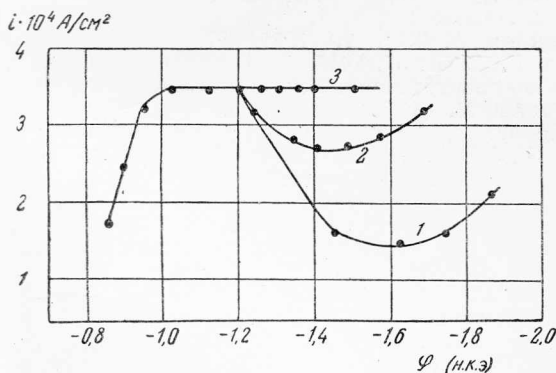
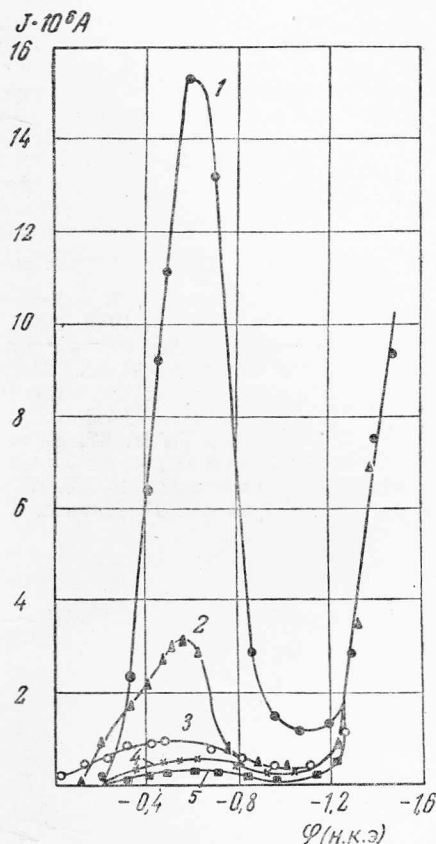


Рис. 7. Восстановление $10^{-3} \text{ н} \cdot \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ на вращающемся кадмиевом электроде в присутствии Na_2SO_4 . 1— $0,001 \text{ н} \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$; 2— $0,01 \text{ н} \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$; 3— $0,1 \text{ н} \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$

Рис. 8. Восстановление $10^{-3} \text{ н} \cdot \text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4$ в 1 н · растворах: 1— KBr ; 2— KCl ; 3— Na_2SO_4 ; 4— KNO_3 ; 5— NaNO_2



Взаимодействие анионов $\text{Pt}(\text{NO}_2)_4^{--}$ с ионами хлора приводит к внутрикомплексному замещению, например, к образованию ионов $\text{Pt}(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2^{--}$, которые легче восстанавливаются, чем исходные ионы. В соответствии с вышесказанным в этом случае эффект увеличения силы тока зависит от времени, протекающего после изготовления раствора, и от природы добавленного аниона, увеличиваясь в последовательности $\text{NO}_2^- < \text{SO}_4^{--} < \text{Cl}^- < \text{Br}^-$. При еще более длительном хранении раствора $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4$, содержащего ионы Cl^- , наблюдается снижение силы тока, что связано, повидимому, с дальнейшим замещением ионов NO_2^- на Cl^- . Можно ожидать, что продолжение исследований в этом направлении будет способствовать развитию физико-химии комплексных соединений.

Поступила в редакцию
7. 6. 1952 г.

Кафедра
электрохимии

ЛИТЕРАТУРА

1. Фрумкин А. Электрические и электрохимические свойства металлов; НХТИ, 1928, 131; Фрумкин А., Городецкая А., Z. physikal. Chem., 136, 1928, 215, 451; ЖФХ, 5, 1934, 240.
2. Эршлер Б. Успехи химии, 21, 1952, 237.
3. Foerster. F. Electrochemie wässriger Lösungen, изд. 3-е, 1922, 570.
4. Кобозев Н., Монбланова В., Кириллова С. ЖФХ, 20, 1946, 653; Кобозев Н., Монбланова В. ЖФХ, 22, 1948, 1511; Кобозев Н., ЖФХ, 26, 1952, 112.
5. Багоцкий В., Мотов Д. ДАН, 71, 1949, 501; Багоцкий В. Рефераты докладов на совещании по электрохимии, изд. АН СССР, 1950; Яблокова И. Диссертация, МГУ им. Ломоносова, 1951.
6. Флорианович Г., Фрумкин А. ДАН, 79, 1951, 997.
7. Изгарышев Н., Арямова И. ДАН, 57, 1947, 45; Изгарышев Н., Рефераты докладов на совещании по электрохимии, изд. АН СССР, 1950.
8. Майрановский С., Нейман М. ДАН 79, 1951, 85.
9. Stackelberg M., Stracke W. Z. Elektrochem, 53, 1949, 118, 2365.
10. Laitinen H., Wawzonek S., J. Am. Chem. Soc., 64, 1942, 1765, 2363.
11. Николаева Н. Диссертация, МГУ им. Ломоносова, 1949.
12. Мартиросян А. Диссертация, Институт физической химии АН СССР, 1952.
13. Иофа З., Ляховацкая Э., Шарифов К. ДАН, 84, 1952, 543.
14. Антропов Л. Рефераты докладов на совещании по электрохимии, изд. АН СССР, 1950.
15. Лошкарев М., Крюкова А. ДАН, 62, 1948, 97; 72, 1950, 919; ЖФХ, 22, 1948, 805; 23, 1949, 209, 1457; Лошкарев М. ДАН, 72, 1950, 729.
16. Фрумкин А., Флорианович Г. ДАН, 80, 1951, 907.
17. Фрумкин А. ЖФХ, 24, 1950, 244.
18. Колотыркин Я., Медведева Л. ЖФХ, 25, 1951, 1355.
19. Крюкова Т. ДАН, 65, 1949, 517.
20. Левич В. ДАН, 67, 1949, 309.
21. Laitinen H., Onstott E. J. Am. Chem. Soc., 72, 1950, 456.
22. Антропов Л. ЖФХ, 25, 1951, 1494; Труды Ереванского политехнического Института им. К. Маркса, 1946, 97.