

ВЛИЯНИЕ АДСОРБЦИИ АНИОНОВ НА ВОССТАНОВЛЕНИЕ ИОНА $S_2O_8^{--}$ НА КАПЕЛЬНОМ КАТОДЕ

Т. В. Калми и А. Н. Фрумкин

Как показала впервые Т. А. Крюкова [1], при электровосстановлении аниона, если общая концентрация электролитов в растворе мала, наблюдается аномальная зависимость плотности тока от потенциала электрода. При возрастании отрицательных значений потенциала плотность тока, как обычно, сначала возрастает, достигает величины, соответствующей предельному току диффузии, но при переходе от положительных значений заряда электрода к отрицательным начинает падать и вновь растет лишь при сильно отрицательных потенциалах. Вследствие этого на поляризационной кривой в области отрицательных значений заряда электрода наблюдается минимум. Минимум этот в случае аниона $S_2O_8^{--}$ исчезает при повышении общей концентрации электролитов в растворе и, особенно, при введении в раствор поливалентных катионов.

Аналогичные минимумы наблюдали позже Лайтинен и Онштотт [2] при электровосстановлении аниона $PtCl_4^{--}$.

Г. М. Флорианович [3] было исследовано электровосстановление ряда анионов на капельном ртутном и на вращающемся амальгамированном электродах и обнаружен аномальный ход поляризационных кривых в случае восстановления ионов $S_2O_8^{--}$, $Fe(CN)_6^{--}$, $PtCl_6^{--}$, $PtCl_4^{--}$, $IrCl_6^{--}$, $RhCl_6^{--}$. Спад тока при переходе через нулевую точку заряда электрода наблюдался также в случае восстановления анионов $S_2O_8^{--}$ и $Fe(CN)_6^{--}$ на Cd-электроде, $S_2O_8^{--}$ на Pb-электроде [4], пиррофосфатных комплексов меди на Cu-электроде [5], аниона $Pt(NO_2)_4^{--}$ на Hg-электроде [6] и CdI_4^{--} в ацетонитрильном растворе на Hg-электроде [7].

Явление это, имеющее, повидимому, общее значение при восстановлении двух- и трехвалентных анионов*, может быть объяснено, если учесть, что отрицательный заряд поверхности электрода создает препятствие для реакции, в которой участвует анион, несущий также отрицательный заряд. Действие отрицательного заряда поверхности, как это показал В. Г. Левич [8], может быть истолковано на основе представления о замедленном установлении равновесия между ионами в объеме раствора и ионами, находящимися у поверхности электрода. В том случае когда ион, приближающийся к поверхности электрода, должен преодолеть отталкивание со стороны зарядов поверхности, скорость перехода ионов из объема раствора к поверхности электрода не может превышать некоторой конечной величины, зависящей от значения ψ_1 -потенциала. Величина эта является, таким образом, верхним пределом для плотности тока, проходящего через электрод, и при переходе ψ_1 -потенциала к более отрицательным значениям плотность тока должна падать. Теория эта, однако, не в состоянии объяснить вторичный подъем плотности тока при еще более отрицательных потенциалах электрода, если только не предположить, что в этом случае реакция протекает за счет туннельного перехода электронов из электрода на восстанавливающийся ион на расстояниях порядка толщины диффузного двойного слоя. Наблюдаемые в случае восстановления иона $S_2O_8^{--}$ поляризационные кривые

* Согласно Кононик, спад тока в области сильно отрицательных потенциалов наблюдается и при восстановлении одновалентного аниона ClO_2^- [30].

можно истолковать без такого дополнительного допущения, если предположить, что в ходе процесса электролиза сохраняется равновесие между ионами в объеме раствора и ионами у поверхности электрода, но что разряд последних является медленной реакцией, к которой применимы уравнения теории замедленного разряда в их обычном виде.

Для силы тока i в этом случае получается выражение:

$$\frac{i}{1 - (i/i_d)} = K [A] \exp \frac{\alpha F}{RT} \left(-\varphi + \frac{\alpha - n}{\alpha} \psi_1 \right), \quad (1)$$

где i_d — предельный ток диффузии, A — концентрация реагирующего вещества вдали от электрода, n — заряд реагирующей частицы (в случае анионов n нужно считать отрицательным), φ — разность потенциалов между электродом и раствором, ψ_1 — потенциал на расстоянии радиуса реагирующей частицы от поверхности электрода, k и α — постоянные, причем $0 < \alpha < 1$ [3, 9]. В случае анионов α и n имеют противоположные знаки, вследствие чего коэффициент перед ψ_1 превышает единицу, в особенности, если $n = -2$ или $n = -3$. В то время как, согласно уравнению (1), возрастание отрицательных значений φ приводит к увеличению i , аналогичное изменение ψ_1 действует в обратном направлении. В разбавленных растворах вблизи точки нулевого заряда величина ψ_1 существенно изменяется при изменении φ , и из-за наличия коэффициента $\frac{\alpha - n}{\alpha}$ перед ψ_1 влияние изменения ψ_1 преобладает над влиянием изменения φ , что приводит к аномальному падению плотности тока при возрастании катодной поляризации. При дальнейшем увеличении $-\varphi$, вдали от точки нулевого заряда, ψ_1 изменяется уже сравнительно мало, и зависимость i от поляризации определяется, в первую очередь, членом, содержащим оснепредственно φ , вследствие чего ток начинает вновь возрастать.

Как было показано в диссертации Г. М. Флорианович [3], уравнение (1) количественно выражает зависимость i от φ при восстановлении $S_2O_8^{--}$ в присутствии KCl. Поляризационные кривые восстановления $0,001 N K_2S_2O_8$ ($A = 5 \cdot 10^{-7}$ моль/см³) на фоне $0,1 N$, $0,01 N$ и $0,001 N$ KCl, полученные на капельном ртутном электроде в интервале потенциалов от $-0,5$ до $-1,6$ V (против нормального каломельного электрода), могут быть удовлетворительно выражены при помощи этого уравнения, если принять $i_d = 2,3 \cdot 10^{-6}$, $k = 1,2 \cdot 10^{-3}$, $\alpha = 0,28$ (φ при этом отсчитывалось от точки нулевого заряда). Необходимо, однако, отметить, что в случае восстановления комплексов анионов металлов группы платины наблюдается более сложная картина, которая пока не поддается количественному истолкованию и для объяснения которой, возможно, потребуются несколько иные допущения [3, 9].

Из уравнения (1) вытекает, что при изменении природы металла начало спада поляризационной кривой электровосстановления аниона должно перемещаться в соответствии с изменением положения нулевой точки металла. Этот вывод нашел свое подтверждение при измерении поляризационных кривых восстановления ионов $S_2O_8^{--}$ и $Fe(CN)_6^{--}$ на кадмиевом и свинцовом электродах [4]. Одно существенное обстоятельство оставалось до последнего времени неясным, а именно: на основании уравнения (1) можно было ожидать, что специфическая адсорбция анионов на положительно или слабо отрицательно заряженной поверхности электрода, смещающая ψ_1 в сторону более отрицательных значений, должна резко замедлять разряд анионов. В случае разряда катионов ($n > 0$ и, следовательно, $\alpha - n < 0$) адсорбция анионов должна вызывать обратный эффект, т. е. приводить к ускорению реакции.

Это явление, впервые обнаруженное Б. Н. Кабановым, З. А. Иофа, Е. М. Кучинским и Ф. Чистяковым на примере разряда иона водорода [10], в настоящее время изучено для ряда случаев восстановления катионов металлов (литературу см. у А. П. Мартirosяна и Т. А. Крюковой [11]). Как показал Я. М. Колотыркин

[12], влияние специфической адсорбции анионов на разряд ионов водорода приводит к тому, что изменение хода кривых зависимости перенапряжения от логарифма i вблизи точки нулевого заряда Cd, Pb и Tl имеет знак, обратный знаку, который следовало бы ожидать без учета специфической адсорбции анионов. Из уравнения (1) следует, что восстановление нейтральных молекул ($n = 0$), как и восстановление анионов, должно замедляться в присутствии адсорбирующихся анионов. Это явление было обнаружено и изучено для случая восстановления кислорода на ртутном электроде [13, 14] и наблюдается также при восстановлении кислорода на Pt-электроде [15]. Однако при $n = 0$ коэффициент перед ψ_1 в уравнении (1) равен единице, и влияние ψ_1 -потенциала на скорость реакции должно не слишком сильно сказываться.

Наибольших эффектов такого рода можно было ожидать и случае восстановления анионов. Величины — n и α имеют в этом случае одинаковые знаки, и коэффициент перед ψ_1 в уравнении (1) может достигнуть весьма больших значений. Так, при $n = -2$ $\alpha = 0,28$ (см. выше), $\frac{\alpha - n}{\alpha} = 8,14$. Поэтому присутствие адсорбирующихся анионов должно было бы резко замедлять восстановление анионов. Эффект этот, однако, не был обнаружен в цитированных выше работах по восстановлению на ртутном катоде, как это и было указано в [9]*. С экспериментальной стороны трудность исследования действия анионов на эту реакцию заключается в том, что потенциалы, при которых скорость восстановления $S_2O_8^{--}$ определяется скоростью самого электрохимического процесса, а не скоростью диффузии, настолько положительны, что на восстановление $S_2O_8^{--}$ накладывается растворение ртути. Последнее, как известно [13], сильно ускоряется в присутствии анионов, образующих прочные комплексы с двухвалентной ртутью. Так как способность к адсорбции анионов на ртути идет во многих случаях параллельно способности к комплексообразованию, то для того, чтобы определить влияние адсорбции анионов на восстановление $S_2O_8^{--}$, необходимо было отделить изменения поляризационной кривой, вызванные указанным эффектом, от изменений, вызванных действием анионов на анодное растворение ртути. Для этой цели в настоящей работе был использован принцип независимости протекания катодного и анодного процессов, который применялся в работе Я. М. Колотыркина и А. Н. Фрумкина [17] для определения анодной поляризационной кривой никеля при одновременном протекании процесса разряда иона водорода. Найденная на опыте суммарная поляризационная кривая восстановления $S_2O_8^{--}$ на ртутном капельном электроде, сопровождающегося ионизацией ртути, исправлялась на силу тока, соответствующую анодному процессу ионизации ртути. Последняя определялась из поляризационной кривой анодного растворения, измеренной при помощи капельного электрода в тех же условиях, но в растворах, не содержащих иона $S_2O_8^{--}$. Аналогичный метод применялся в [13] для определения кинетики восстановления O_2 в присутствии комплексообразующих анионов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерения производились на ртутном электроде по методике, разработанной ранее в работах Т. А. Крюковой [18]. Период капания в наших опытах колебался от 6,5 до 3 сек., величина $m^{2/3} t^{1/6}$, где m — количество ртути, вытекающей из капилляра в единицу времени, t — период капания при потенциале $-0,25$ В (н. в. э.), равнялась 2,1. Изменение этой величины с потенциалом не учитывалось.

Используемые для приготовления растворов соли дважды перекристаллизовывались из дважды перегнанной воды и прокаливались при температуре красного каления в течение 1 часа для удаления примесей органических веществ. КJ после

* В работе А. П. Мартиросьяна и Т. А. Крюковой [11] наблюдалось некоторое усиление тормозящего действия адсорбирующихся нейтральных молекул на реакцию восстановления $S_2O_8^{--}$ в присутствии адсорбирующихся анионов. Замедляющее влияние адсорбции аниона CN^- на обмен в системе $Cr(CNS)_6^{---}/Cr(CNS)_6^{---}$ обнаружил Рандлес [16].

перекристаллизации прогревался в вакууме при 450°C ; $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ высушивался на воздухе.

Исследуемый раствор насыщался электролитическим водородом, предварительно очищенным пропусканием через печь с палладированным асбестом при температуре 300°C и промывалку с раствором пловбита. Спустя 2—3 часа продувание прекращалось и снималась кривая зависимости тока от потенциала электрода. При измерениях на ртутном электроде в атмосфере водорода в отсутствие $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ при достаточно положительных потенциалах может происходить только растворение ртути. Ток, измеренный при отрицательных потенциалах, в этом случае соответствует току заряжения. После снятия поляризационной кривой анодного растворения ртути к раствору в измерительной ячейке (100 см^3) добавлялось $0,5\text{--}1\text{ см}^3$ раствора пересульфата, раствор перемешивался пропусканием водорода и измерялась поляризационная кривая*.

Во избежание возможного восстановления $\text{S}_2\text{O}_8^{--}$ в присутствии металлической ртути анода в отдельных опытах раствор насыщался водородом в вспомогательной ячейке, откуда затем передавливался в ячейку, в которой производились измерения поляризационной кривой. В этих опытах не допускалось накопления ртути на дне измерительной ячейки, и поляризация капли производилась при помощи выносного электрода, ячейка которого соединялась с измерительной ячейкой сифоном с крапом. Существенной разницы в результатах, полученных в этих опытах, и опытах, в которых насыщение исследуемого раствора водородом производилось в измерительной ячейке в присутствии металлической ртути анода, однако, обнаружено не было. Потенциал измерялся при помощи сифона, конец которого был подведен возможно близко к поверхности капли.

Приведенные на рисунках значения потенциала отнесены к нормальному водородному электроду. Поляризационные кривые, измеренные в растворах $1\text{ N Na}_2\text{SO}_4$, KCl и KBr , изображены на рис. 1. Кривые 1', 2', 3' при положительных потенциалах — кривые анодного растворения ртути в соответствующих растворах при отсутствии $\text{S}_2\text{O}_8^{--}$.

В согласии с прежними данными И. А. Багоцкой [43] растворение ртути ускоряется в присутствии анионов, образующих с нею комплексы, и поляризационные кривые смещаются в направлении менее положительных потенциалов.

Кривые 1, 2, 3 на рис. 1 — поляризационные кривые в тех же растворах, содержащих, однако, $10^{-4}\text{ M K}_2\text{S}_2\text{O}_8^{**}$.

Как указывалось выше, сила тока I , измеренная в этих случаях, складывается из тока I_K — катодного процесса восстановления $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ и тока I_a — анодного процесса растворения ртути. Очевидно,

$$I_K = I - I_a. \quad (2)$$

Мы будем считать положительными катодные значения тока.

Измеренные значения I и I_a включают еще ток заряжения; величина I_K , вычисленная по уравнению (2), очевидно, свободна от этой погрешности.

Практическое использование уравнения (2) возможно только при одном дополнительном допущении. Действительно, суммарный ток измеряется в присутствии иона $\text{S}_2\text{O}_8^{--}$, анодный же ток I_a — в отсутствие последнего. Поэтому использование уравнения (2) предполагает, что ион $\text{S}_2\text{O}_8^{--}$ в 10^{-4} M концентрации не влияет на скорость анодного растворения ртути и на ток заряжения. Последнее допущение, учитывая малую концентрацию этого иона и относительно небольшую величину всей поправки на ток заряжения, не вызывает сомнений. Вопрос о

* Поскольку водные растворы KJ в присутствии кислорода воздуха быстро разлагаются на свету с выделением J_2 , растворы KJ нужной концентрации готовились непосредственно перед опытом растворением найденного по расчету количества соли в известном объеме воды, предварительно насыщенной водородом.

** На кривой, измеренной в растворе $10^{-4}\text{ M K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, на фоне 1 N KCl при потенциале $0\text{--}0,1\text{ V}$ наблюдается небольшое повышение тока по сравнению с предельным током диффузии, что является слабо выраженным полярографическим максимумом 1-го рода.

возможном влиянии иона $S_2O_8^{--}$ на анодное растворение ртути требует особого рассмотрения. Такое влияние могло бы сказаться, если бы ион $S_2O_8^{--}$ принадлежал к числу сильных комплексообразователей по отношению к ртути. Комплексообразующее действие этого иона проявилось бы, скорее всего, на фоне SO_4^{--} , который среди исследованных нами анионов обладает наименьшей комплексообразующей способностью. В этом случае анодное растворение ртути в $Na_2SO_4 + K_2S_2O_8$ происходило бы при менее положительных потенциалах, чем в Na_2SO_4 , не содержащем $S_2O_8^{--}$, и восходящая ветвь кривой I рис. 1 была бы смещена в отрица-

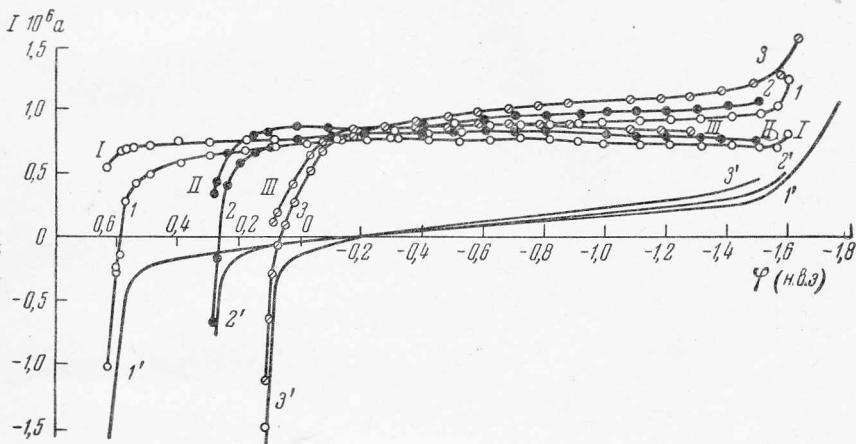


Рис. 1. I' , $2'$, $3'$ — поляризационные кривые в растворах 1N Na_2SO_4 , KCl, KBr при отсутствии $K_2S_2O_8$; I , 2 , 3 — поляризационные кривые в растворах 1N Na_2SO_4 , KCl, KBr, содержащих $10^{-4}M$ $K_2S_2O_8$. I , II , III — зависимость тока от потенциала для процесса восстановления $10^{-4}M$ $K_2S_2O_8$ на фоне 1N Na_2SO_4 , KCl и KBr, вычисленная по уравнению (2)

тельную сторону (направо) по сравнению с восходящей ветвью кривой I' . Такого рода эффект, однако, не наблюдается; иначе говоря, комплексообразование с $S_2O_8^{--}$ не проявляется даже на фоне Na_2SO_4 и тем более не может играть никакой роли в присутствии более сильных комплексообразователей, какими являются ионы Cl^- , Br^- и J^- .

Кривые восстановления $10^{-4}M$ $K_2S_2O_8$ в 1N растворах Na_2SO_4 , KCl, KBr (I , II , III рис. 1) были найдены графически по экспериментальным кривым I' , $2'$, $3'$ и I , 2 , 3 при помощи уравнения (2).

Как видно из рисунка, исправления на анодный ток особенно значительны в растворе 1N Na_2SO_4 . В этом случае исправить экспериментальную кривую удастся лишь до значений потенциала, при котором

* Практическое отсутствие влияния иона $S_2O_8^{--}$ на анодный процесс вытекает также из следующего соображения. Так как комплексные анионы из двухвалентной ртути и иона $S_2O_8^{--}$ должны были бы содержать, по меньшей мере, две группы $S_2O_8^{--}$, то в случае образования таких ионов добавочный (по сравнению с током фона) анодный ток растворения должен был бы расти пропорционально квадрату или более высокой степени концентрации $S_2O_8^{--}$. Наличие такого тока не учитывается уравнением (2); вычисленный по этому уравнению катодный ток восстановления $S_2O_8^{--}$, I_k , должен был бы, следовательно, расти не пропорционально концентрации $S_2O_8^{--}$, как того можно было бы ожидать для реакции восстановления $S_2O_8^{--}$, а медленнее. Сопоставление токов I_k , вычисленных по (2) на основании опытов с растворами 1N $KCl + 10^{-4}M$ $K_2S_2O_8$ и 1N $KCl + 2 \cdot 10^{-4}M$ $K_2S_2O_8$, не обнаруживает, однако, отклонений от пропорциональности этих токов концентрации $S_2O_8^{--}$, что лишний раз подтверждает правильность нашего вывода.

сила тока составляет 75% от величины предельного тока. При более положительных потенциалах ток растворения ртути сильно возрастает и небольшое изменение потенциала вызывает очень резкое его изменение. Это делает исправление круто идущей ветви экспериментальной кривой I мало надежным. В растворах 1 N KCl и KBr растворение ртути искажает поляризационную кривую восстановления $S_2O_8^{--}$ в несколько меньшей степени, что дает возможность исправить поляризационную кривую в растворе KCl до потенциала полуволны, а в растворе KBr и до более низких значений силы тока.

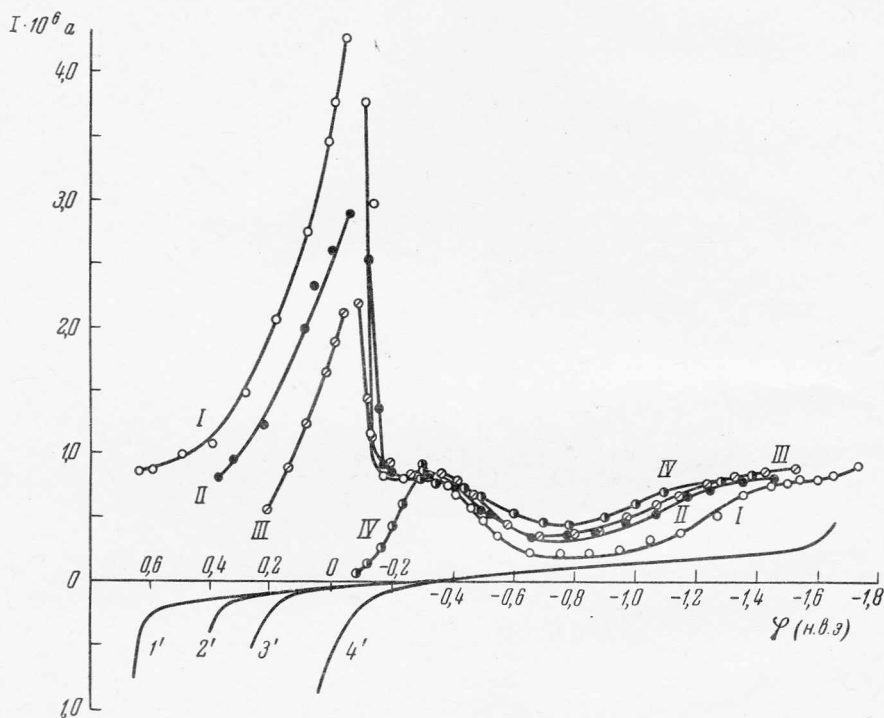


Рис. 2. I' , II' , III' , IV' — поляризационные кривые в растворах 0,01 N Na_2SO_4 , KCl , KBr и KJ при отсутствии $K_2S_2O_8$. I , II , III , IV — зависимость тока от потенциала для процесса восстановления $10^{-4}M$ $K_2S_2O_8$ на фоне 0,01 N Na_2SO_4 KCl , KBr и KJ , вычисленная по уравнению (2)

Результаты измерений в растворах $10^{-2} N$ Na_2SO_4 , KCl , KBr и KJ представлены на рис. 2. Кривые I , II , III , IV изображают зависимость тока от потенциала для процесса восстановления $K_2S_2O_8$ ($10^{-4}M$), исправленную на анодный ток и ток заряжения.

При потенциалах, соответствующих положительным значениям заряда поверхности ртути, на поляризационных кривых в 0,01 N растворах фона наблюдаются полярографические максимумы 1-го рода. Как видно из рис. 2, в растворах KCl и KBr торможение реакции восстановления $S_2O_8^{--}$ поверхностно-активными анионами приводит к частичному подавлению максимума. В растворе KJ адсорбция J^- на поверхности ртути настолько смещает потенциал восстановления $S_2O_8^{--}$ в сторону отрицательных значений, что полярографический максимум на поляризационной кривой почти не наблюдается*.

* В $10^{-2} N$ растворе KJ удастся снять поляризационную кривую восстановления $S_2O_8^{--}$. В 1 N KJ ион J^- быстро реагирует с $K_2S_2O_8$ с выделением свободного J_2 . В $10^{-2} N$ растворе реакция эта протекает настолько медленно, что практически не мешает производству измерений.

Согласно теории концентрационной поляризации зависимость между потенциалом электрода и силой тока может быть выражена уравнением:

$$\varphi - \varphi_{1/2} = \frac{RT}{\alpha F} \ln \left(\frac{I_d}{I} - 1 \right),$$

где I_d — предельный ток диффузии $S_2O_8^{--}$, $\varphi_{1/2}$ — потенциал полуволны, не искаженный растворением ртути.

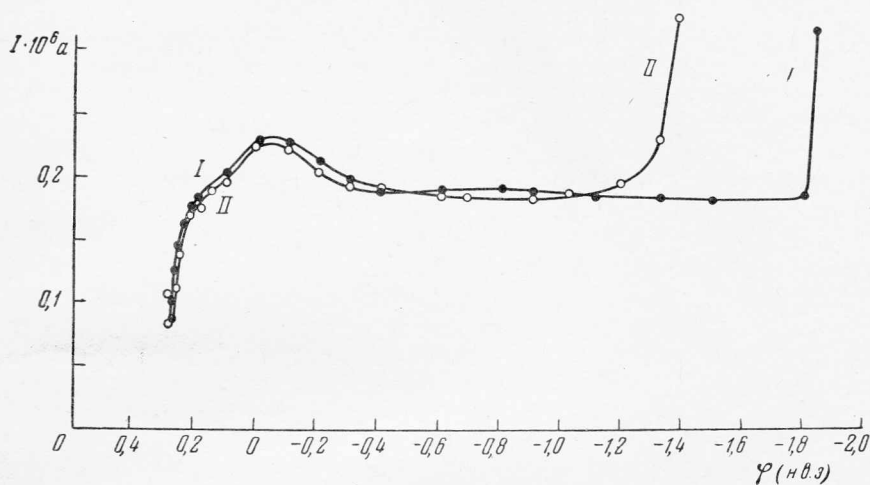


Рис. 3. Зависимость тока от потенциала для процесса восстановления $S_2O_8^{--}$, вычисленная по уравнению (2), в растворах: $I - 2,2 \cdot 10^{-4} M K_2S_2O_8 + 1N KCl$; $II - 2,2 \cdot 10^{-4} M K_2S_2O_8 + 1N KCl + 10^{-2} N H_2SO_4$

В случае необратимого процесса величина постоянной α принимает дробные значения и характеризует зависимость скорости электродного процесса от потенциала.

Из данных, полученных при восстановлении $10^{-4} M K_2S_2O_8$ на фоне $1N KBr$ и $0,01N KJ$, т. е. для тех случаев, когда при помощи уравнения (2) удастся определить значительную часть кривой, в которой скорость восстановления определяется скоростью самого электрохимического процесса, а не скоростью диффузии $S_2O_8^{--}$ к электроду, нами была найдена величина $b = \frac{RT}{\alpha F} \ln 10$. Значения величины b для процесса восстановления $S_2O_8^{--}$ на фоне $1N KBr$ и $0,01 N KJ$ близки между собой и равны соответственно $0,097$ ($\alpha = 0,59$) и $0,105$ ($\alpha = 0,55$).

Т. А. Крюковой [1] было показано, что восстановление $S_2O_8^{--}$ происходит без участия ионов водорода. Зависимости силы тока от потенциала при восстановлении $2,2 \cdot 10^{-4} M K_2S_2O_8$, полученная нами на фоне нейтрального и подкисленного растворов $1N KCl$ (рис. 3, кривые I и II), подтверждают это положение, поскольку влияние иона водорода не сказывается.

При исследовании $0,01 N$ растворов было обнаружено, что в присутствии $0,01 N HCl$ на поляризационной кривой восстановления $S_2O_8^{--}$ наблюдается несколько более глубокий минимум, чем в присутствии $0,01 N KCl$. Это явление, однако, нами не было исследовано детальнее.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из полученных данных следует, что присутствие анионов вызывает резкое торможение реакции восстановления иона $S_2O_8^{--}$; хотя исправление на анодный ток ионизации ртути и наличие полярографических максимумов в более разбавленных растворах делают определение восходящей ветви неточным, влияние анионов на ход поляризационных кривых настолько велико, что в реальности указанного эффекта не может быть никаких сомнений. В нормальных растворах можно сравнить потенциалы, в которых величина тока достигает $0,8 i_d$: Na_2SO_4 0,62; KCl 0,25; KBr — 0,08. В $0,01 N$ растворах соответствующие значения равны: в Na_2SO_4 0,7; KCl 0,45; KBr 0,24; KJ — 0,25 (значения для Na_2SO_4 и KCl в этом случае можно только грубо оценить, экстраполируя опытные данные). Наблюдаемые сдвиги потенциала восстановления $S_2O_8^{--}$, вызванные адсорбцией анионов, повидимому, превышают эффекты такого рода для других реакций. В согласии с уравнением (1) находится и то обстоятельство, что увеличение концентрации аниона в растворе, как это видно из приведенных выше данных, уменьшает скорость реакции восстановления, причем эффект этот тем больше, чем больше адсорбируемость аниона. При переходе от $0,01 N$ к нормальным растворам потенциал, при котором $i = 0,8 i_d$, сдвигается в отрицательную сторону на несколько сотых вольта в случае Na_2SO_4 , на 0,2 в KCl и на 0,3 в KBr .

Влияние анионов на поляризационные кривые в $0,01 N$ растворах сказывается не только в сдвиге волны в сторону более отрицательных потенциалов, но и в подавлении наблюдаемого полярографического максимума 1-го рода. Последнее также является результатом адсорбции анионов; действительно, вследствие смещения волны в отрицательную сторону потенциалы, при которых происходит реакция восстановления, приближаются к потенциалам нулевого заряда в соответствующих растворах, что затрудняет появление полярографического максимума. Адсорбция анионов приводит также к повышению наклона $\lg \frac{i}{i_d - i}$, $-\varphi$ кривой (уменьшению коэффициента b) по сравнению с теми значениями, которые можно было ожидать на основании величины α , найденной по измерениям в области отрицательной ветви, так как, согласно уравнению (1),

$$b = - \frac{\partial \varphi}{\partial \lg \frac{i}{i_d - i}} = \frac{RT \ln 10}{\alpha F \left(1 - \frac{\alpha - n}{\alpha} \frac{\partial \psi_1}{\partial \varphi} \right)}.$$

При наличии специфической адсорбции анионов

$$\frac{\partial \psi_1}{\partial \varphi} < 0 *$$

* Утверждение, согласно которому при наличии специфической адсорбции анионов на положительно заряженной поверхности величина $\partial \psi_1 / \partial \varphi$ имеет отрицательное значение, т. е. ψ_1 -потенциал делается более отрицательным по мере роста положительных значений φ , обосновывается, в первую очередь, возрастанием опытных значений адсорбции катиона на восходящей ветви электрокапиллярной кривой по мере удаления от ее максимума [19], поскольку адсорбция катиона непосредственно указывает на отрицательную величину потенциала. К такому же результату приводит и рассмотрение данных Грэма [20] по зависимости дифференциальной емкости ртутного электрода от природы катиона в $0,1 N$ растворах хлоридов. Зависимость эта минимальна при потенциале несколько более положительном, чем точка нулевого заряда, увеличивается по мере удаления в обе стороны от этой точки, что указывает, в частности, на возрастание адсорбции катионов и, следовательно, отрицательного ψ_1 -потенциала при увеличении положительного заряда поверхности. К более подробному рассмотрению этого вопроса мы предполагаем вернуться в другом сообщении.

и, следовательно,

$$b < \frac{RT}{\alpha F} \ln 10.$$

Действительно, при $\alpha = 0,28$, $\frac{RT}{\alpha F} \ln 10 = 0,21$, в то время как значения b , найденные из наклона положительных ветвей $\lg \frac{i}{i_d - i}$, — φ кривых, равны 0,1.

В присутствии O_2 в качестве окислителя введение в раствор анионов Br^- или J^- увеличивает скорость саморастворения ртути; иначе говоря, обусловленное комплексообразованием с анионами ускорение анодного процесса ионизации ртути перекомпенсирует замедление катодного процесса восстановления кислорода [13]. Однако торможение реакции восстановления $S_2O_8^{--}$ адсорбирующимися анионами настолько велико, что в присутствии $S_2O_8^{--}$ скорость саморастворения ртути, определенная, как в [13], по поляризационным кривым, при введении в раствор указанных анионов, несмотря на ускорение анодного процесса, не увеличивается, а уменьшается.

Уменьшение скорости реакции восстановления при повышении адсорбции анионов на положительно заряженной поверхности ртути находится в полном соответствии с увеличением скорости этой же реакции при увеличении адсорбции катионов на отрицательно заряженной поверхности. Однако, как ни велико влияние адсорбции анионов на кинетику рассматриваемого процесса, оно все же меньше, чем этого можно было бы ожидать на основании уравнения (1). В этом легко убедиться следующими расчетами.

Обозначим значение потенциала и тока, соответствующие восходящей ветви поляризационной кривой процесса восстановления $S_2O_8^{--}$ индексом 1, а значения, соответствующие области спада этой кривой при отрицательных зарядах поверхности, — индексом 2 и выберем два значения φ_1 и φ_2 так, чтобы выполнялось условие $i_1 = i_2$. Токи i_1 и i_2 могут быть при этом измерены как в том же, так и в различных растворах, если только $[A] = \text{const}$.

Согласно уравнению (1)

$$-\varphi_1 + \frac{\alpha - n}{\alpha} (\psi_1)_1 = -\varphi_2 + \frac{\alpha - n}{\alpha} (\psi_1)_2. \quad (3)$$

Из уравнения (3), заменяя коэффициент перед ψ_1 на его числовое значение 8,14, получаем

$$(\psi_1)_1 = 0,123(\varphi_1 - \varphi_2) + (\psi_1)_2. \quad (4)$$

Значения $(\psi_1)_2$, относящиеся к случаю отрицательно заряженной поверхности и одно-одновалентного электролита при отсутствии специфической адсорбции, могут быть вычислены из теории двойного слоя. Как показал В. С. Багоцкий [21], результаты таких расчетов хорошо сходятся с опытными данными по влиянию состава раствора на кинетику разряда иона водорода. Из вычисленных значений $(\psi_1)_2$ при помощи уравнения (4) можно найти значения $(\psi_1)_1$. Такие расчеты были проведены для всех исследованных растворов, причем для φ_2 было выбрано значение $-0,8$. Сила тока i в 10^{-4} М $K_2S_2O_8 + 0,01$ N KCl при этом потенциале равна $0,4 i_d$. Так как нулевая точка ртути лежит при $-0,472$ В против н. к. э. [22] и, следовательно, при $-0,19$ В относительно н. в. э., то значению $\varphi_2 = -0,8$ В соответствует скачок потенциала и двойном слое, равный $-0,61$.

При этом скачке потенциала в 0,01 *N* растворе одно-одновалентного электролита расчет, проведенный так, как это указано в [21], дает для значения $(\psi_1)_2 = -0,137$ В. Значения φ_1 , соответствующие выбранной величине φ_2 в различных растворах, находились графически по кривым рис. 1 и 2; в случае растворов Na_2SO_4 и KCl при этом приходится производить довольно значительную экстраполяцию. Однако, как это следует из уравнения (4), неточность в определении величины φ_1 относительно мало отражается на окончательном результате. Из значений φ_1 , φ_2 и $(\psi_1)_2$ при помощи уравнения (4) были найдены значения $(\psi_1)_1$, приведенные в табл. 1.

Таблица 1

Раствор	φ_1	$(\psi_1)_1$
0,01 <i>N</i> Na_2SO_4	0,8	0,062
1 <i>N</i> Na_2SO_4	0,7	0,047
0,01 <i>N</i> KCl	0,52	0,025
1 <i>N</i> KCl	0,28	—0,003
0,01 <i>N</i> KBr	0,26	—0,008
1 <i>N</i> KBr	0,04	—0,033
0,01 <i>N</i> KJ	—0,18	—0,058

Как и следовало ожидать вычисленные согласно уравнению (4) значения $(\psi_1)_1$ смещаются в отрицательную сторону при увеличении концентрации электролита и увеличении адсорбируемости аниона. За исключением растворов Na_2SO_4 и 0,01 *N* KCl , во всех остальных случаях вычисленные значения $(\psi_1)_1$ имеют отрицательный знак, что указывает на значительную

специфическую адсорбцию аниона. К сожалению, мы не располагаем теорией, которая позволила бы вычислять величины ψ_1 в случае специфической адсорбции анионов на положительно заряженной поверхности, что дало бы возможность сопоставить найденные нами значения ψ_1 с теоретическими. Однако величины ψ_1 в максимуме электрокапиллярной кривой определенного раствора могут быть найдены из сдвига потенциала, соответствующего этому максимуму, относительно точки нулевого заряда в отсутствие специфической адсорбции. Представляет интерес сопоставить изменения значений $(\psi_1)_1$, вычисленных по уравнению (4), при переходе от растворов Na_2SO_4 к растворам KCl , KBr и KJ , с изменениями ψ_1 -потенциала, найденными из положения максимумов электрокапиллярных кривых; необходимо, однако, иметь в виду, что потенциалы максимумов электрокапиллярных кривых отличны от значений φ_1 , которым соответствуют найденные нами значения $(\psi_1)_1$, а именно, потенциалы максимумов гораздо отрицательнее потенциалов φ_1 . Поэтому следовало бы ожидать, что изменения значений $(\psi_1)_1$ по своей абсолютной величине будут существенно превышать величины сдвигов потенциалов электрокапиллярного максимума.

В действительности, как видно из табл. 2, числа второго столбца, кроме случаев 0,01 *N* KCl и 0,01 *N* KBr , по своей абсолютной величине заметно меньше чисел третьего столбца, причем различие это возрастает по мере увеличения адсорбируемости и концентрации аниона. Иначе говоря, торможение реакции восстановления $\text{S}_2\text{O}_8^{--}$ благодаря специфической адсорбции анионов меньше, чем этого можно было ожидать на основании электрокапиллярных данных, предполагая, что уравнение (1) остается количественно применимым в случае положительного заряда поверхности. Аналогичное сопоставление величин изменений ψ_1 -потенциалов, определенных из кинетических измерений, с одной стороны, и из электрокапиллярных — с другой, в случае электровосстановления O_2 на ртутном электроде приводит к удовлетворительному согласию с опытом [14]. Отличительные особенности действия отрицательных зарядов специфически адсорбированных анионов на течение реакции электровосстановления $\text{S}_2\text{O}_8^{--}$ по сравнению с действием зарядов поверхности электрода выступают еще более резко, если попытаться применить уравнение (1) для сравнения скорости реакции в максимуме электрокапиллярной кривой и при отрицательном заряде поверхности.

Таблица 2

Р а с т в о р	Изменение $(\psi)_1$ при переходе от раствора Na_2SO_4 к раствору данного электролита той же концентрации	Сдвиг максимума электрокапиллярной кривой по сравнению с точкой нулевого заряда в отсутствие специфической адсорбции *
0,01 N KCl	—0,04	—0,03
0,01 N KBr	—0,07	—0,07
0,01 N KJ	—0,12	—0,18
1 N KCl	—0,05	—0,08
1 N KBr	—0,08	—0,17

* Числа, приведенные в этом столбце, представляют собой средние из литературных данных, при вычислении которых мы использовали сводки О. А. Есина и В. Шихова [23] и Конвей [24].

Из уравнения (1) следует, понимая в этом случае под φ_1 потенциал нулевой точки в данном растворе,

$$\lg \frac{i_1}{1 - (i_1/i_d)} - \lg \frac{i_2}{1 - (i_2/i_d)} = \frac{\alpha F}{RT \ln 10} \left[-(\varphi_1 - \varphi_2) + \frac{\alpha - n}{\alpha} ((\psi_1)_1 - (\psi_1)_2) \right]. \quad (5)$$

Применение уравнения (5) затруднено тем обстоятельством, что в максимумах электрокапиллярных кривых всех исследованных растворов i_1 приближенно равно i_d , т. е. практически достигнуто значение предельного тока диффузии, и величина $\frac{i_1}{i_d - i_1}$ не может быть непосредственно найдена из опытных данных. Однако в случае 0,01 N KJ эта трудность может быть до некоторой степени обойдена, так как предельное значение тока в этом случае реализуется только в узком интервале потенциалов вблизи точки нулевого заряда, которая лежит при $\varphi_1 = -0,37$. Это позволяет, экстраполируя обе ветви кривой, грубо оценить значение $\frac{i_1}{1 - (i_1/i_d)}$ в точке нулевого заряда*, которое можно принять приближенно равным $11 i_d$. Для φ_2 , как и выше, выберем величину $-0,8$; в этом случае, в 0,01 N KJ, $\frac{i_2}{1 - (i_2/i_d)}$ равно $1,4 i_d$. Подставляя эти значения в левую часть уравнения (5), находим для разности логарифмов значение 0,9. Между тем, если в правую часть подставить $\alpha = 0,28$, $n = -2$, $\varphi_1 = -0,37$, $\varphi_2 = -0,8$, $(\psi_1)_2 = -0,137$ и, согласно данным электрокапиллярных измерений, $(\psi_1)_1 = -0,177$, то получается значение для разности логарифмов $-3,6$. Иначе говоря, если бы ψ_1 -потенциал специфической адсорбции анионов проявлял свое тормозящее действие в полной мере, то плотность тока в точке нулевого заряда 0,01 N KJ была бы на четыре порядка меньше, чем это имеет место в действительности. Обратно, из опытных значений i_1 и i_2 можно найти то значение $(\psi_1)_1$, которое удовлетворяло бы

* При экстраполяции положительной ветви кривой приходится, кроме того, отбросить значения i_1 , превышающие $0,8 i_d$, искаженные появлением небольшого полярографического максимума.

уравнению (5) при заданных α , φ_1 , φ_2 и $(\psi_1)_2$; такой расчет дает $(\psi_1)_1 = -0,067$, вместо величины $-0,177$, полученной из электрокапиллярных измерений. Причины, по которым тормозящее действие адсорбционного ψ_1 -потенциала меньше того, какое можно было ожидать по величине смещения нулевой точки, были уже рассмотрены одним из нас [9]. Они заключаются в следующем. Электрокапиллярные измерения дают среднее значение ψ_1 -потенциала. Для определения скорости реакции восстановления иона $S_2O_8^{--}$ в присутствии адсорбирующихся анионов значение имеет, однако, величина ψ_1 -потенциала в точке, в которой находится центр этого аниона (точнее, активированного комплекса, соответствующего горбу на кривой потенциальной энергии при процессе разряда). Это «локальное» значение ψ_1 будет менее отрицательно вследствие взаимного отталкивания адсорбирующихся например, галоидных анионов и реагирующего аниона $S_2O_8^{--}$. Вероятно также, что центр иона $S_2O_8^{--}$ находится дальше от поверхности электрода, чем центры сильно деформированных галоидных анионов, что тоже должно привести к снижению действия адсорбционного ψ_1 -потенциала. Другой существенной причиной является специфическая адсорбция аниона $S_2O_8^{--}$, которую мы до сих пор не учитывали. Электрокапиллярные измерения с растворами, содержащими ионы $S_2O_8^{--}$, естественно, невыполнимы, однако на границе раствор/воздух в случае растворов пересульфатов наблюдается довольно заметный отрицательный заряд поверхности [25] и, следовательно, адсорбция аниона $S_2O_8^{--}$. Адсорбция этого аниона должна поэтому происходить и на границе с ртутью. Наличие специфической адсорбции аниона $S_2O_8^{--}$ должно ускорять реакцию электровосстановления этой частицы, причем, как это всегда имеет место при адсорбции анионов, влияние специфической адсорбции будет увеличиваться по мере уменьшения отрицательного или увеличения положительного заряда поверхности ртути. В результате фактическое отношение скоростей реакции, например, при нулевом и при отрицательном зарядах поверхности должно быть больше вычисленного без учета специфической адсорбции иона $S_2O_8^{--}$, как это и наблюдается на опыте.

Адсорбция анионов оказывает существенное влияние на форму поляризационной кривой в целом. На рис. 4 сопоставлены кривые зависимости величины:

$$\lg \frac{i}{1 - (i/i_d)} - \lg \frac{i_{\min}}{1 - (i_{\min}/i_d)} = \lg \frac{i}{i_d - i} - \lg \frac{i_{\min}}{i_d - i_{\min}},$$

от $-\varphi$, где $i_{\min}$ — наименьшее значение тока в $0,01N$ KCl при отрицательном заряде поверхности. Потенциалы φ отсчитаны здесь от нулевой точки ртути при отсутствии специфической адсорбции ($-0,2$ по н. в. э.). Кривая 1 построена по уравнению (1), принимая $\alpha = 0,28$ (от величин k и $[A]$ форма и положение этой кривой, очевидно, не зависят); ψ_1 вычисляется, как в [21], полагая емкость плотной части двойного слоя равной $38 \mu F/cm^2$ при положительном заряде поверхности и $19 \mu F/cm^2$ при ее отрицательном заряде, концентрацию электролита равной $10^{-2}N$ и валентность ионов равной единице; кривая 2 получена при помощи такого же расчета, но принимая валентность аниона равной 2. Кривая 3 построена по опытным значениям, полученным с $0,01N$ KJ; пунктирная ее часть экстраполирована. На рисунке нанесены также опытные значения для других электролитов и указаны предполагаемые направления $\lg \frac{i}{i_d - i}$, $-\varphi$ кривых в этих растворах; при их определении предполагалось, что наклон этих кривых лежит между опытными значениями наклона в $0,01N$ KJ и $1N$ KBr и значениями, вычисленными по теории двойного слоя без учета специфической адсорбции анионов. Рассмотрение рис. 4 приводит нас к следующим выводам.

1. Положительный заряд поверхности и нулевая точка. Опытные данные для $0,01N Na_2SO_4$ лежат довольно близко к теоретической кривой, вычисленной для одно-двухвалентного электролита. Опытные значения для KCl и тем более для KBr и KJ сильно смещены в отрицательную сторону под влиянием специфической адсорбции анионов. Максимумы теоретических кривых в $0,01N$ растворах лежат значительно положительнее точек нулевого заряда; однако под влиянием адсорбции анионов максимумы эти приближаются к нулевой точке.

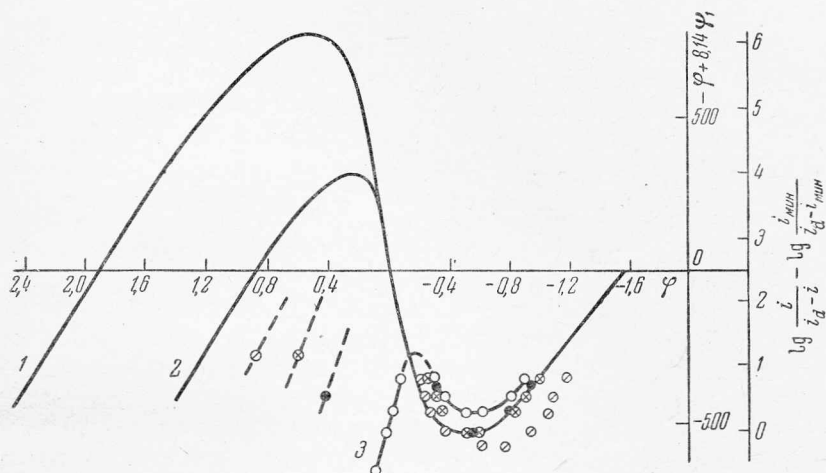


Рис. 4. Зависимость величины $\lg \frac{i}{i_d - i} - \lg \frac{i_{\min}}{i_d - i_{\min}}$ от φ : 1 — вычислено по уравнению (1) для одно-одновалентного электролита в $0,01N$ концентрации; 2 — вычислено по уравнению (1) для одно-двухвалентного электролита в $0,01N$ концентрации. $\circ$ — опытные значения в $0,01N Na_2SO_4$; $\otimes$ — опытные значения в $0,01N KCl$; $\bullet$ — опытные значения в $0,01N KBr$; $\circ$ — опытные значения в $0,01N KJ$ (кривая 3)

В случае $0,01N KJ$ максимум лежит при $\varphi = -0,14$ или при $-0,34$ по н. в. э., т. е. весьма близок к нулевой точке в этом растворе ($-0,37$). Согласно уравнению (1) положение максимума определяется выполнением условия

$$8,14 \frac{\partial \psi_1}{\partial \varphi} = 1.$$

При отсутствии специфической адсорбции вблизи точки нулевого заряда значение $8,14 \frac{\partial \psi_1}{\partial \varphi}$ положительно и превышает единицу; следовательно,

$$\frac{\partial (-\varphi + 8,14 \psi_1)}{\partial \varphi} > 0, \quad (6)$$

что и приводит к падению тока с ростом отрицательного потенциала. Только при значительном положительном заряде величина $\frac{\partial \psi_1}{\partial \varphi}$ настолько уменьшается, что левая часть уравнения (6) проходит через нуль и делается отрицательной.

В случае специфической адсорбции анионов, при заметных положительных зарядах поверхности, как уже указывалось выше,

$$\frac{\partial \psi_1}{\partial \varphi} < 0,$$

вследствие чего левая часть уравнения (6) должна обращаться в нуль при относительно небольших положительных зарядах или даже нулевом заряде.

Для большего уточнения этих соотношений необходимо как углубление наших представлений о строении двойного слоя при наличии специфической адсорбции, так и экспериментальное определение хода $\lg \frac{i}{1-(i/i_d)}$, — φ кривых при больших плотностях тока, что может быть выполнено, например, при помощи вращающегося амальгамированного электрода.

Как видно из кривых рис. 4, в целом влияние специфической адсорбции анионов приводит к тому, что аномалия хода зависимости силы тока от потенциала, связанная с существованием ψ_1 -потенциала, сглаживается и в случае еще более сильной адсорбции аниона, чем в 0,01N KJ, могла бы совсем исчезнуть.

Изменение хода $\lg \frac{i}{1-(i/i_d)}$, — φ кривых, вызванное адсорбцией анионов, имеет существенное значение для определения точки «начала спада» поляризационной кривой при увеличении катодной поляризации. Положение последней может быть фиксировано лишь условно и зависит от того, с какой точностью определяется отклонение i от i_d . Примем за начало спада поляризационной кривой потенциал, при котором отклонение это составляет 5%, т. е. $i/i_d = 0,95$. В этом случае $\frac{i}{1-(i/i_d)} = 19$.

Таким образом начало спада соответствует потенциалу, при котором плотность тока, исправленная на концентрационную поляризацию, более чем на порядок превышает плотность предельного тока диффузии. С другой стороны, для того чтобы на поляризационной кривой можно было четко наблюдать минимум силы тока в области отрицательных зарядов, плотность тока, соответствующая этому минимуму, должна быть заметно меньше плотности предельного тока диффузии, а исправленная на концентрационную поляризацию плотность тока должна по порядку, по крайней мере, не превышать последнюю или также быть меньше ее. Таким образом спад поляризационной кривой должен наблюдаться при потенциалах, при которых величина $\frac{i}{1-(i/i_d)}$, убывая с ростом — φ , проходит через значения, на один-два порядка превышающие значение минимальной плотности тока; при более глубоких минимумах, которые наблюдаются на экспериментальных кривых в более разбавленных растворах, превышение это может иметь большую величину, например составлять три или четыре порядка. В остальном точное положение начала спада зависит еще от величины предельного тока диффузии, а следовательно, от условий размещения или канания электрода. Как это видно из рис. 4, если бы $\lg \frac{i}{1-(i/i_d)}$, — φ кривые в целом имели такую форму,

как кривая 1, то соблюдение указанных условий было бы возможно в относительно широком интервале потенциалов. Сокращение протяженности нисходящей ветви кривой, вызванное адсорбцией анионов, приводит, однако, и к сокращению интервала потенциалов, в котором может наблюдаться начало спада, и, следовательно, к сближению потенциала начала спада с потенциалом нулевой точки, благодаря чему по положению начала спада можно приближенно судить о положении нулевой точки металла.

Отрицательный заряд поверхности. Различие в поведении анионов сохраняется и при отрицательном заряде поверхности, как видно из рис. 2 и 4. В этом отношении исследование кинетики восстановления анионов оказывается гораздо более чувствительным методом,

чем, например, измерения пограничного натяжения, не позволяющие, как известно, по крайней мере, в обычных условиях обнаружить эти различия при заметном отрицательном заряде поверхности. Однако последовательность влияния анионов оказывается в этом случае обращенной по сравнению с той, которая наблюдается в области положительных зарядов: сила тока растет в ряду $SO_4^{--} < Cl^-, Br^- < J^-$. Различие между поведением ионов SO_4^{--} и одновалентных анионов при электровосстановлении анионов было впервые обнаружено в случае восстановления NO_3^- в присутствии La^{+++} [26]; ускоряющее действие ионов La^{+++} на эту реакцию в значительной мере парализуется ионами SO_4^{--} . С нашей точки зрения, различие это может быть объяснено следующим образом. Двойной слой, образующийся при отрицательном заряде поверхности в разбавленных растворах одно-одновалентных электролитов типа KCl, по своему строению, повидимому, более всего соответствует той упрощенной картине, которая лежит в основе принятой теории диффузного слоя, а именно: в этом случае ошибка, которую мы делаем, пренебрегая изменениями потенциала вдоль поверхности электрода, относительно наименьшая, хотя, вероятно, также должна быть учтена в следующем приближении.

Присутствие поливалентных ионов нарушает равномерность распределения потенциала. В частности, двухвалентные анионы SO_4^{--} могут эффективно экранировать поле катионов, образующих внешнюю обкладку двойного слоя, что приводит к увеличению отталкивания ионов $S_2O_8^{--}$ отрицательными зарядами поверхности. Большие трудности представляет объяснение различия между величиной тока при отрицательном заряде поверхности в присутствии KCl и KJ. Различия в строении двойного слоя в этом случае не обнаруживаются, например, электрокапиллярными измерениями. Однако в растворах, содержащих поверхностно-активные органические катионы, как $N(C_3H_7)_4^+$, или поливалентные катионы, как Th^{4+} , влияние аниона на пограничное натяжение сохраняется и при отрицательном заряде поверхности металла [27, 28]. Эффект этот нельзя объяснить иначе как некоторой дополнительной (по сравнению с определяемой только величиной потенциала), хотя бы небольшой адсорбцией анионов. Из-за отталкивания анионов отрицательно заряженной поверхностью металла они должны расположиться на большем расстоянии от границы раздела, чем катионы, как это схематически изображено на рис. 5, б. Можно предположить, что в небольшом масштабе явление это сохраняется и в растворах KJ. Очевидно, что при постоянном полном скачке потенциала дополнительная адсорбция анионов должна приводить к увеличению адсорбции катионов в первом слое и, следовательно, к сдвигу ψ_1 -потенциала в положительную сторону по сравнению с тем случаем, когда адсорбции анионов нет (рис. 5, а). С этим находится в согласии тот факт, что на границе воздух / раствор при одинаковой концентрации адсорбция иодидов замещенного аммония вызывает более высокий положительный скачок потенциала, чем адсорбция хлоридов [29]. Повышение ψ_1 потенциала должно, согласно уравнению (1), вызвать увеличение плотности тока *. Для ртутного электрода эффекты эти количественно невелики. Так, для объяснения наблюдаемого в случае отрицательных зарядов поверхности при переходе от 0,01 N KCl к 0,01 N KJ повышения плотности тока достаточно принять, что абсолютное значение ψ_1 -потенциала изменяется на 0,008. Так как плотность заряда ϵ связана с ψ_1 -потенциалом соотношением

* В случае больших поверхностно-активных катионов, как $NBut_4^+$, вызванное присутствием поверхностно-активного аниона увеличение адсорбции катиона, повидимому, может быть настолько велико, что приводит к закрытию поверхности и снижению плотности тока [11].

$$\varepsilon = K(\varphi - \psi_1),$$

где K — емкость гельмгольцевского слоя, а φ отсчитывается от потенциала нулевого заряда, то при φ , равном, например, $-0,6$, такому изменению ψ_1 соответствует изменение ε всего на 1,7 % или, как легко убедиться простым расчетом, изменение снижения пограничного натяжения порядка 0,6 дин/см. Судя по некоторым предварительным данным [4], различие в поведении анионов на отрицательно заряженных поверхностях при восстановлении $S_2O_8^{--}$ проявляется сильнее в случае твердого, например, кадмиевого электрода.

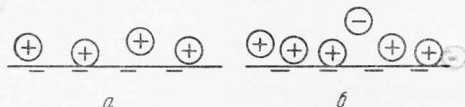


Рис. 5. Схема действия анионов на строение двойного слоя при отрицательном заряде поверхности

ВЫВОДЫ

В настоящей работе показано, что реакция электровосстановления иона $S_2O_8^{--}$ на ртутном электроде тормозится адсорбирующимися анионами; скорость этой реакции при положительном заряде поверхности в зависимости от природы индифферентного электролита падает в последовательности $Na_2SO_4 > KCl > KBr > KJ$. Потенциал, при котором соответствующая этой реакции сила тока достигает 0,8 от предельного тока диффузии смещается при переходе от 0,01 $N Na_2SO_4$ к 0,01 $N KJ$ на 0,95V в отрицательную сторону. Несмотря на большую величину эффекта торможения, он все же меньше, чем этого можно было бы ожидать на основании опытных данных по торможению той же реакции отрицательными зарядами поверхности. При отрицательном заряде поверхности также наблюдается некоторая, значительно слабее выраженная зависимость скорости электровосстановления от природы анионов, располагающихся в этом случае в обратной последовательности: $Na_2SO_4 < KCl, KBr < KJ$. Рассмотрены уточнения, которые необходимо внести в картину строения двойного слоя для объяснения наблюдаемых явлений. Показано, что действие адсорбирующихся анионов приводит к сближению потенциала начала спада поляризационной кривой с точкой нулевого заряда.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
11. VI. 1953

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. А. Крюкова, ДАН, 65, 517, 1949.
2. H. Laitinen, E. Onstott, Journ. Amer. Chem. Soc., 72, 4565, 1950.
3. А. Н. Фрумкин, Г. М. Флорианович, ДАН, 80, 907, 1951;
Г. М. Флорианович, Электровосстановление анионов на ртутном катоде, Диссертация, МГУ им. М. В. Ломоносова, 1951.
4. Н. В. Николаева, Н. С. Шапиро, А. Н. Фрумкин, ДАН, 86, 581, 1951.
5. А. И. Левин, Е. А. Укше, Н. С. Брылина, ДАН, 88, 697, 1953.
6. Н. В. Николаева, В. Н. Преснякова, ДАН, 87, 61, 1952.
7. S. Wawzonek, W. Ruppner, Journ. Electrochem. Soc., 99, 457, 1952.
8. В. Г. Левич, ДАН, 67, 309, 1949.
9. А. Н. Фрумкин, Вестник Моск. ун-та, № 9, 37, 1952.
10. Б. Н. Кабанов, З. А. Иофа, Е. М. Кучинский, Ф. Чистяков, Журн. физ. химии, 13, 1105, 1939.
11. А. П. Мартиросян, Т. А. Крюкова, Журн. физ. химии, 27, 851, 1953.

12. Я. М. Колотыркин, Л. А. Медведева, Журн. физ. химии, **25**, 1355, 1951.
13. И. А. Багоцкая, Журн. физ. химии, **26**, 659, 1952.
14. В. С. Багоцкий, И. Е. Яблокова, Журн. физ. химии, **27**, 1663, 1953.
15. В. Н. Модестова, Журн. физ. химии, **25**, 1138, 1951; В. Л. Хейфец, Труды 3-й конференции по электрохимии, 1950 г. Изд-во АН СССР, 1953.
16. J. Randles, K. Somerton, Trans. Farad. Soc., **48**, 937, 951, 1952.
17. Я. М. Колотыркин, А. Н. Фрумкин, ДАН, **33**, 446, 1941.
18. Т. А. Крюкова, Б. Н. Кабанов, Журн. общ. химии, **15**, 294, 1945.
19. З. А. Иофа, Б. Устинский, Ф. Эйман, Журн. физ. химии, **13**, 934, 1939; З. А. Иофа, А. Н. Фрумкин, Acta phys. chim. URSS, **10**, 473, 1939.
20. D. Grahame, Journ. Electrochem. Soc., **98**, 343, 1951.
21. В. С. Багоцкий, ДАН, **58**, 1387, 1947.
22. D. Grahame, E. Coffin, J. Cummings, M. Poth, Journ. Amer. Chem. Soc., **74**, 1207, 1952.
23. О. А. Есин, В. Шихов, Журн. физ. химии, **17**, 236, 1943.
24. B. Conway, Electrochemical Data, 1952.
25. А. Н. Фрумкин, Сборник работ Физико-хим. ин-та им. Л. Я. Карпова, **2**, 106, 1924.
26. М. Токиока, J. Ruzicka, Coll., **6**, 339, 1934; Я. П. Гохштейн, Журн. общ. химии, **10**, 1057, 1940; Журн. прикл. химии, **10**, 521, 1937.
27. А. Н. Фрумкин, Электрокапиллярные явления и электродные потенциалы, стр. 167, 1919, Одесса.
28. Л. М. Штифман, ДАН, **63**, 709, 1948.
29. А. Фрумкин, С. Райхштейн, Р. Кульварская, Сборник работ Физ.-хим. ин-та им. Л. Я. Карпова, посвященный А. Н. Баху, Москва, 1927, стр. 59.
30. N. Konopick, Monatshefte f. Chemie, **93**, 255, 1952.