

О МЕХАНИЗМЕ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ АНИОНОВ НА РТУТНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Г. М. Флорианович и А. Н. Фрумкин

Явления, наблюдаемые при электровосстановлении анионов, в общем случае отличаются от явлений, свойственных процессам восстановления катионов и нейтральных молекул, что связано в первую очередь с электростатическим отталкиванием анионов от катода, когда он несет отрицательный заряд. При этом возможны два случая протекания процессов восстановления анионов:

1. Анионы начинают восстанавливаться при достаточно отрицательных значениях потенциала, когда поверхность электрода заряжена отрицательно (относительно трудно восстанавливаемые анионы).
2. Восстановление анионов начинается при таких потенциалах, при которых поверхность электрода заряжена положительно (легко восстанавливаемые анионы).

Первый случай имеет место, например, для анионов NO_2^- , NO_3^- , BrO_3^- , JO_3^- , фумарата и малеината. Особенности, проявляющиеся в этом случае, заключаются в сдвиге потенциалов восстановления этих ионов на ртутном электроде в положительную сторону в присутствии многозарядных катионов [1—8].

Для объяснения этого явления Я. Гейровский и другие [2—4] предполагали образование ионных пар из посторонних катионов и восстанавливаемых анионов. Такие ионные пары, по мнению Гейровского, легче приближаются к отрицательно заряженной поверхности электрода, так как несут положительный заряд; тем самым облегчается восстановление анионов.

Более общее объяснение особенностей, проявляющихся при восстановлении трудно восстанавливаемых анионов, было дано А. Н. Фрумкиным [9], который показал, что для этого можно использовать представление о замедленности стадии разряда аниона. С этой точки зрения, затруднение восстановления анионов на отрицательно заряженной поверхности электрода связано с понижением в этом случае поверхностной концентрации анионов по сравнению с их объемной концентрацией. Облегчение процесса в присутствии многозарядных катионов объясняется сдвигом ψ_1 -потенциала в этих условиях в положительную сторону. При достаточно высоком заряде катионов наряду с общим повышением концентрации анионов в двойном слое возможно и образование ионных пар из адсорбированных катионов и анионов. Непосредственное экспериментальное доказательство перехода значений ψ_1 -потенциала от отрицательных к положительным в присутствии многозарядных катионов было дано в работе М. А. Ворсиной и А. Н. Фрумкина [10].

На особенности протекания реакции восстановления во втором случае (легко восстанавливаемые анионы) впервые обратила внимание Т. А. Крюкова [11], обнаружившая падение тока на поляризационных кривых восстановления пересульфат-аниона на ртутном капельном электроде в случае, если общая концентрация электролита не превышает 0,1 N. Эти особенности были объяснены Т. А. Крюковой влиянием электрического поля зарядов поверхности электрода на поверхностную концентрацию $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ -анионов. Падение тока на $I - \varphi$ кривой при таком объяснении связывалось с перезарядкой поверхности при прохождении через точку нулевого заряда электрода.

Наличие специфических минимумов тока на поляризационных кривых свойственно не только процессу восстановления $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ -аниона, но имеет место и при восстановлении ряда других анионов. Так, уже в более ранней литературе по аналитической химии имелись указания на аномальную форму поляризационных кривых при восстановлении роданистых комплексных анионов кобальта и никеля [12, 13], а также периодатов [14]. В этих работах, однако, отсутствовало объяснение наблюдаемых явлений и не проводилось различия между ними и обычными полярографическими максимумами. Значительное число посвященных этому вопросу исследований появилось после работы Т. А. Крюковой. Г. Лайтинен и Е. Онштотт [15] наблюдали минимумы на поляризационных кривых восстановления PtCl_4^- -аниона; они объясняют их десорбцией анионов

с поверхности электрода при потенциалах в области спада тока, последующий подъем кривых при еще более отрицательных потенциалах — восстановлением неадсорбированных анионов. Примерами анионов, начинающих восстанавливаться при достаточно положительных потенциалах и дающих характерные минимумы тока на поляризационных кривых, являются также ионы $\text{Pt}(\text{NO}_2)_4^{2-}$ [16], ClO_2^- [17], пирогосфатные комплексные ионы меди [18], тетратионат [19] и др.

Следует отметить, что в случае восстановления катионов перезарядка поверхности также оказывает существенное влияние на течение процесса, как это было показано Я. М. Колотырским и Л. А. Медведевой [20] на примере восстановления иона водорода на Pb, Cd и Tl электродах. В этом случае, однако, наблюдаемые явления отличны от таковых для анионов [21].

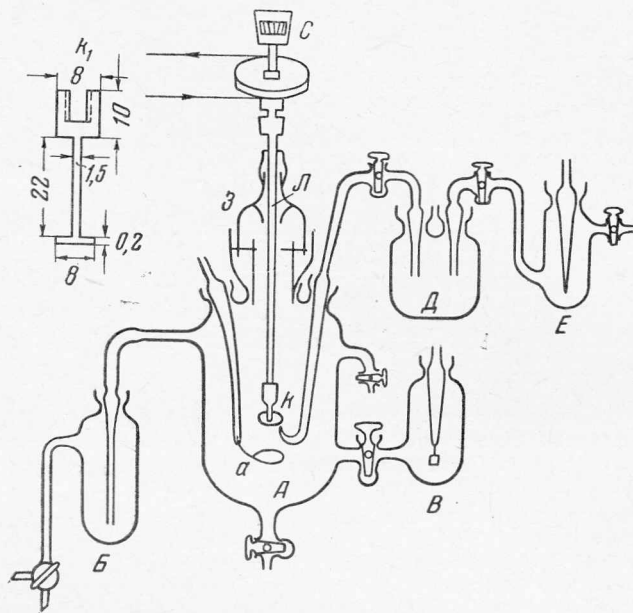


Рис. 1. Прибор для измерений на вращающемся электроде и электрод к нему

В настоящей работе исследовано восстановление ряда легко восстанавливаемых анионов на ртутном электроде. Часть данных этой работы была опубликована ранее [21—23].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа проводилась на установках с вращающимся медным амальгированным электродом и с ртутным капельным электродом. Измерения на вращающемся электроде производились в ячейке, изображенной на рис. 1. Помещенный в боковой сосуд Б исследуемый раствор после продувания его водородом в течение одного часа перекачивался в центральную ячейку А, в которой находился навинченный на стальной стержень Л медный дисковый амальгированный электрод к*. Стержень Л был покрыт стеклянной трубкой от колпачка ртутного затвора 3. После перекачивания раствора в ячейку А (до полного покрытия обеих сторон диска) электрод к подвергался катодной поляризации током $5 - 10 \cdot 10^{-4} \text{ А}$ в течение $5 - 10 \text{ мин.}$, причем ано-

* Амальгмирование навинченного на стержень Л электрода, предварительно очищенного погружением на несколько секунд в концентрированную азотную кислоту, производилось путем катодной поляризации его в отдельном стаканчике с подкисленным азотной кислотой (1 : 1000) 1%-ным раствором $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ током $2 \cdot 10^{-4} \text{ А}$ в течение 2 мин. Анодом при амальгировании служил платиновый электрод. Амальгированный электрод тщательно ополаскивался водой, после чего собирался прибор для работы. В работе применялись два электрода k_1 и k_2 с площадями нижней поверхности дисков 0,50 и 0,126 см^2 , один из которых изображен на рис. 1.

дом служил платиновый электрод в ячейке В*. Затем часть раствора из ячейки А сливалась через кран таким образом, чтобы только нижняя поверхность дискового электрода оставалась погруженной в раствор, пропускание водорода прекращалось, дисковый электрод при помощи мотора приводился во вращение (скорость вращения определялась счетчиком числа оборотов С, который одновременно служил для подачи напряжения на электрод К), и производилось измерение поляризационной кривой. В процессе измерения катодом являлся дисковый электрод, анодом — платиновое кольцо а. Сила тока регистрировалась миллиамперметром, потенциал определялся относительно нормального каломельного электрода Е. В боковом сосуде Д находился тот же раствор, что и в ячейке А. Все измерения велись при температуре $23 \pm 2^\circ \text{C}$.

В ряде случаев на кривых, измеренных в разбавленных растворах, наблюдается, как уже было указано, падение тока после достижения им некоторого предельного значения. В этих случаях измерение непрерывной кривой представляло некоторые трудности, так как в области падения тока в процессе измерения имел место «проскок» части кривой: непрерывное увеличение напряжения после достижения некоторой максимальной силы тока приводило к резкому сдвигу потенциала и резкому падению тока. При снятии кривой в обратном направлении, от больших поляризаций к меньшим, после достижения некоторого минимального значения силы тока происходил резкий подъем тока и сдвиг потенциала в положительную сторону. Это явление носит общий характер при поляризационных измерениях, если на поляризационной кривой имеются максимум и минимум силы тока и сопротивление цепи достаточно велико, как это обычно имеет место в случае разбавленных растворов. Причины его возникновения были разобраны А. Н. Фрумкиным и В. Г. Левичем [24] в связи с рассмотрением так называемых полярографических максимумов. Для измерения $I-\varphi$ кривой в интервале между максимумом и минимумом силы тока необходимо по возможности снизить сопротивление в цепи, при помощи которой производится наложение напряжения на электрод.

Ячейка для измерения поляризационных кривых на ртутном капельном электроде была подобна описанной ранее [25]. Константы капилляра с круглым сечением: скорость вытекания ртути $m=0,864$ мг/сек, период капания τ , измеренный в растворе 1 N KCl при потенциале $-0,40$ V (нормальный каломельный электрод) — 5 сек. Потенциал ртутной капли измерялся относительно нормального каломельного электрода с точностью от 2 до 5 mV. Сила тока определялась при помощи зеркального гальванометра завода «Эталон» с максимальной чувствительностью $4,6 \cdot 10^{-9}$ А/мм. Измерения в растворах $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ и $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ проводились в атмосфере водорода, во всех остальных случаях при работе с капельным электродом растворы насыщались азотом, из которого предварительно были удалены следы кислорода пропусканием через нагретую до 100°C печь с силикагелем, на который была нанесена восстановленная мелкодисперсная медь. Опыты с капельным электродом производились в воздушном термостате при температуре $25 \pm 1^\circ \text{C}$.

В работе применялись тщательно очищенные реактивы: $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, KMnO_4 , $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, KCl, KBr и Na_2SO_4 были два раза перекристаллизованы из дважды перегнанной воды (KCl и Na_2SO_4 дополнительно прокалены); КОН — продукт разложения водой амальгамы калия, полученной при электролизе раствора KCl; K_2PtCl_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ и $(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6$ были предоставлены акад. И. И. Черняевым; K_2PtCl_6 приготовлен взаимодействием KCl с H_2PtCl_6 , полученной при растворении чистой платины в царской водке. Растворы K_2HgI_4 готовились смешением растворов HgCl_2 и KJ (взятых в отношении 1 : 4 молям). Остальные реактивы, применявшиеся в работе, были однократно перекристаллизованы, ртуть и вода были дважды перегнаны.

Все приведенные ниже поляризационные кривые исправлены на ток фона. Выше указывалось, что рабочей площадью вращающегося электрода являлась нижняя поверхность диска. Из-за невозможности доводить уровень раствора всегда до одной и той же высоты нельзя было точно судить о величине площади части электрода, которая была погружена

* При работе с вращающимся электродом использовались растворы, приготовленные на воде, имеющей pH 5—5,5. При катодной поляризации достаточно большими плотностями тока происходило выделение водорода, в результате чего растворы несколько подщелачивались; после работы pH растворов, определенные при помощи стеклянного электрода, были равны 6,5—7.

в раствор. Использовать какие-либо изоляторы для покрытия нерабочей части поверхности электрода было нежелательно, так как в этом случае в раствор могли попасть загрязнения. Для внесения поправки на изменение площади электрода в настоящей работе величины токов на кривых, измеренных на вращающемся электроде, обычно исправлялись таким образом, чтобы значения предельных токов, соответствующих одинаковым концентрациям восстанавливающегося иона и постоянной скорости вращения электрода, были одинаковыми. Это исправление, как правило, не превышало 10% от величины измеряемого тока.

Кривые, измеренные на ртутном капельном электроде, обычно были осложнены полярографическими максимумами. На большинстве рисунков части кривых, осложненные максимумами, не приводятся.

Электровосстановление персульфат-аниона

Измерения на ртутном капельном электроде в растворах $K_2S_2O_8$ в присутствии малых количеств постороннего электролита показали, что на поляризационных кривых восстановления $S_2O_8^{2-}$ -аниона в этих условиях наблюдаются специфические минимумы тока. Вопрос о природе

этих минимумов мог быть однозначно решен только при помощи электрода, свободного от недостатков капельного электрода, связанных с движением поверхности ртутных капель. С этой целью в работе был применен вращающийся электрод, на котором была проведена серия измерений.

Рис. 2 иллюстрирует зависимость формы поляризационной кривой восстановления $S_2O_8^{2-}$ -аниона на амальгмированном медном вращающемся электроде от общей концентрации электролита в растворе. Подобно тому как это имеет

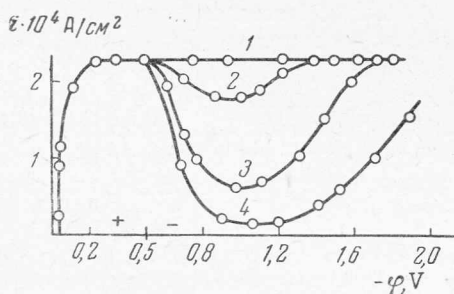


Рис. 2. Влияние постороннего электролита (Na_2SO_4) на восстановление $10^{-3}N K_2S_2O_8$ на вращающемся электроде k_1 ($m = 3,8$ об./сек.). Концентрации Na_2SO_4 : 1—1N; 2—0,1N; 3—0,008N и 4—0,01N.

место при работе с капельным электродом, на кривых, измеренных на вращающемся электроде, наблюдается специфический минимум тока, причем по мере увеличения концентрации Na_2SO_4 глубина его уменьшается, и при концентрации Na_2SO_4 , равной 1N, минимум полностью исчезает. Уже эти данные показывают, что специфические минимумы на поляризационных кривых не связаны с особенностями капельного электрода.

Вращающийся электрод, кроме того, может быть использован для определения кинетической или диффузионной природы токов в различных частях поляризационной кривой. Для этого необходимо найти зависимость величин этих токов от скорости вращения электрода. На рис. 3—6 представлено влияние изменения скорости вращения на поляризационные кривые восстановления $S_2O_8^{2-}$ -анионов. При измерении этих кривых степень погружения электрода в раствор данного состава была всегда одна и та же, так как при переходе от одной скорости вращения электрода к другой раствор не заменялся каждый раз свежим, а измерения велись в том же растворе. Поэтому при этих измерениях для растворов определенного состава исключалась трудность, связанная с невозможностью точно фиксировать рабочую площадь электрода, и не требовалось вносить исправления в величины токов. Данные о величинах токов на различных участках кривых сведены в табл. 1, в которой I_{d1} —предельные токи в области кривой до спада, I_{d2} — предельные токи в области

Таблица 1

Состав раствора	Площадь электр. см ²	$I_{d_1} \cdot 10^5$ А	$I_{\min} \cdot 10^5$ А	$I_{d_2} \cdot 10^5$ А	m об./сек.	$\frac{I_{d_1} \cdot 10^5}{\sqrt{m}}$	$\frac{I_{d_2} \cdot 10^5}{\sqrt{m}}$
$2 \cdot 10^{-3}N K_2S_2O_8$	0,126	1,5	0,3	—	0,25	3,00	—
То же	0,126	3,8	0,3	—	1,85	2,79	—
» »	0,126	6,0	0,3	—	4,50	2,83	—
» »	0,126	8,9	0,4	—	9,50	2,89	—
$2 \cdot 10^{-3}N K_2S_2O_8 +$ $+ 1N Na_2SO_4$	0,126	4,2	—	—	2,30	2,76	—
То же	0,126	6,0	—	—	4,20	2,92	—
» »	0,126	8,4	—	—	9,00	2,80	—
$5 \cdot 10^{-3}N K_2S_2O_8 +$ $+ 5 \cdot 10^{-3}N Na_2SO_4$	0,50	35,0	14,0	36,0	1,50	28,6	29,4
То же	0,50	59,0	14,0	61,0	4,00	29,5	30,5
$5 \cdot 10^{-3}N K_2S_2O_8 +$ $+ 4,5 \cdot 10^{-2}N Na_2SO_4$	0,50	26,0	—	—	0,90	27,4	—
То же	0,50	42,0	39	—	2,20	28,3	—
» »	0,50	56,0	40	—	3,80	28,7	—

кривой после подъема, $I_{\min}$ —минимальные токи и m —скорость вращения электрода.

Из табл. 1 следует, что величины предельных токов пропорциональны $\sqrt{m}$ и, следовательно, определяются скоростью диффузионного процесса, в то время как значения $I_{\min}$ практически от скорости вращения не

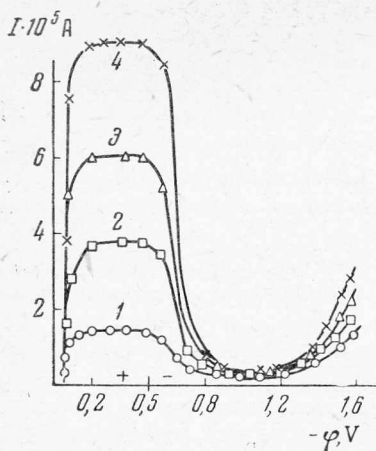


Рис. 3. Зависимость токов восстановления $2 \cdot 10^{-3}N K_2S_2O_8$ от скорости вращения электрода k_2 . Число оборотов электрода в секунду: 1—0,25; 2—1,85; 3—4,50 и 4—9,50

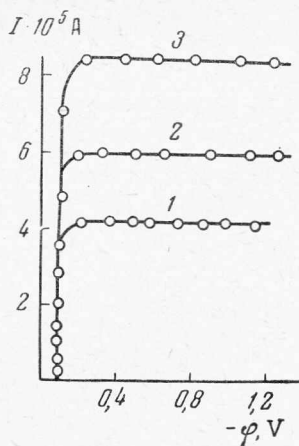


Рис. 4. Зависимость токов восстановления $2 \cdot 10^{-3}N K_2S_2O_8 + 1N Na_2SO_4$ от числа m оборотов электрода k_2 в секунду: 1—2,30; 2—4,20; 3—9,00

зависят и, следовательно, определяются скоростью самого электрохимического процесса.

То обстоятельство, что специфические особенности капельного электрода не мешают правильному измерению поляризационных кривых восстановления $S_2O_8^{2-}$ -аниона, позволило проводить дальнейшие измерения на этом электроде. Следовало только учесть возможные изменения состава растворов при измерениях. Специальными опытами было показано, что даже длительное (24 часа и более) стояние водных растворов $K_2S_2O_8$ при ком-

натной температуре не приводит к существенным изменениям их состава. поляризационные кривые свежеприготовленных и старых растворов с достаточной точностью совпадают, что согласуется и с данными по кинетике разложения $S_2O_8^{2-}$ -аниона в водных растворах [26]. Изменения на кривых наблюдаются после длительного нахождения растворов персуль-

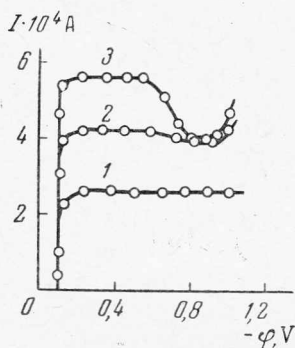


Рис. 5

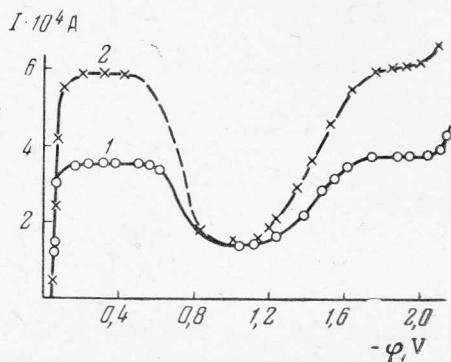


Рис. 6

Рис. 5. Изменение $I - \phi$ кривой восстановления $5 \cdot 10^{-3} N K_2S_2O_8 + 0,45 N Na_2SO_4$ на вращающемся электроде k_1 при изменении скорости вращения электрода от 0,9 об./сек. (1) до 2,2 об./сек. (2) и 3,8 об./сек. (3)

Рис. 6. $I - \phi$ кривые восстановления $5 \cdot 10^{-3} N K_2S_2O_8 + 5 \cdot 10^{-3} N Na_2SO_4$ на вращающемся электроде k_1 при различных числах оборотов электрода в секунду: 1 — 1,50; 2 — 4,00

фата над ртутью. Однако, даже в этом случае, за время, требуемое для измерения поляризационной кривой на капельном электроде (1 час), заметных изменений не происходит. Поэтому приводимые ниже данные о влиянии различных факторов на электрохимическое восстановление $S_2O_8^{2-}$ -аниона были получены с капельным электродом.

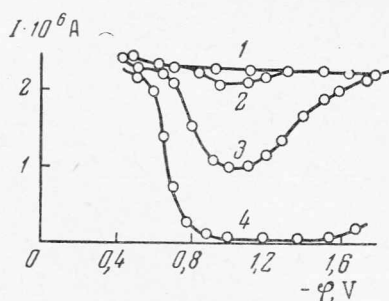


Рис. 7. Восстановление $10^{-3} N K_2S_2O_8$ на капельном электроде в присутствии KCl в концентрациях: 1 — 0,1 N; 2 — 0,05 N; 3 — 0,009 N и 4 — 0

На рис. 7 представлены данные о влиянии концентрации хлористого калия на восстановление $10^{-3} N$ раствора $K_2S_2O_8$ на ртутном капельном электроде. Точно такая же зависимость тока от общей концентрации электролита наблюдалась и при использовании в качестве постороннего электролита KBr. При сравнении этих данных с кривыми, измеренными на капельном электроде в растворах $K_2S_2O_8$ с добавками разных количеств Na_2SO_4 , было отмечено, что для достижения одних и тех же величин минимальных токов на $I - \phi$ кривых требуется ввести в раствор несколько больше Na_2SO_4 , чем KCl или

KBr (при сравнении их эквивалентных концентраций). Более подробные данные о влиянии природы аниона приведены в [27].

Еще сильнее влияет на поляризационные кривые восстановления $S_2O_8^{2-}$ -аниона изменение зарядности катиона постороннего электролита. Из рис. 8 и 9, а также из рис. 3 ранее опубликованной работы [22] видно, что увеличение зарядности катиона прибавленной в раствор соли

приводит к заметному уменьшению концентрации его, достаточной для уничтожения минимума на кривой ($\text{Ba}^{2+} - 10^{-3} M$; $\text{La}^{3+} - 2 \cdot 10^{-5} M$; $\text{Th}^{4+} - 10^{-4} M$). Подобным же образом ведет себя и ион тетрабутиламмония $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+$, при концентрации которого, равной $5 \cdot 10^{-5} M$, минимум на кривой полностью исчезает. Следует отметить, что многозарядные катионы, как это видно, например, из рис. 9, производят более сильное

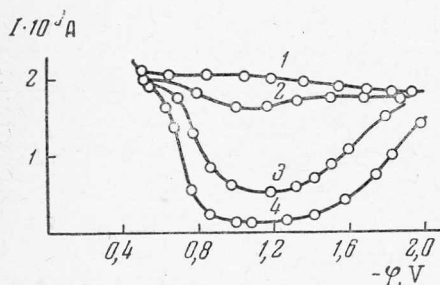


Рис. 8. Влияние ионов Ba^{2+} на восстановление $10^{-3} N \text{ K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ на капельном электроде. Концентрации BaCl_2 : 1 — $2 \cdot 10^{-3} N$; 2 — $2 \cdot 10^{-4} N$; 3 — $2 \cdot 10^{-5} N$ и 4 — 0

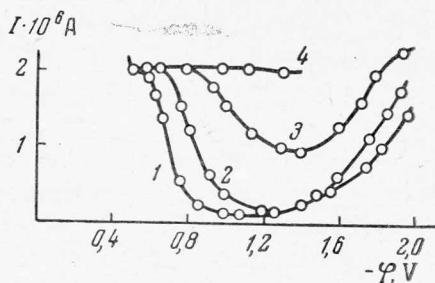


Рис. 9. Влияние ионов Th^{4+} на восстановление $10^{-3} N \text{ K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ на капельном электроде. Концентрации $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$: 1 — 0; 2 — $10^{-6} M$; 3 — $10^{-5} M$ и 4 — $10^{-4} M$

воздействие на нисходящую, чем на восходящую часть поляризационной кривой восстановления персульфат-аниона, лежащую при более отрицательных потенциалах.

Измерение кривых в растворах персульфата при разных значениях pH показало, что изменение pH от 5 до 11, которое достигалось слабым подкислением или подщелачиванием раствора, не изменяет вида поляризационных кривых восстановления $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ -аниона.

Электровосстановление феррицианид-аниона

Поляризационные кривые восстановления $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ -аниона на ртутном капельном электроде несколько напоминают поляризационные кривые,

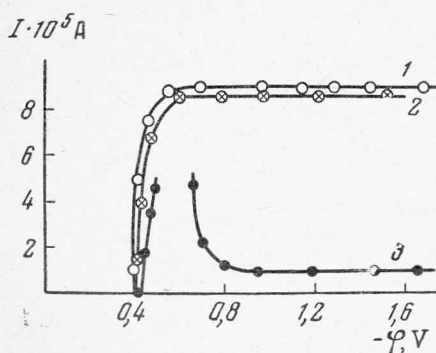


Рис. 10. $I - \phi$ кривые восстановления $3 \cdot 10^{-3} N \text{ K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, измеренные на вращающемся электроде k_1 при $m = 3,7$ об./сек. в присутствии Na_2SO_4 : 1 — $0,1 N$; 2 — $7 \cdot 10^{-3} N$; 3 — без Na_2SO_4

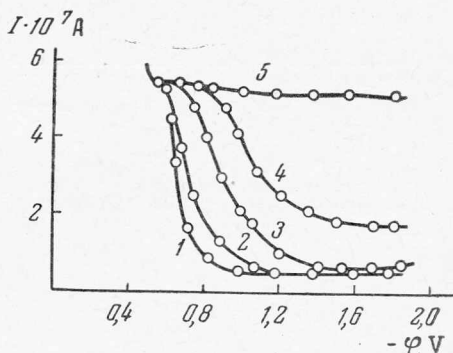


Рис. 11. Влияние ионов La^{3+} на восстановление $10^{-3} N \text{ K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ на капельном электроде. Концентрации $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$: 1 — 0; 2 — $9 \cdot 10^{-7} M$; 3 — $3 \cdot 10^{-6} M$; 4 — $5 \cdot 10^{-6} M$; 5 — $2,5 \cdot 10^{-5} M$

полученные при восстановлении $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ -аниона, так как представляют собою нормальные полярографические кривые при относительно большой ($0,1 N$) концентрации фона (Na_2SO_4) и обнаруживают спад тока при потенциале $-0,6 \text{ V}$ в случае меньших общих концентраций электролита

(рис. 2 прежней работы [22]). Такая же картина наблюдается и при использовании вращающегося электрода (рис. 10). Однако, в отличие от иона $S_2O_8^{2-}$, феррицианид-ион дает менее глубокие минимумы на кривых при одной и той же концентрации фона и характеризуется отсутствием второго подъема на поляризационной кривой при более отрицательных потенциалах.

В остальном наблюдается большее сходство между поведением анионов $S_2O_8^{2-}$ и $Fe(CN)_6^{3-}$. Влияние посторонних анионов (Cl^- , CN^- , SO_4^{2-}) на кривые восстановления $Fe(CN)_6^{3-}$ подобно влиянию их в случае восстановления $S_2O_8^{2-}$ -аниона: при одной и той же эквивалентной концентрации одновалентных ионов Cl^- и CN^- и двухвалентного иона SO_4^{2-} величины минимальных токов на кривых для растворов, содержащих Cl^- и CN^- , одинаковы и превышают минимальные токи растворов с ионами SO_4^{2-} . Многозарядный катион La^{3+} , подобно тому, что уже было описано в случае восстановления $S_2O_8^{2-}$ -аниона, уничтожает минимум на кривой восстановления $Fe(CN)_6^{3-}$ -аниона (рис. 11) уже при концентрации $2,5 \cdot 10^{-5} M$.

Электровосстановление анионов $PtCl_4^{2-}$ и $PtCl_6^{2-}$

Восстановление платиновых комплексных анионов на твердом электроде трудно поддается изучению из-за постоянного изменения истинной поверхности электрода вследствие осаждения на нем металлической пла-

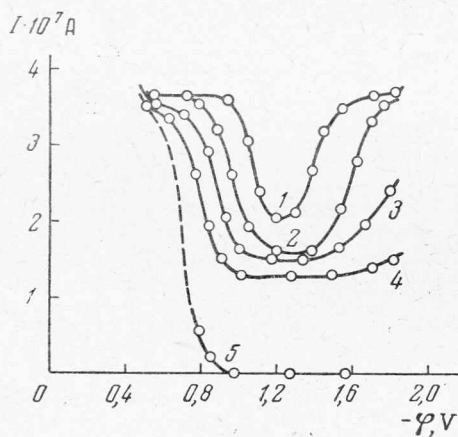


Рис. 12. Восстановление $10^{-4}N K_2PtCl_6$ на капельном электроде в присутствии KCl в концентрациях: 1—1N; 2—0,1N; 3—0,01N; 4—0,0009N и 5—0

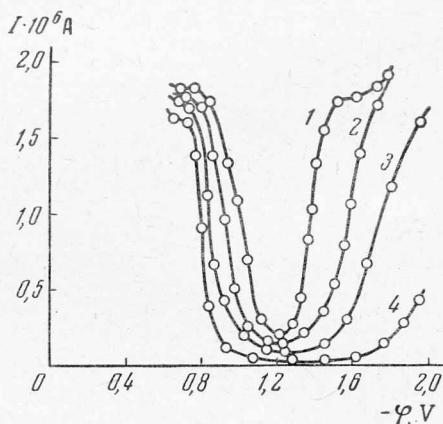


Рис. 13. Восстановление на капельном электроде $10^{-3}N K_2PtCl_4$ в присутствии KCl в концентрациях: 1—1N; 2— $10^{-1}N$; 3— $9 \cdot 10^{-3}N$; 4—0

тины. Измерения на капельном электроде приводят к поляризационным кривым со специфическими минимумами тока, отличающимися, однако, от кривых ионов, рассмотренных выше. Минимум тока наблюдается в относительно более узком интервале потенциалов и не исчезает даже при прибавлении KCl в концентрации 1N, хотя и становится при этом еще уже. Это иллюстрируется рис. 12 для $PtCl_6^{2-}$ -аниона и рис. 13 для $PtCl_4^{2-}$ -аниона.

Ионы $PtCl_6^{2-}$ и $PtCl_4^{2-}$ различно ведут себя в водных растворах. Как показали наши опыты, первый не изменяется при длительном стоянии как разбавленных растворов, так и растворов с добавками KCl или Na_2SO_4 в больших концентрациях. Ион же $PtCl_4^{2-}$ при длительном нахождении в растворе без добавок гидролизуются, что приводит к изменению вида

поляризационной кривой со временем (рис. 14). Кроме того, оба иона окисляют ртуть при соприкосновении растворов со ртутью без прохождения тока, что осложняет измерения. Однако если измерения проводить достаточно быстро, то указанные эффекты не влияют на поляризационные кривые восстановления обоих ионов в растворах без добавок или в присутствии KCl. Иная картина наблюдается при добавлении в растворы KBr или KJ. На рис. 15 представлено влияние таких добавок на восстановление этих анионов. Как видно из рисунка, Br^- и J^- -ионы не только уве-

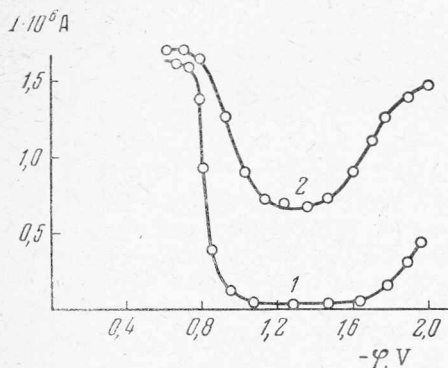


Рис. 14. Изменение вида $I-\varphi$ кривой восстановления $10^{-3}\text{N K}_2\text{PtCl}_4$ на капельном электроде со временем нахождения соли в растворе. Кривая 1 — свежеприготовленный раствор, кривая 2 — после стояния в течение 24 час.

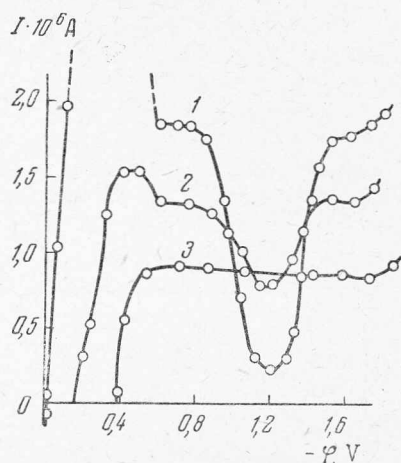


Рис. 15. Влияние ионов Cl^- , Br^- , J^- на кривую восстановления PtCl_4^{2-} -аниона на капельном электроде. Растворы содержат $10^{-3}\text{N K}_2\text{PtCl}_4$ в присутствии: 1 — 1N KCl ; 2 — 1N KBr ; 3 — 1N KJ .

личивают минимальный ток на кривой, но и снижают предельный ток. Такая же картина наблюдается и при восстановлении PtCl_6^{2-} -аниона в присутствии Br^- и J^- -ионов. В отличие от кривых для растворов с KCl, кривые для растворов с KBr и, особенно, с KJ заметно меняются во времени в сторону уменьшения тока.

Влияние катиона La^{3+} на кривые восстановления PtCl_4^{2-} - и PtCl_6^{2-} -анионов подобно влиянию его в случае растворов $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ и $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$: эффект, производимый 10^{-3}M раствором $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ в случае PtCl_6^{2-} -иона, например, эквивалентен действию $1\text{N Na}_2\text{SO}_4$. Однако и в этом случае полного исчезновения минимума на кривых не происходит.

Электровосстановление MnO_4^- -аниона

Анион MnO_4^- , подобно ионам $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, PtCl_4^{2-} и PtCl_6^{2-} , начинает восстанавливаться на ртутном капельном электроде при достаточно положительных значениях потенциала. Однако в отличие от этих анионов он не дает специфических минимумов тока на поляризационных кривых. Иногда при измерении точек кривой путем перехода от положительных к отрицательным потенциалам удается наблюдать минимум тока, однако он связан, повидимому, с образованием пленки на ртути из-за окисления ее перманганатом, так как этот минимум исчезает при измерении, если вести его в обратной последовательности.

Электровосстановление анионов IrCl_6^{2-} и RhCl_6^{3-}

Поляризационные кривые восстановления ионов IrCl_6^{2-} и RhCl_6^{3-} (рис. 16 и 17) характеризуются спадом тока при потенциалах $\sim -0,6 \text{ В}$, если концентрация постороннего электролита невелика, и приобретают

форму нормальных полярографических кривых в присутствии большого количества посторонней соли. Отсутствие предельного тока на кривых

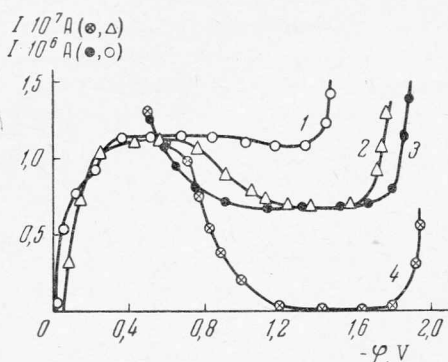


Рис. 16

Рис. 16. $I-\varphi$ кривые восстановления на капельном электроде. 1— $10^{-3}N(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6 + 1N\text{KCl}$; 2— $10^{-4}N(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6 + 10^{-2}N\text{KCl}$; 3— $10^{-3}N(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$; 4— $10^{-4}N(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$

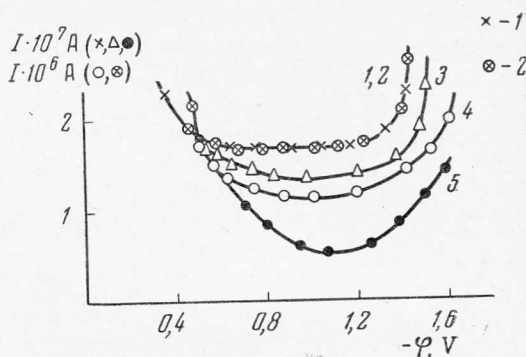


Рис. 17

Рис. 17. $I-\varphi$ кривые восстановления на капельном электроде: 1— $10^{-4}N(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6 + 1N\text{KCl}$; 2— $10^{-3}N(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6 + 1N\text{KCl}$; 3— $10^{-4}N(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6 + 10^{-2}N\text{KCl}$; 4— $10^{-3}N(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6$; 5— $10^{-4}N(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6$

в области значительных отрицательных потенциалов связано, повидимому, с разрядом ионов водорода из молекул воды, каталитически ускоряемым иридием и родием.

Электровосстановление анионов HgJ_4^{2-}

Растворы $2 \cdot 10^{-4}N\text{K}_2\text{HgJ}_4 + 2 \cdot 10^{-4}N\text{KCl}$, $2 \cdot 10^{-3}N\text{K}_2\text{HgJ}_4 + 2 \cdot 10^{-3}N\text{KCl}$ и $2 \cdot 10^{-3}N\text{K}_2\text{HgJ}_4 + 1N\text{KCl}$ дают на ртутном капельном электроде нормальные полярографические волны, не зависящие от концентрации ионов фона.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Приведенные экспериментальные данные относятся к электровосстановлению анионов, восстановление которых начинается при потенциалах, лежащих положительнее точки нулевого заряда ртути ($-0,5\text{ V}$ по нормальному каломельному электроду). Эти данные показывают, что на поляризационных кривых восстановления исследованных анионов (за исключением анионов MnO_4^- и HgJ_4^{2-}) в достаточно разбавленных растворах наблюдается минимум тока, не связанный с особенностями капельного электрода*. О природе этих минимумов, обычно исчезающих при прибавлении в раствор избытка постороннего электролита, можно судить по влиянию скорости размешивания раствора на форму поляризационной кривой. В то время как пропорциональность предельных токов I_d и I_{d_2} величине $\sqrt{m}$ свидетельствует о диффузионном их характере, независимость $I_{\text{мин}}$ от m показывает, что токи в минимуме кривой не контролируются диффузией.

В настоящее время не представляется еще возможным дать исчерпывающую теорию явлений, происходящих при электровосстановлении анионов. В первую очередь необходимо, однако, подчеркнуть, что мы имеем здесь дело с поверхностным явлением, зависящим от условий разряда на границе металл/раствор, и отграничить его от объемного эффекта, на-

* Позднее Н. В. Николаевой, Н. С. Шапиро и А. Н. Фрумкин [28] было доказано наличие специфического минимума на поляризационных кривых восстановления $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ также на свинцовом и кадмиевом электродах.

блюдаемого при электровосстановлении анионов, обладающего одной общей особенностью с изучаемым явлением. А именно, при электровосстановлении анионов, на что впервые указал Я. Гейровский [29], в объеме раствора возникает электрическое поле, препятствующее обусловленному диффузией переносу аниона к поверхности электрода. При добавлении постороннего электролита напряженность этого поля падает, уменьшаясь в пределе до нуля. Поэтому при восстановлении анионов величина предельного тока диффузии и миграции должна расти при увеличении концентрации фона. В последнее время К. Вагнер [30] показал, что задержка переноса анионов этим полем может объяснить некоторые явления, наблюдаемые при восстановлении анионов, например, в присутствии плохо проводящих пленок. Сходство между этим эффектом и явлениями, изучаемыми в настоящей работе, ограничивается, однако, тем, что в обоих случаях увеличение концентрации фона вызывает увеличение плотности тока, в остальном же между обоими случаями имеются глубокие различия.

Существование объемного градиента потенциала электролита в отсутствие фона эквивалентно изменению коэффициента диффузии аниона; поэтому и при наличии этого градиента плотность тока при изменении режима размешивания следует обычным законам диффузионной кинетики, в то время как, согласно вышесказанному, величины $I_{\text{мин}}$ от скорости размешивания не зависят.

Задержки, связанные с объемным падением потенциала, очевидно, не могут зависеть от знака заряда электрода, что является характерной особенностью рассматриваемых нами явлений. Для внесения окончательной ясности в этот вопрос мы приведем еще количественный расчет изменения плотности тока электровосстановления анионов при введении в раствор избытка постороннего электролита. Для этого рассмотрим условия движения ионов в электролите K_nA_1 (K — однозарядный катион) при электровосстановлении аниона, протекающем без участия ионов водорода по реакции:



для простейшего случая диффузионного слоя постоянной толщины l .

Обозначим концентрацию анионов на расстоянии x от электрода через $(c_{A_1})_x$ и $(c_{A_2})_x$, концентрацию катиона через $(c_K)_x$, потенциал через φ_x , концентрацию катиона в объеме раствора $(c_K)_l$ через c . Из условия электронейтральности следует

$$(c_K)_x = n_1(c_{A_1})_x + n_2(c_{A_2})_x. \quad (2)$$

Краевые условия в случае электролиза раствора K_nA_1 , при предельной плотности тока i :

$$(c_{A_1})_0 = 0; \quad (c_{A_1})_l = \frac{c}{n_1}; \quad (c_{A_2})_l = 0; \quad \varphi_l = 0. \quad (3)$$

Так как катион во время электролиза при стационарном режиме не движется, то

$$(c_K)_x = ce^{-\varphi_x F/RT}. \quad (4)$$

Количество анионов A_1 , подходящих к электроду, и анионов A_2 , уходящих от него, связаны с плотностью тока законом Фарадея. Отсюда, учитывая уравнение (1), следует, что при стационарном режиме

$$mD_{A_1} \frac{\partial (c_{A_1})_x}{\partial x} - m(c_{A_1})_x \frac{\partial \varphi_x}{\partial x} u_{A_1} = \frac{i}{F}, \quad (5)$$

$$\frac{m}{p} D_{A_2} \frac{\partial (c_{A_2})_x}{\partial x} - \frac{m}{p} (c_{A_2})_x \frac{\partial \varphi_x}{\partial x} u_{A_2} = -\frac{i}{F}, \quad (6)$$

где D_{A_1} , D_{A_2} — коэффициенты диффузии, u_{A_1} и u_{A_2} — «абсолютные» подвижности анионов, i — плотность катодного тока. Выражая подвижности анионов через коэффициенты диффузии по формуле Нернста, находим из (5) и (6)

$$mD_{A_1} \frac{\partial (c_{A_1})_x}{\partial x} - m(c_{A_1})_x \frac{\partial \varphi_x n_1 F}{\partial x RT} D_{A_1} = \frac{i}{F}, \quad (7)$$

$$\frac{m}{p} D_{A_2} \frac{\partial (c_{A_2})_x}{\partial x} - \frac{m}{p} (c_{A_2})_x \frac{\partial \varphi_x n_2 F}{\partial x RT} D_{A_2} = -\frac{i}{F}. \quad (8)$$

Уравнения (7) и (8) при наличии условий (2), (3) и (4) достаточны для решения поставленной задачи. Решение это может быть, однако, получено аналитическим путем только в частном случае, когда $n_1 = n_2 = n$, рассмотрением которого в дальнейшем мы и ограничимся. Складывая уравнения (7) и (8), в этом случае получаем

$$\frac{\partial \ln \left[D_{A_1} (c_{A_1})_x + \frac{1}{p} D_{A_2} (c_{A_2})_x \right]}{\partial x} - \frac{\partial \varphi_x n F}{\partial x RT} = 0,$$

откуда, принимая во внимание условия (3):

$$\varphi_0 = \frac{RT}{nF} \ln \frac{n}{p} \frac{D_{A_2} (c_{A_2})_0}{D_{A_1} c}. \quad (9)$$

Чтобы определить φ_0 , необходимо исключить из (9) неизвестную величину $(c_{A_2})_0$. Согласно (2), (3) и (4):

$$(c_{A_2})_0 = \frac{(c_K)_0}{n} = \frac{c}{n} e^{-\varphi_0 F / RT}. \quad (10)$$

Из (9) и (10) следует

$$\varphi_0 = \frac{1}{n+1} \frac{RT}{F} \ln \frac{D_{A_2}}{p D_{A_1}}. \quad (11)$$

Из (7), (8) и (2) следует далее

$$\frac{\partial (c_K)_x}{\partial x} - (c_K)_x \frac{nF}{RT} \frac{\partial \varphi_x}{\partial x} = \frac{ni}{mF} \left(\frac{1}{D_{A_1}} - \frac{p}{D_{A_2}} \right) \quad (12)$$

и, согласно (4)

$$(n+1) \frac{\partial}{\partial x} e^{-\varphi_x F / RT} = \frac{ni}{mFc} \left(\frac{1}{D_{A_1}} - \frac{p}{D_{A_2}} \right). \quad (13)$$

Интегрируя уравнение (13), получаем

$$e^{-\varphi_0 F / RT} - 1 = \frac{ni}{(n+1)mFc} \left(\frac{p}{D_{A_2}} - \frac{1}{D_{A_1}} \right) l. \quad (14)$$

Из (14), принимая во внимание (11), можно найти значение предельного тока $(i_d)'$:

$$(i_d)' = \frac{m(n+1)Fc}{nl} \frac{(pD_{A_1}/D_{A_2})^{1/(n+1)} - 1}{\frac{p}{D_{A_2}} - \frac{1}{D_{A_1}}}. \quad (15)$$

В присутствии избытка индифферентного электролита предельный ток $(i_d)''$, очевидно, равен

$$(i_d)'' = \frac{m c F D_{A_1}}{n l}. \quad (16)$$

Из (15) и (16) следует

$$\frac{(i_d)'}{(i_d)''} = \frac{(n+1) \left[\left(p \frac{D_{A_1}}{D_{A_2}} \right)^{1/(n+1)} - 1 \right]}{p \frac{D_{A_1}}{D_{A_2}} - 1}. \quad (17)$$

В случае электровосстановления $S_2O_8^{2-}$ $n = p = 2$, $\frac{D_{A_1}}{D_{A_2}} = \frac{u_{A_1}}{u_{A_2}} = 1,08$ и, следовательно,

$$\frac{(i_d)'}{(i_d)''} = \frac{3 [2,16]^{1/3} - 1}{1,16} = 0,76,$$

$$\varphi_0 = - \frac{RT}{zF} \ln 2,16 = -0,0065 \text{ V}.$$

Проведенный расчет показывает, что максимально возможное изменение предельного тока восстановления аниона персульфата при прибавлении индифферентного электролита, вызванное объемным падением потенциала, относительно невелико (в соответствии с малой величиной φ_0) и не сравнимо с наблюдаемыми различиями между $I_{\text{мин}}$ и I_d . Точность определения I_d из-за некоторой неопределенности величины рабочей поверхности электрода, о которой упоминалось выше, в наших опытах была недостаточно велика для того, чтобы делать выводы о зависимости I_d от концентрации фона и проверить приведенный здесь расчет. В дальнейшем предполагается восполнить этот пробел. В настоящей работе зависимость I_d от концентрации фона не учитывалась.

В. Г. Левич для объяснения природы минимальных токов восстановления $S_2O_8^{2-}$ -аниона предположил замедленное проникновение ионов из объема к поверхности электрода в пределах двойного электрического слоя [31]. При этом, однако, автор не располагал экспериментальными данными об увеличении токов при дальнейшем сдвиге потенциала в отрицательную сторону, для объяснения которых потребовалось бы дополнительное предположение о туннельном эффекте. Поскольку схема В. Г. Левича без такого дополнительного предположения не может охватить всей поляризационной кривой восстановления анионов, в настоящей работе была сделана попытка объяснить экспериментальные данные по восстановлению анионов на иной основе, а именно, исходя из предположения о замедленном разряде анионов и о существовании равновесия между анионами в двойном слое и анионами в объеме раствора.

Однако предсказанный В. Г. Левичем эффект замедленного проникновения в достаточно разбавленных растворах должен существовать и, весьма вероятно, будет обнаружен при дальнейшем развитии экспериментальных работ в этой области.

Исходя из сделанных нами предположений, уравнение для плотности тока i нужно написать в виде

$$i = k [A]_s \exp \left[- \frac{f \alpha (\varphi - \psi_1) F}{RT} \right], \quad (18)$$

где k — константа скорости реакции, φ — электродный потенциал, ψ_1 — потенциал на расстоянии ионного радиуса от поверхности электрода и $[A]_s$ — поверхностная концентрация восстанавливаемого аниона, связанная с объемной концентрацией $[A]$ уравнением

$$[A]_s = [A] \exp \frac{n \psi_1 F}{RT} \quad (19)$$

(n — валентность аниона). Из уравнений (18) и (19) следует

$$i = k [A] \exp \frac{\alpha F}{RT} \left(-\varphi + \frac{n + \alpha}{\alpha} \psi_1 \right). \quad (20)$$

Для расчета поляризационных кривых по уравнению (20) необходимо знать зависимость ψ_1 -потенциала от φ , которая для одно-однозарядного электролита дается уравнением

$$(\varphi - \psi_1) k' = 2 \sqrt{\frac{RTDc}{2\pi}} \operatorname{sh} \frac{F\psi_1}{2RT}. \quad (21)$$

В уравнении (21) k' — величина емкости двойного слоя в предположении, что расстояние между его обкладками определяется радиусом иона, знак заряда которого противоположен знаку заряда поверхности электрода, а D — диэлектрическая постоянная в пределах диффузной части двойного слоя. В настоящей работе при расчете ψ_1 -потенциалов для случая восстановления $S_2O_8^{2-}$ из водных растворов на ртутном электроде величина D

была принята равной 81, а величина k' равной $19 \mu F$ для отрицательно заряженной и $38 \mu F$ для положительно заряженной поверхности ртути. Выбор последней величины не имеет практического значения для сопоставления с результатами опыта, так как последнее фактически могло быть проведено лишь при потенциалах, при которых заряд поверхности отрицателен. Учитывая результаты емкостных измерений Грэхэма [32], которые не были нам известны к моменту выполнения приводимых здесь расчетов, выбранное значение k' для отрицательно заряженной поверхности следует считать несколько завышенным, однако небольшое искажение этой величины не отразится существенно на полученных результатах.

Анализ уравнения (20) при учете зависимости ψ_1 от φ показывает, что в разбавленных растворах рост i с ростом отрицательного φ про-

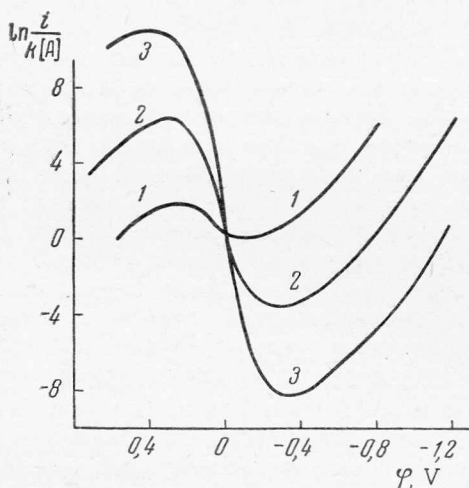


Рис. 18. Вычисленные кривые зависимости логарифма плотности тока от потенциала электрода для случая электровосстановления анионов в присутствии постороннего одно-однозарядного электролита в концентрациях: 1 — 0,1N; 2 — 0,01N; 3 — 0,001N (φ — по отношению к потенциалу нулевого заряда ртути)

исходит не монотонно. При определенном значении φ дальнейшее возрастание катодной поляризации приводит к спаду тока. Уменьшение его продолжается в некотором интервале потенциалов, а по достижении определенного значения φ прекращается и снова сменяется возрастанием тока. Зависимость i от φ , найденная по уравнению (20) с учетом уравнения (21), пред тавлена на рис. 18. Подробности расчета приведены в диссертации Г. М. Флорианович [33].

На опыте, однако, не удастся получить кривые, которые можно было бы непосредственно сопоставить с кривыми рис. 18, так как опытные кривые осложнены диффузионными ограничениями, не позволяющими, в частности, наблюдать участки, на которых величины токов превышали бы значения предельных токов диффузии. Для обнаружения кинетических ограничений на i — φ кривых восстановления анионов желательно поэтому по возможности увеличивать диффузионные токи. Этого можно достичь, например, увеличением скорости вращения электрода, на котором происходит восстановление аниона. Так, на рис. 5 представлены поляризационные кривые восстановления $S_2O_8^{2-}$ -аниона на вращающемся электроде, измеренные при разных скоростях вращения электрода. Как видно

из рисунка, относительно большая скорость вращения дает возможность наблюдать минимум на кривой (кривая 3). Снижение скорости вращения настолько уменьшает предельный ток, что эффект спада тока обнаружить уже не удастся (кривая 1). Это обстоятельство свидетельствует о том, что отсутствие специфических минимумов на кривых восстановления некоторых анионов может быть связано с условиями проведения опыта, т. е. с недостаточной скоростью размешивания электролита и низкими значениями предельных токов диффузии, перекрывающими эффекты кинетических токов.

Влияние диффузионных ограничений на форму поляризационных кривых восстановления анионов следует всегда учитывать.

Так, независимо от величины предельного тока диффузии во всех случаях, когда величина i/i_d не является очень малой, для сравнения экспериментальных данных с теоретическими в уравнение (20) следует вводить поправку на концентрационную поляризацию:

$$\frac{i}{1 - (i/i_d)} = k [A] \exp \frac{\alpha F}{RT} \left(-\varphi + \frac{n + \alpha}{\alpha} \psi_1 \right). \quad (22)$$

Для расчета зависимости i от φ по уравнению (22) нужно знать величины n , k и α . По смыслу n может иметь только небольшие целочисленные значения. В случае раствора $K_2S_2O_8$ значение $n = 2$ означало бы, что реагирующей частицей является анион $S_2O_8^{2-}$, значение $n = 1$ — что реагирующей частицей являются, например, анионы $KS_2O_8^-$ или $HS_2O_8^-$.

Задаваясь определенными значениями n , можно из экспериментальных данных подобрать значения k и α , наилучшим образом удовлетворяющие уравнению (22). При этом удобнее пользоваться выражением

$$\lg \frac{I}{1 - (I/I_d)} = \lg k [A] + \frac{\alpha F}{2,3 RT} \left(-\varphi + \frac{n + \alpha}{\alpha} \psi_1 \right), \quad (23)$$

т. е. записать уравнение (22) в логарифмической форме и заменить плотности тока i в уравнении (22) на силу тока I . В случае капельного электрода под I подразумевается среднее значение силы тока. Замена i на I в этом случае хотя и вносит некоторую погрешность из-за изменения площади капель при изменении потенциала, однако, как можно показать, не приводит к заметным ошибкам в определении k и α .

Для определения α целесообразно использовать восходящий участок поляризационной кривой при потенциалах более отрицательных, чем точка нулевого заряда электрода. Действительно, при использовании восходящей части кривой при положительных φ необходимо было бы учитывать не только реакцию растворения ртути, но и адсорбцию анионов в этой области, так как, как было показано Т. В. Калиш и А. Н. Фрумкиным [27], адсорбция анионов существенно влияет на собственно электрохимический процесс восстановления $S_2O_8^{2-}$ -аниона в этой области потенциалов.

Для определения α удобно применять метод последовательного приближения к правильному значению. Для этого из экспериментальных данных следует найти наклон прямой, выражающей зависимость $\lg \left(\frac{I}{1 - (I/I_d)} \right)$ от $-\varphi$, и принять его равным $\alpha F / 2,3 RT$. Рассчитанное по этому наклону значение α_1 , отличное от истинного значения α из-за пренебрежения величиной ψ_1 , следует подставить в уравнение (23) и, построив прямую, выражающую зависимость $\lg \left(\frac{I}{1 - (I/I_d)} \right)$ от $\left(-\varphi + \frac{n + \alpha}{\alpha} \psi_1 \right)$, найти коэффициент ее наклона, из которого рассчитать α_2 .

Подобное графическое построение следует продолжать, пока не будет получено значение α_n , с точностью до 0,01 совпадающее со значением α_{n-1} . Это значение α_n можно считать окончательным; подставив его в уравнение (23), можно получить значение k из определенной пары значений I и φ . Зная k и α для выбранного значения n , можно по уравнению (23) определить I при разных φ (для данных концентраций аниона $[A]$ и предельного тока I_d) и, построив кривую зависимости I от φ , сравнить ее с опытной. Такие расчеты были проведены для случая восстановления $S_2O_8^{2-}$ -аниона из $10^{-3}N$ $K_2S_2O_8$ в присутствии разных количеств KCl , причем n было принято равным двум, найденное значение α составило 0,28, и определенное по точке минимального тока в растворе с концентрацией KCl , равной 0,01 N , значение k оказалось равным

$1,2 \cdot 10^3 \text{ (A / cm}^2 \text{) / (моль / cm}^3 \text{)}$.

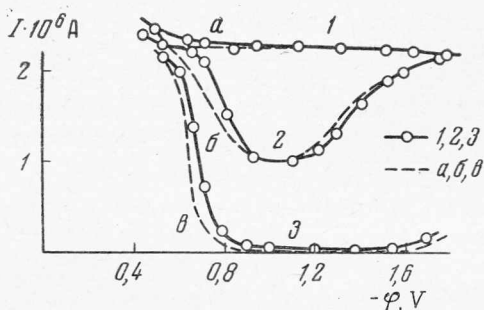


Рис. 19. Сопоставление I — φ кривых восстановления $10^{-3}N$ $K_2S_2O_8$ в присутствии KCl , измеренных на капельном электроде (1, 2, 3) и рассчитанных по уравнению (23) при $n = 2$, $\alpha = 0,28$ и $k = 1,2 \cdot 10^3$ (а, б, в). Концентрации KCl : 1 и а — 0,1 N ; 2 и б — 0,01 N ; 3 и в — 0,001 N .

о возможности количественного выражения процесса восстановления аниона $S_2O_8^{2-}$ при помощи уравнения (23).

Дополнительными расчетами было показано, что допущение $n = 1$ приводит к зависимости I от φ , отличной от найденной на опыте при восстановлении $K_2S_2O_8$. Это указывает на то, что восстановлению подвергается не однозарядный, а двузарядный анион. Последнее согласуется с экспериментальными данными о независимости формы поляризационных кривых восстановления $S_2O_8^{2-}$ от рН раствора, проверенной в настоящей работе для области рН от 5 до 11.

Помимо указанного совпадения экспериментальных и теоретических I — φ кривых подтверждением правильности применения теории замедленного разряда анионов к случаю восстановления $S_2O_8^{2-}$ является и влияние посторонних катионов и анионов на характер этих кривых. Это влияние проявляется в облегчении восстановления анионов в присутствии многозарядных катионов и в затруднении его в присутствии многозарядных анионов (см. рис. 8, 9). С точки зрения рассмотренной выше теории это обстоятельство может быть объяснено изменением ψ_1 -потенциала в присутствии посторонних многозарядных ионов.

Тот факт, что многозарядные катионы оказывают наиболее сильное влияние на процесс восстановления $S_2O_8^{2-}$ в области не слишком отрицательных значений φ , может быть объяснен предположением об образовании ионных пар из восстанавливаемых и посторонних ионов, которое должно иметь место преимущественно в этой области потенциалов.

Как указывалось выше, специфический минимум на I — φ кривых наблюдается не только при восстановлении персульфат-аниона, но также и других исследованных анионов, за исключением MnO_4^- и HgJ_4^{2-} .

Отсутствие минимума на поляризационных кривых при восстановлении иона MnO_4^- может быть связано, прежде всего, с тем, что ион MnO_4^- является однозарядным, т. е. величина n в уравнении (20) равна

единице. Малое значение n обуславливает относительно небольшую величину коэффициента $(n + \alpha)/\alpha$, стоящего перед ψ_1 и определяющего (при данном соотношении между φ и ψ_1) характер $I - \varphi$ кривой, которая в этом случае может не иметь минимума. Спад тока на поляризационной кривой восстановления однозарядного аниона может, однако, иметь место, если α имеет достаточно малое значение, так как уменьшение α приводит к возрастанию коэффициента $(n + \alpha)/\alpha$. С этой точки зрения, можно было бы объяснить описанный в литературе спад тока на $I - \varphi$ кривой восстановления однозарядного иона ClO_2^- , хотя наблюдаемая в этом случае зависимость от pH раствора заставляет считать более вероятным, что реагирующей частицей при восстановлении ClO_2^- является двухзарядный анион ортоформы HClO_2^{2-} [17]. Отсутствие минимумов на поляризационных кривых восстановления MnO_4^- -аниона может быть также связано с недостаточной величиной достигнутых предельных токов диффузии.

Поведение аниона HgJ_4^{2-} при электровосстановлении на капельном электроде заслуживает более детального изучения. Возможно, что исключительно высокая адсорбируемость иода на ртути приводит к образованию мостиков между поверхностью металла и анионным комплексом, даже при заметном отрицательном заряде поверхности, благодаря чему обеспечивается возможность протекания реакции восстановления.

Из данных, приведенных в экспериментальной части, видно, что для всех остальных исследованных ионов влияние заряда поверхности, а также посторонних катионов и анионов на протекание реакции восстановления, подобно их влиянию на восстановление $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Однако сходство в поведении всех анионов является только качественным, и объяснить явления, наблюдаемые при их восстановлении, при помощи таких же простых предположений, как в случае $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, не удастся.

Так, например, при восстановлении $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ -аниона на $I - \varphi$ кривых вплоть до значений $\varphi = -2\text{V}$ не наблюдается подъема тока после его падения. Расчет постоянной α уравнения (23), произведенный по нисходящему участку кривой, приводит к значению $\alpha = 0,5$ при $n = 3$. Рассчитанная по уравнению (23) для случая $\alpha = 0,5$ и $n = 3$ кривая $I - \varphi$ значительно отклоняется от экспериментальной кривой восстановления $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ -аниона, так как характеризуется подъемом тока после его падения. Если принять $n = 2$, то расчет приводит к $\alpha = 0,3$ и также дает $I - \varphi$ кривую с минимумом тока и с последующим его подъемом. Возможно, что отсутствие в этом случае второго подъема связано с затруднением проникновения трехзарядного аниона в пределы двойного слоя, на которое указал В. Г. Левич.

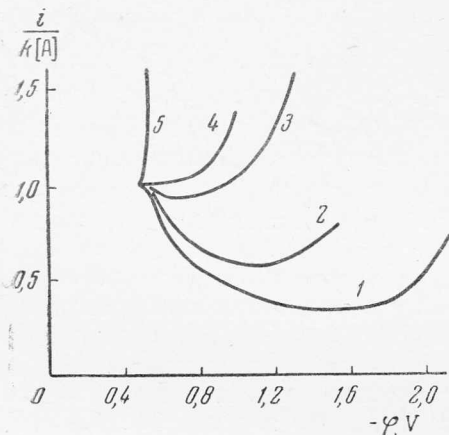
Еще большее различие между теорией и опытом наблюдается в случае комплексных анионов платины. Поляризационные кривые восстановления этих ионов имеют, как указывалось выше, относительно узкие минимумы, не исчезающие даже при прибавлении большого избытка постороннего электролита. Это явление не может быть истолковано на основе простой теории, так как столь резкие изменения тока не могут иметь места при изменениях ψ_1 -потенциала, возможных, например, при нормальной концентрации фона. Правда, при определенном подборе постоянных в уравнении (23) можно получить минимумы на вычисленных $I - \varphi$ кривых и для случая высокой общей концентрации электролита. Однако, как это видно из рис. 20, такие минимумы не соответствуют узким минимумам, наблюдаемым на опыте. Кроме того, в рамки вышеизложенной простой теории не укладывается и факт относительно малого влияния концентрации постороннего электролита на характер поляризационной кривой в области ее нисходящей ветви.

В настоящее время нельзя еще дать теории, которая полностью

охватывала бы все эти явления; в первую очередь необходима дальнейшая экспериментальная работа. Однако для случая платиновых анионов можно высказать следующие предположения. Несомненно, что в отличие от случая восстановления $S_2O_8^{2-}$ наблюдаемая картина может быть истолкована только как результат наложения друг на друга двух различных процессов. Для трактовки первого процесса, протекающего при потенциалах, более положительных, чем потенциал минимума на $i-\varphi$ кривой, необходимо учесть значительную специфическую адсорбируемость, которой должны обладать анионы типа $PtCl_6^{2-}$ и которую мы

не учитывали в случае $S_2O_8^{2-}$. При наличии специфической адсорбции, как это следует из формы электрокапиллярных кривых таких электролитов, как KJ, может происходить резкое изменение поверхностной концентрации аниона с ростом отрицательного электродного потенциала даже при высокой общей концентрации электролита. Отсюда вытекает и возможность резкого спада тока при потенциале десорбции аниона, который лежит, вообще говоря, значительно отрицательнее потенциала нулевого заряда ртути. С таким предположением согласуется и факт более слабого влияния ионов La^{3+} на электровосстановление платиновых комплексогенных анионов по сравнению со случаем, например, $S_2O_8^{2-}$. Для специфически адсорбирующегося аниона общая концентрация электролита не столь существенна, так как диффузность двойного слоя в этом случае всегда нарушена, и поэтому действие ионов La^{3+} не может сильно сказаться.

Рис. 20. $\frac{i}{k[A]}-\varphi$ кривые, рассчитанные по уравнению (23) для общей концентрации раствора $c = 1N$ и для $n=2$ при разных значениях α : 1—0,10; 2—0,12; 3—0,15; 4—0,16 и 5—0,20



Правда, в присутствии многозарядных катионов, как это показал, например, Л. М. Штифман [34], некоторая адсорбция поверхностно-активных анионов наблюдается и при отрицательном заряде электрода. Однако анионы, адсорбированные в этих условиях, не находятся в том тесном контакте с поверхностью электрода, который характеризует поведение поверхностно-активных анионов при положительных или слабо отрицательных зарядах электрода, что, вероятно, приводит к замедлению реакции восстановления.

Подъем тока, наступающий при потенциалах, более отрицательных, чем потенциал минимума $i-\varphi$ кривой, соответствует протеканию реакции восстановления в условиях, качественно, несомненно, отличных от условий протекания первого процесса. Это обстоятельство нашло свое отражение и в работе Лайтинена и Онштотта [15]. Однако последние связывают второй подъем на $i-\varphi$ кривой с восстановлением «неадсорбированных» анионов; физический смысл этого утверждения остается пока неясным.

Возможно, что при достаточно отрицательных φ анионы располагаются относительно ртути иначе, чем при более положительных φ . Можно, например, предположить нарушение плоской симметрии аниона $PtCl_4^{2-}$, приводящее при отрицательных φ к приближению к поверхности ртути атомов платины, что создает новые пути для протекания электродной реакции.

Наконец, возможно, что при достаточно отрицательных значениях φ имеет место туннельный переход электрона, при котором восстановление

анионов происходило бы без взаимодействия их с поверхностью электрода.

При рассмотрении вопроса об электровосстановлении анионов особенности этого процесса до сих пор целиком связывались с отталкиванием между анионом и отрицательно заряженной поверхностью электрода. Необходимо отметить, однако, что между восстановлением катионов, с одной стороны, анионов (и нейтральных частиц), с другой, — имеется еще одно отличие, а именно: в случае восстановления катионов абсолютная величина заряда частицы, а следовательно, и ее степень гидратации при восстановлении снижаются, вследствие чего активированный комплекс располагается ближе к поверхности электрода, чем реагирующая частица. Напротив, при электровосстановлении аниона абсолютная величина заряда и гидратация активированного комплекса должны превышать соответствующие величины для реагирующей частицы, и переход от последней к активированному комплексу соответствует удалению от поверхности электрода. Это различие должно приводить, как легко показать, к заметным различиям в условиях пересечения потенциальных кривых начального и конечного состояния элементарного электрохимического акта реакции восстановления в случаях восстановления анионов и катионов, особенно при значительных отрицательных потенциалах электрода. Дальнейшее исследование должно показать, необходимо ли учитывать эти обстоятельства при истолковании особенностей электрохимического поведения анионов. Большое значение для построения более полной теории будут иметь данные о температурном коэффициенте скорости реакций восстановления анионов, и только по получении этих данных можно будет окончательно решить вопрос о роли туннельных переходов электронов. Работа в этом направлении в настоящее время продолжается.

Необходимо, наконец, обратить внимание при объяснении при помощи тех или иных предположений экспериментальных данных на возможность протекания в растворах, содержащих сложные анионы, различных реакций помимо реакции электровосстановления аниона. Так, для платиновых анионов большую роль играют реакции гидролиза этих ионов, приводящие к образованию аквокомплексов, в свою очередь, способных диссоциировать с отщеплением ионов водорода, а также реакции замещения, если в растворе присутствуют какие-либо другие ионы [16]. Эти и другие возможные реакции влияют на характер $I-\varphi$ кривых, что видно, например, по изменению их формы со временем нахождения исследуемых солей в растворе и по изменениям, происходящим после прибавления в раствор галоидных ионов (см. рис. 14, 15).

ВЫВОДЫ

1. Исследовано восстановление ряда анионов на ртутном капельном и амальгамированном вращающемся катодах. Показано, что на $I-\varphi$ кривых восстановления $S_2O_8^{2-}$, $Fe(CN)_3^{3-}$, $PtCl_4^{2-}$, $PtCl_3^{-}$, $IrCl_3^{-}$, $RhCl_3^{-}$ при не слишком высоких общих концентрациях электролита наблюдаются специфические минимумы тока. В разбавленных растворах спад тока происходит при потенциалах, близких к точке нулевого заряда ртути.

2. Показано, что специфическая форма поляризационных кривых восстановления анионов не связана с применением капельного электрода.

3. Исследована природа минимальных токов на поляризационных кривых восстановления $S_2O_8^{2-}$ -аниона. Показано, что эти токи не являются диффузионными.

4. Исследовано влияние посторонних катионов на процесс восстановления анионов. Показано, что катионы влияют на величины минимальных токов, увеличивая их. Эффект действия катионов тем больше, чем выше их зарядность и концентрация. Действие катионов проявляется сильнее всего при не слишком больших отрицательных зарядах поверхности.

5. Показано, что зависимость силы тока от потенциала и концентрации фона, наблюдаемая при восстановлении $S_2O_8^{2-}$ -аниона количественно объясняется при предположении о замедленном разряде аниона и существовании равновесия между анионами в двойном слое и в объеме раствора.

6. Рассмотрены различные возможности объяснения формы поляризационных кривых, наблюдаемых при электровосстановлении $Fe(CN)_6^{3-}$, $PtCl_4^{2-}$ и $PtCl_6^{2-}$ -анионов.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
15.II.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Tokuoка, Col. czech. chem. com., 4, 444, 1932.
2. J. Heyrovsky, Actualités scientifiques et industr., 90, Paris, 1934.
3. M. Tokuoка, J. Ruzicka, Col. czech. chem., com., 6, 339, 1934.
4. A. Rylich, Col. czech. chem. com., 7, 288, 1935.
5. E. Orlemann, I. Kolthoff, Journ. Amer. Chem. Soc., 64, 1970, 1942.
6. E. Voricka, Col. czech. chem. com., 8, 349, 1936.
7. А. Н. Фрумкин, С. И. Жданов, ДАН, 92, 629, 1953; 96, 793, 1954.
8. J. Masek, Chem. Listy, 46, 683, 1952.
9. А. Н. Фрумкин, Actualités scientifiques et industr., Paris, 1936, стр. 373.
10. М. А. Ворсина, А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 17, 295, 1943.
11. Т. А. Крюкова, ДАН, 65, 517, 1949.
12. J. Lingane, H. Kerlinger, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 13, 77, 1941.
13. I. M. Kolthoff, G. Matsuyama, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 17, 615, 1945.
14. P. Souchay, Analyt. Chim. Acta, 2, 17, 1948.
15. H. A. Laitinen, E. I. Onstott, Journ. Amer. Chem. Soc., 72, 4565, 1950.
16. Н. В. Николаева, В. Н. Преснякова, ДАН, 87, 61, 1952.
17. N. Konopick, Monatsh. f. Chem., 83, 255, 1952.
18. А. И. Левин, Е. А. Укше, Н. С. Брылина, ДАН, 88, 697, 1953.
19. J. Zezula, Chem. Listy, 47, 492, 1953.
20. Я. М. Колотыркин, Л. А. Медведева, Журн. физ. химии, 25, 1355, 1951; Труды Совещания по электрохимии, Изд-во АН СССР, 1953, стр. 369.
21. А. Н. Фрумкин, Вестн. МГУ, № 9, 37, 1952.
22. А. Н. Фрумкин, Г. М. Флорианович, ДАН, 80, 907, 1951.
23. А. Н. Фрумкин, Труды Совещания по электрохимии, Изд-во АН СССР, 1953, стр. 21.
24. А. Н. Фрумкин, В. Г. Левич, Журн. физ. химии, 21, 1335, 1947.
25. З. А. Иофа, А. Н. Колычев, Журн. физ. химии, 14, 58, 1940.
26. I. M. Kolthoff, I. K. Miller, Journ. Amer. Chem. Soc., 73, 3055, 1951.
27. Т. В. Калиш, А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 28, 473, 1954.
28. Н. В. Николаева, Н. С. Шапиро, А. Н. Фрумкин, ДАН, 86, 581, 1952.
29. Я. Гейровский, Полярографический метод, теория и практическое применение, ОНТИ, Л., 1937, стр. 28.
30. C. Wagner, Journ. Electrochem. Soc., 101, 181, 1954.
31. В. Г. Левич, ДАН, 67, 309, 1949.
32. D. C. Grahame, Journ. Electrochem. Soc., 98, 343, 1951; D. C. Grahame, M. A. Roth, J. I. Cummings, Journ. Amer. Chem. Soc., 74, 4422, 1952; D. C. Grahame, B. Soderberg, Journ. Chem. Phys., 22, 449, 1954.
33. Г. М. Флорианович, Электровосстановление анионов на ртутном катоде, Диссертация, МГУ, 1951.
34. Л. М. Штифман, ДАН, 63, 709, 1948.