

Вестник МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

№ 4—1957

А. Н. ФРУМКИН, Н. В. НИКОЛАЕВА-ФЕДОРОВИЧ

ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ АНИОНОВ И АДсорбЦИЯ КАТИОНОВ

Настоящий обзор, посвященный влиянию катионов на некоторые электрохимические процессы, следует начать с рассмотрения электровосстановления анионов, так как исследование именно этих явлений заставило нас обратить в последнее время внимание на вопросы адсорбции катионов.

Вопрос об электровосстановлении анионов давно интересовал электрохимиков, так как уже в середине прошлого века, во времена Якоби, было известно, что для получения хороших гальванических осадков некоторых металлов, например серебра, необходимо применять комплексные цианистые электролиты, в которых, как мы знаем, серебро находится в виде аниона. Но с теоретической точки зрения, по-видимому, с самого начала представлялось не совсем понятным, каким образом отрицательно заряженная частица присоединяет дальнейшие отрицательные заряды. Большинство исследователей считало, что в этом случае на катоде реагируют не сами анионы, а образующиеся в результате их диссоциации катионы, например катионы Ag^+ . Однако, как впервые указал Ф. Габер [1], при значительной прочности анионных комплексов подача катионов путем диссоциации аниона будет слишком медленной для того, чтобы обеспечить протекание тока измеримой плотности, так что приходится сделать допущение о возможности непосредственного восстановления анионов. Более точные определения природы разряжающихся частиц, которыми мы обязаны Г. Геришеру [2] и И. Корыта [3], привели к выводу, до некоторой степени промежуточному между указанными двумя точками зрения. Сущность этого вывода состоит в том, что в системах, содержащих в равновесии комплексные соединения с различным числом отрицательных зарядов, например $\text{Cd}(\text{CN})_4^{--}$, $\text{Cd}(\text{CN})_3^-$, $\text{Cd}(\text{CN})_2$, по-видимому, в первую очередь подвергаются восстановлению частицы, имеющие меньшее число отрицательных зарядов, хотя концентрация их может быть и более низкой; возможность прямого восстановления анионов не была, однако, поставлена под сомнение. В работах, проводившихся нами, вопрос о природе частицы, подвергающейся восстановлению, не мог вызвать особых сомнений, поскольку мы использовали в первую очередь системы, в которых держатся частицы только одного типа. О возможности восстановления

анионов мы упомянули здесь лишь для того, чтобы разграничить различные направления исследования, относящиеся к проблеме восстановления анионов. Работы, рассматриваемые в настоящем обзоре, были начаты в 1949 г., когда Т. А. Крюкова [4] при исследовании процесса восстановления аниона персульфата $S_2O_8^{--}$ на капельном ртутном электроде получила поляризационные кривые аномальной формы. На этих кривых после обычного начального подъема и достижения предельного тока диффузии наблюдался спад тока. Этот спад наблюдался при потенциалах, когда поверхность ртути приобретала вследствие возрастающей катодной поляризации отрицательный заряд. Кривые, полученные с помощью капельного электрода в части, соответствующей положительному заряду поверхности, искажены посторонним эффектом—полярографическим максимумом 1-го рода, поэтому мы приводим данные, полученные позже с помощью вращающегося амальгамированного электрода (рис. 1) [5].

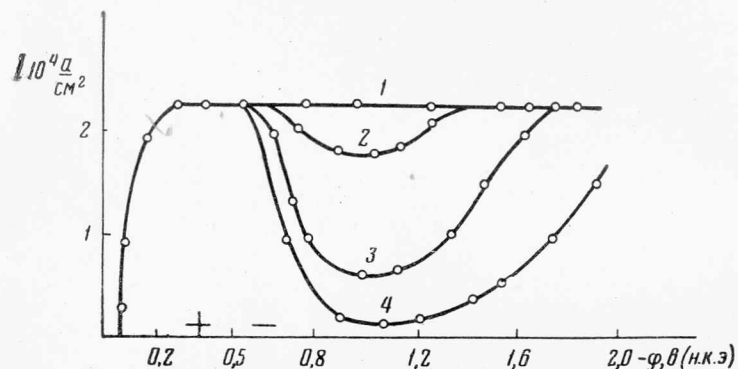
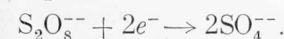


Рис. 1. Зависимость плотности тока от потенциала при восстановлении 10^{-3} н. $K_2S_2O_8$ на амальгамированном вращающемся электроде в присутствии разных количеств Na_2SO_4 : 1—1 н. Na_2SO_4 , 2—0,1 н. Na_2SO_4 , 3—0,008 н. Na_2SO_4 , 4—без добавки

Явление спада тока было объяснено отталкиванием отрицательно заряженной частицы $S_2O_8^{--}$ поверхностью электрода, замедляющим протекание электрохимического процесса несмотря на то, что энергетические условия по мере роста катодной поляризации становятся все более благоприятными. Как мы впоследствии обнаружили, аналогичные кривые уже были описаны ранее в литературе по аналитической полярографии некоторых анионов, например комплексных роданидов [6], однако при этом не было обращено внимание на принципиальное отличие этих явлений от обычных полярографических максимумов первого рода. В дальнейшем исследование явлений, наблюдающихся при электровосстановлении анионов, было значительно расширено благодаря работам, проведенным на кафедре электрохимии Московского университета и в Институте физической химии Академии наук СССР Г. М. Флорианович, Н. В. Николаевой, Т. В. Калиш, Б. Б. Дамаскиным и другими, а также А. И. Левиным и А. А. Дьяковым в Свердловске, Г. Лайтиненом, Е. Онштоттом и П. Кивало в США, И. Жежуля и И. Корыта в Праге, М. Сикирским в Варшаве, Н. Кононик в Австрии и другими. В настоящее время аналогичные явления констатированы для нескольких десятков анионов и можно считать, что они имеют общий характер по крайней мере для анионов, которые несут два или более отрицательных заряда; они наблюдались при использовании электродов из ртути [4, 5, 7], амальгамы таллия [8] и твердых электродов из Cd, Pb [9],

Cu [10], Pt [11], Fe и Ag [12] и даже в неводных растворах [13]. Наконец, как показали недавно П. Кивало и Г. Лайтинен [14], аналогичные поляризационные кривые могут быть получены и при восстановлении такой частицы, как $Pt(NH_3)_2Cl_2$, которая в целом не заряжена, но в состав которой входят отрицательно заряженные атомы. Накопленный в этой области опытный материал довольно значителен, и мы не будем пытаться охватить его в данном обзоре (тем более, что некоторые из исследованных систем являются, по-видимому, весьма сложными), а ограничимся в основном теми выводами, которые исследование электровосстановления анионов позволяет сделать по вопросу о строении двойного слоя и об адсорбции катионов на поверхности ртути. В качестве объекта исследования особенно удобным оказался анион $S_2O_8^{--}$. Это объясняется тем, что персульфаты легко могут быть получены в чистом виде, относительно устойчивы в водных растворах, и восстановление их происходит по простой схеме:



Возможно, что сначала присоединяется один электрон:



а затем восстанавливается радикал-ион $SO_4^{\cdot-}$. Электронный механизм был под-

твержден исследованием обратного процесса окисления аниона SO_4^{--} . Так, в работе М. А. Герович, Р. И. Каганович и В. Н. Васильева [15] было показано, что персульфат, образующийся при окислении SO_4^{--} на платине в воде, меченной O^{18} , не содержит избыточного O^{18} , что делает вероятным чисто электронный механизм реакции окисления сульфата, а следовательно, и обратной ей реакции восстановления персульфата.

Повышение концентрации индифферентного электролита вызывает повышение тока электровосстановления анионов. Явление это в случае разных анионов проявляется в разной степени. Так, минимум на I, φ -кривой аниона персульфата полностью исчезает в 1 н. NQ_2SO_4 (рис. 1), тогда как добавление KCl к K_2PtCl_4 приводит лишь к сужению области спада тока (рис. 2)* [5]. Реакция восстановления особенно чувствительна к посторонним электролитам в случае аниона $Fe(CN)^{--}_6$, когда для подавления спада тока, так было показано Н. В. Николаевой и Г. М. Фуражковой**, бывает достаточно следов электролитов, которые поступают в раствор из недостаточно устойчивых сортов стекла. Эффективность действия индифферентного электролита тем выше, чем выше заряд катиона;

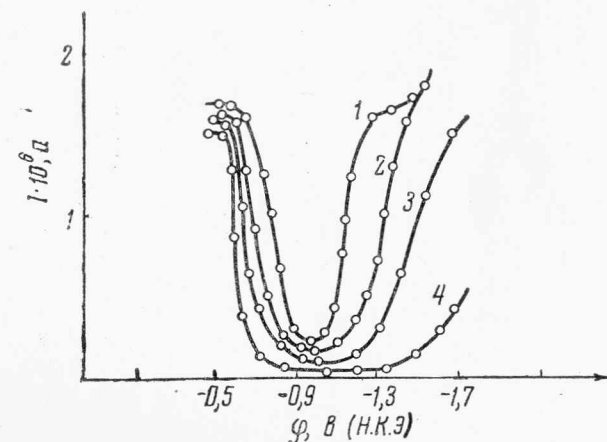


Рис. 2. Зависимость силы тока от потенциала при восстановлении 10^{-3} н. K_2PtCl_4 на ртутном капельном электроде в присутствии KCl: 1—1 н. KCl, 2—0,1 н. KCl, 3—0,01 н. KCl, 4—без KCl

* На рис. 2, как и на других, где приводятся данные, полученные с помощью капельного электрода, даны только те части кривых, которые относятся к отрицательным зарядам поверхности, так как части, относящиеся к положительным, искажены сильно выраженными полярографическими максимумами первого рода.

** Г. М. Фуражкова. Дипломная работа. Химический факультет МГУ, 1955 г.

так, ионы La^{+++} подавляют минимум на кривой восстановления персульфата уже в очень малых концентрациях (рис. 3) [15]. Интересно, что подавляющее действие иона тория на минимум поляризационной кривой персульфата, как показала Т. В. Калиш*, возрастает при подкислении раствора (рис. 4), что можно объяснить повышением заряда катиона Th:

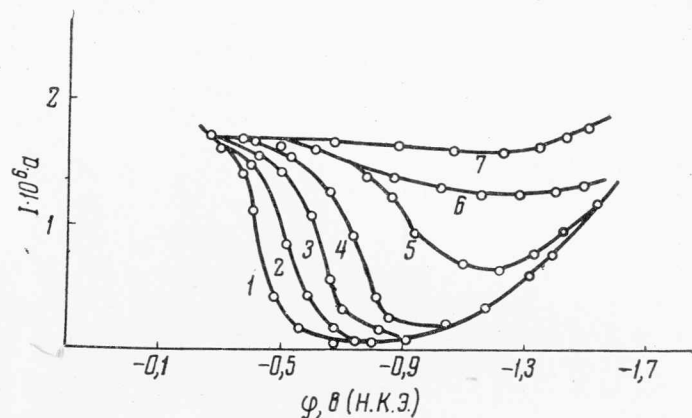


Рис. 3. Влияние добавок LaCl_3 на восстановление 10^{-3} н. $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ на ртутном капельном электроде: 1—без добавки, 2— $3 \cdot 10^{-6}$ М LaCl_3 , 3— $6 \cdot 10^{-6}$ М LaCl_3 , 4— $9 \cdot 10^{-6}$ М LaCl_3 , 5— $1,5 \cdot 10^{-5}$ М LaCl_3 , 6— $2 \cdot 10^{-5}$ М LaCl_3 , 7— $5 \cdot 10^{-5}$ М LaCl_3

при более низких рН в растворе имеются четырехзарядные ионы Th^{++++} , которые при повышении рН переходят в ионы типа $\text{Th}(\text{OH})^{+++}$ с меньшим числом зарядов.

Зависимость ускоряющего действия на процесс восстановления анионов была констатирована Я.Гейровским и его сотрудниками [16], кото-

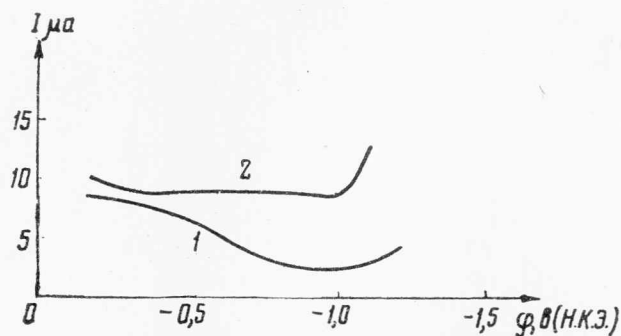


Рис. 4. Поляризационные кривые восстановления 10^{-4} М $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ в присутствии: 1— $1,6 \cdot 10^{-4}$ М $\text{ThCl}_4 + 10^{-3}$ н. + KCl , 2— $1,6 \cdot 10^{-4}$ М $\text{ThCl}_4 + 10^{-3}$ н. HCl

рые наблюдали сдвиг потенциала полуволны ионов строения XO_3^- (NO_3^- , BrO_3^-) в сторону более положительных значений при повышении зарядности катионов фона. Как известно, Я. Гейровский объяснил действие многозарядных катионов образованием ионных пар, сопровождающимся деформацией аниона и облегчающим втягивание аниона в электрическое

* Неопубликованные данные.

поле растущей капли. Мы еще вернемся далее к сопоставлению точки зрения, развитой Пражской школой, с нашим подходом к тому же вопросу.

Наряду с зарядом катиона существенное значение для процесса восстановления анионов имеет радиус катиона. Это было обнаружено И. Жежуля для аниона $\text{S}_4\text{O}_6^{--}$ [17], а также Н. В. Николаевой и Б. Б. Дамаскиным для $\text{S}_2\text{O}_8^{--}$ [18]. На рис. 5 даны поляризационные кривые восстановления 10^{-3} н. $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ на фоне 0,01 н. хлоридов Li, Na, K, Rb и Cs.

Оказывается, что скорость процесса восстановления, после исправления на концентрационную поляризацию, растет в 0,01 н. растворах хлоридов в 40 раз при переходе от иона Li^+ к иону Cs^+ . Последовательность скоростей $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$ обратна той, которая была констатирована П. Герасименко и И. Слендиком [19] для случая выделения водорода, то есть реакции, при которой восстанавливается не анион, а катион (в этом случае при изменении состава фона в той же последовательности скорость процесса несколько падает). Возрастание поляризации при переходе от Li^+ к Cs^+ наблюдается, по Н. А. Изгарышеву и Х. М. Равиковичу [20], в случае электроосаждения никеля и, по С. В. Горбачеву и Р. М. Васенину [21], в случае электроосаждения меди, однако во всех случаях восстановления катионов зависимость этого процесса от радиуса катиона фона выражена гораздо слабее, чем при восстановлении анионов. Ускорение восстановления $\text{S}_2\text{O}_8^{--}$ наблюдается и для двузарядных катионов в последовательности $\text{Ca}^{++} < \text{Sr}^{++} < \text{Ba}^{++}$.

При трактовке этих явлений нам казалось правильным идти по тому же пути, который был применен нами при исследовании водородного перенапряжения на ртути, и мы пытались связать вопросы кинетики электродных процессов с изменением строения двойного слоя. Влияние катионов на процесс электровосстановления анионов можно объяснить тем, что при повышении концентрации и заряда катиона степень диффузности двойного слоя падает, электрическое поле отрицательных зарядов поверхности электрода экранируется и отталкивание анионов поверхностью электрода уменьшается. Количественно эти эффекты должны зависеть от уменьшения отрицательной величины ϕ_1 -потенциала (то есть потенциала на расстоянии радиуса реагирующей частицы от поверхности электрода), или от перехода ϕ_1 от отрицательных к положительным значениям. Очевидно, что при одинаковом заряде действие катионов должно расти с ро-

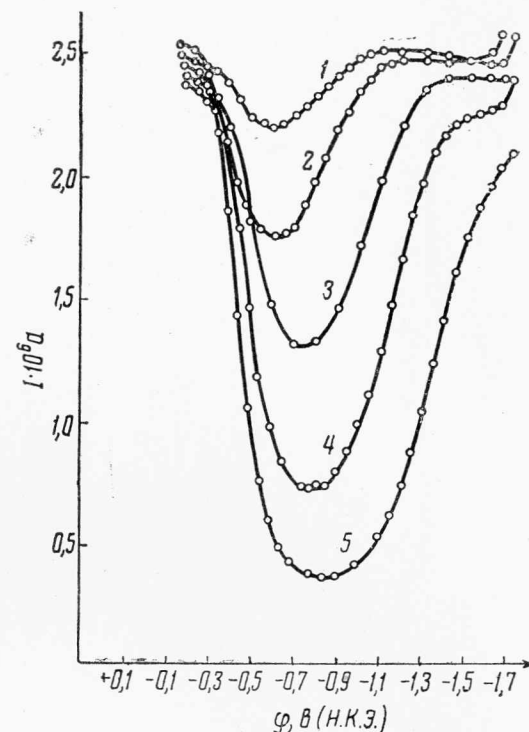


Рис. 5. Поляризационные кривые восстановления 10^{-3} н. $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ на капельном ртутном электроде в присутствии добавок: 1— 10^{-2} н. CsCl , 2— 10^{-2} н. RbCl , 3— 10^{-2} н. KCl , 4— 10^{-2} н. NaCl , 5— 10^{-2} н. LiCl

стом их адсорбируемости. С целью проверки этого вывода Н. В. Николаева и Б. Б. Дамаскин [33] в последнее время исследовали действие, оказываемое на восстановление анионов сильно адсорбирующимися катионами тетрабутиламмония. На рис. 6 кривая 1 представляет собой часть поляризационной кривой 10^{-3} н. $K_2S_2O_8$ с характерным минимумом. Добавление $[N(C_4H_9)_4]_2SO_4$ до концентрации 10^{-5} н. вызывает повышение силы тока, который в широком интервале потенциалов достигает значения предельного тока диффузии (кривая 2). Однако действие тетрабутиламмония исчезает при больших отрицательных потенциалах. Причину этого явления

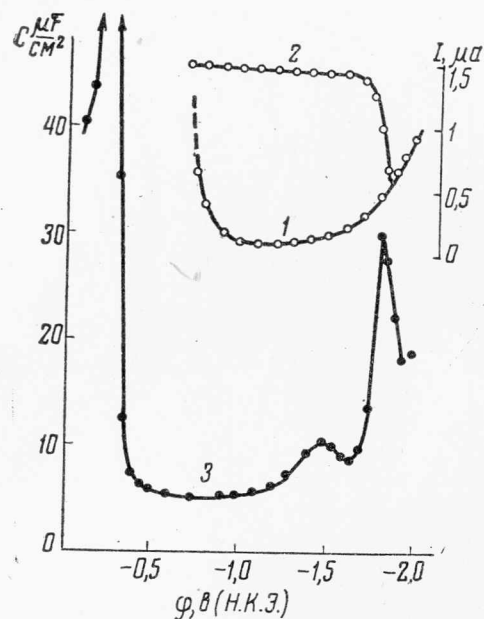


Рис. 6. 1— I , φ —кривая восстановления 10^{-3} н. $K_2S_2O_8$, 2— I , φ —кривая восстановления 10^{-3} н. $K_2S_2O_8 + 10^{-5}$ н. $[N(C_4H_9)_4]_2SO_4$, 3— C , φ —кривая 10^{-2} н. $Na_2SO_4 + 10^{-5}$ н. $[N(C_4H_9)_4]_2SO_4$

прекращается, как только он десорбируется с поверхности электрода, что указывает на адсорбционный характер этого явления.

Этим представлениям можно дать различное оформление. Наиболее простое, которое было использовано в работе А. Н. Фрумкина и Г. М. Флорианович [22], заключается в том, что принимается существование равновесия между анионами в объеме раствора и анионами на поверхности электрода. Концентрация на поверхности в этом предположении должна быть пропорциональной $[A] \exp \left(-\frac{n\psi_1 F}{RT} \right)$, где $[A]$ —объемная концентрация, n —число зарядов аниона (в нашем случае $n = -2$). Если далее допустить, что скорость реакции связана с потенциалом φ обычными соотношениями теории замедленного разряда, то для плотности тока мы получим выражение

$$\frac{i}{-i_d} = K_1 [A] \exp \left(-\frac{n\psi_1 F}{RT} \right) \exp \left[-\frac{\alpha(\varphi - \psi_1) F}{RT} \right] = K_1 [A] \exp \left[-\alpha\varphi + (\alpha - n)\psi_1 \right] \frac{F}{RT} \quad (1)$$

Уравнение (1), содержащее только две произвольные постоянные, позволяет вычислить сложные поляризационные кривые восстановления персульфата в присутствии KCl в различной концентрации. Результаты этих вычислений находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными, как это видно из рис. 7 [22]; величина ψ_1 при этом вычислялась по теории Штерна. Такой результат является довольно удивительным, учитывая большое число упрощающих предположений, сделанных при выводе уравнения (1). Уравнение (1) неприменимо в случае анионов, обладающих значительной специфической адсорбируемостью (к числу таких анионов, вероятно, относятся $PtCl_4^-$ и комплексные цианиды), поскольку при выводе его предполагалось, что адсорбция реагирующего аниона носит чисто электростатический характер. Однако, как будет видно из дальнейшего, и для простейшего случая электровосстановления анионов типа $S_2O_8^{2-}$ рассуждения, приводящие к выводу уравнения (1), нуждаются в некоторых исправлениях.

Что касается упомянутого выше влияния радиуса катионов, то для объяснения его нужно рассмотреть, каким образом различие в радиусах катионов отражается на строении двойного электрического слоя. Обычно при элементарном изложении теории электрокапиллярности принимается, что существенное значение для строения двойного слоя имеет природа аниона, роль же катиона определяется величиной его заряда. В действительности это не совсем верно и уже из классических измерений электрокапиллярных кривых М. Гуи [23] можно сделать вывод о некотором увеличении емкости при увеличении радиуса катиона, что было еще в большей степени выявлено прецизионными измерениями дифференциальной емкости, проведенными Д. Грэмом [24]. Эти различия особенно четко выступают при сравнении кривых дифференциальной емкости в более разбавленных растворах, как это видно из рис. 8, на котором даны такие кривые для 0,01 н. хлоридов Li, K и Cs (по Н. В. Николаевой и Б. Б. Дамаскину)*.

Из этих данных следует, что в области отрицательных зарядов при одинаковом скачке потенциала поверхность ртути несет более отрицательный заряд в растворах солей цезия, чем в растворах солей лития. Согласно Д. Грэму, различие в заряде поверхности, обнаруживаемое при сопоставлении дифференциальных емкостей, целиком сводится к различию в емкости гельмгольцевского конденсатора, образуемого поверхностью металла и прилегающими к нему катионами [24, 31]**. При таком толковании большему отрицательному заряду должно было бы соответствовать

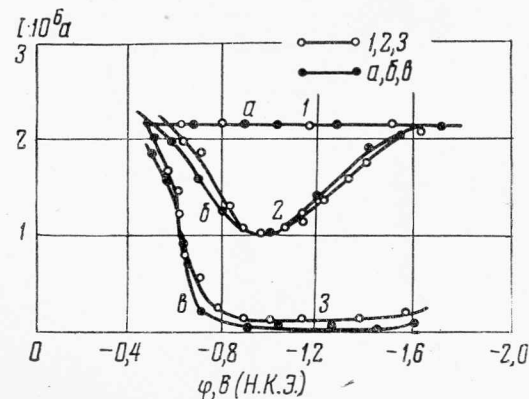


Рис. 7. Зависимость плотности тока от потенциала при восстановлении 10^{-3} н. $K_2S_2O_8$ на капельном ртутном электроде в присутствии KCl: 1a—0,1 н. KCl, 2b—0,01 н. KCl, 3c—0,001 н. KCl; ○—опытные значения, ●—расчитанные по уравнению (1)

* Неопубликованные данные.

** В одной из работ Грэма [32] имеется указание, что достаточность этого предположения для объяснения поведения Cs^+ вызвала у него некоторые сомнения.

более отрицательное значение ϕ_1 -потенциала и нужно было бы ожидать зависимости скорости процессов от радиуса катиона, обратной той, которая наблюдается в действительности*. Признавая, что данные, которые можно привести в пользу другого предположения, еще не вполне достаточны, мы все же полагаем, что разница в поведении различных катионов указывает на некоторую, хотя бы и небольшую, специфическую адсорбируемость катионов с большим радиусом. Как было показано уже М. Гуи [23] и затем подтверждено З. А. Иофа и А. Н. Фрумкин [25], а также Д. Грэмом [26], специфическая адсорбируемость анионов приводит к тому, что катионы адсорбируются на поверхности ртути не только при положительном, но и при отрицательном ее заряде. Подобным же образом специфическая адсорбция катионов должна была бы привести к адсорбции анионов на отрицательно заряженной поверхности или, по крайней мере, облегчить их проникновение в двойной электрический слой при наличии отрицательного заряда поверхности. Это как раз те эффекты, существование которых нужно предположить, чтобы объяснить влияние природы катиона на электровосстановление анионов. Эффекты эти несомненно, малы, однако могут быть обнаружены не только по кинетическим данным. Если сравнить дифференциальные емкости или пограничные натяжения в растворах солей с одинаковым катионом и различными анионами KA_1 и KA_2 , причем анионы выбрать таким образом, чтобы приближение одного из

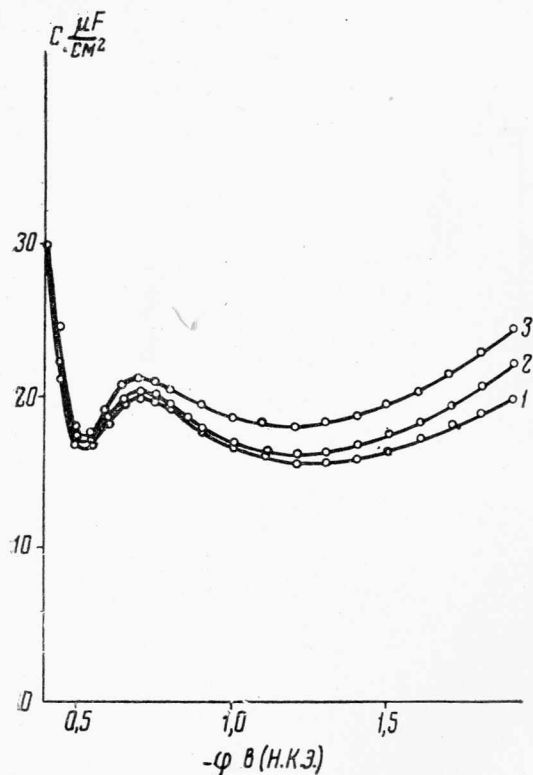


Рис. 8. Кривые дифференциальной емкости в растворах: 1—0,01 н. LiCl, 2—0,01 н. KCl, 3—0,01 н. CsCl, частота 400 гц

них к поверхности ртути дало ощутимый эффект вследствие его высокой адсорбируемости, как это имеет место, например, для аниона йода, то любое отличие между поверхностными свойствами ртути в растворах

* Последний вывод является вполне однозначным, если объяснить возрастание емкости гельмгольцевского слоя при переходе от Li^+ к Cs^+ большей поляризуемостью иона Cs^+ , то есть считать, что в случае Cs^+ диэлектрическая постоянная гельмгольцевского слоя больше, чем в случае Li^+ . Картина становится менее ясной, если предположить, что большее значение емкости в присутствии Cs^+ зависит от меньшей толщины гельмгольцевского слоя. Действительно, в этом случае расстояние между центром активированного комплекса, образующимся в процессе электровосстановления аниона, и плоскостью Гельмгольца, в которой находятся центры катионов («Outer Helmholtz plane» Грэма), должно уменьшаться при замене Li^+ на Cs^+ , если считать, что центр активированного комплекса расположен ближе к поверхности металла, чем центры катионов. Такое уменьшение расстояния могло бы привести к сдвигу ϕ_1 потенциала в положительную сторону. Однако второе допущение представляется мало вероятным.

KA_1 и KA_2 должно проявляться при тех потенциалах, при которых приближение аниона может осуществиться. На рис. 9. даны кривые дифференциальной емкости для двух пар солей NaCl и NaJ, с одной стороны, CsCl и CsJ—с другой*. Йод-анион, как хорошо известно, резко повышает дифференциальную емкость; при достаточно отрицательных потенциалах йод не проникает в двойной слой и эффект повышения емкости исчезает. Однако, как это видно из чертежа, в случае пары CsCl и CsJ действие йода проявляется при заметно более отрицательных потенциалах, чем в случае пары NaCl и NaJ.

На рис. 10 даны отрицательные ветви электрокапиллярных кривых растворов 1 н. KCl+0,1 н. LaCl₃ и 1 н.

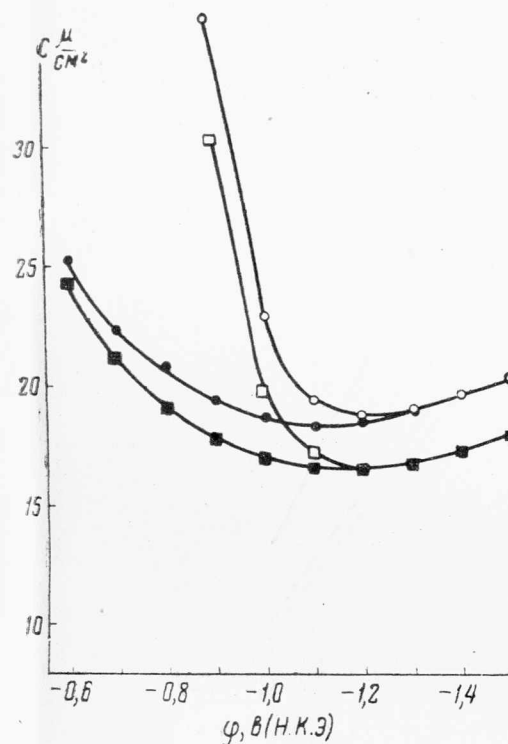


Рис. 9. Кривые дифференциальной емкости в растворах: ■—0,1 н. NaCl, □—0,1 н. NaJ, ●—0,1 н. CsCl, ○—0,1 н. CsJ

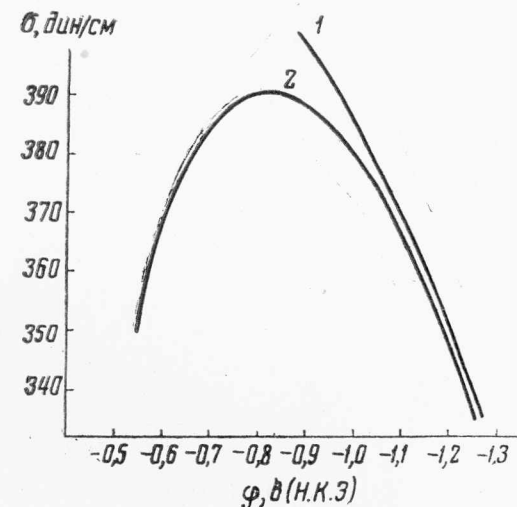


Рис. 10. Зависимость поверхностного натяжения ртути от потенциала в растворах: 1—1 н. KCl+0,1 н. LaCl₃; 2—1 н. KJ+0,1 н. LaCl₃.

KJ+0,1 н. LaCl₃. Из рисунка видно, что в присутствии многозарядного катиона La⁺⁺⁺ адсорбция йода может быть обнаружена и при самых отрицательных потенциалах. Еще более ярко эти эффекты проявляются, если в качестве катиона К. взять поверхностно-активный органический катион.

На рис. 11 приведены электрокапиллярные кривые $[N(C_3H_7)_4]Cl$, $[N(C_3H_7)_4]J$ и NH_4J [27]. Характер этих кривых показывает, что вызванное адсорбцией снижение пограничного натяжения в присутствии $[N(C_3H_7)_4]^+$ наблюдается как при положительном, так и при отрицательном заряде поверхности, подобно тому как в присутствии J^- влияние адсорбции $[N(C_3H_7)_4]^+$ проявляется по всей электрокапиллярной кривой.

Как было указано выше, при достаточно отрицательных потенциалах катион $[N(C_3H_7)_4]^+$ десорбируется с поверхности ртути; при потенциале десорбции на кривой дифференциальной емкости появляется резкий максимум—пик десорбции. На рис. 12 даны также пики для хлорида,

* Н. В. Николаева-Федорович, Б. Б. Дамаскин, неопубликованные данные.

бромиды и йодида калия в присутствии 10^{-3} н. $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]_2\text{SO}_4$; форма пика существенно изменяется при переходе от Cl^- к I^- : происходит его заострение, которое указывает, что вместо десорбции в некотором, хотя и узком, интервале потенциалов, при вполне определенном потенциале наступает скачкообразное разрушение адсорбированного слоя. Зависимость процесса десорбции от природы аниона однозначно показывает, что анион входит в состав поверхностного слоя.

Полученные данные подтверждают наше предположение о роли катионов, входящих в состав обращенной к раствору обкладки двойного слоя, в облегчении подхода анионов к отрицательно заряженной поверхности металла.

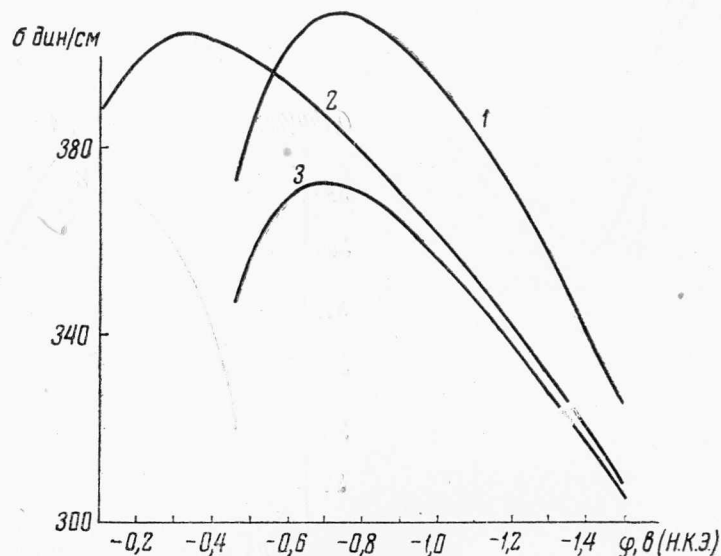


Рис. 11. Электрокапиллярные кривые ртути в растворах: 1—0,1 н. NH_4I , 2—0,1 н. $[\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4]\text{Cl}$, 3—0,1 н. $[\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4]\text{I}$

В первом приближении действие катионов можно было бы выразить через изменение среднего значения ϕ_1 -потенциала, предполагая, что адсорбируемость катионов вызывает его смещение в сторону менее отрицательных или, если она сильно выражена, более положительных значений. Как показывают, однако, ориентировочные расчеты, более правильную картину мы получим, если учтем, что ϕ_1 -потенциал на определенном расстоянии от поверхности электрода не является постоянной величиной, а повышается в непосредственной близости от катионов, около которых анионы должны скопиться. Мы приходим, таким образом, к допущению об образовании в поверхностном слое своеобразных катионных мостиков, грубо схематическое представление о которых дает рис. 13*.

* В настоящее время еще не установлено, соприкасаются ли непосредственно при образовании этих мостиков катион и анион или между ними сохраняется прослойка из молекул воды. При введении в раствор добавок солей лантана в очень малых концентрациях ($\sim 10^{-6}$ н.) происходит ускорение реакции электровосстановления $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ и $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ в случае не слишком высоких отрицательных потенциалов; скорость процесса в области сильных катодных поляризаций остается неизменной [5, 7], то есть относительная эффективность образования ионных пар между многозарядными катионом и восстанавливающимся анионом больше, когда отрицательный заряд поверхности не слишком велик. Если рассматривать ионную пару как диполь, то при высоких отрицательных потенциалах ориентация оси диполя параллельно поверхности элект-

К независимому подтверждению этого допущения приводит вычисление кажущейся энергии активации из температурного коэффициента реакции восстановления анионов. Для этого удобнее всего воспользоваться величинами плотности тока в минимуме полярографической кривой. Как показали измерения Н. В. Николаевой*, этот температурный коэффи-

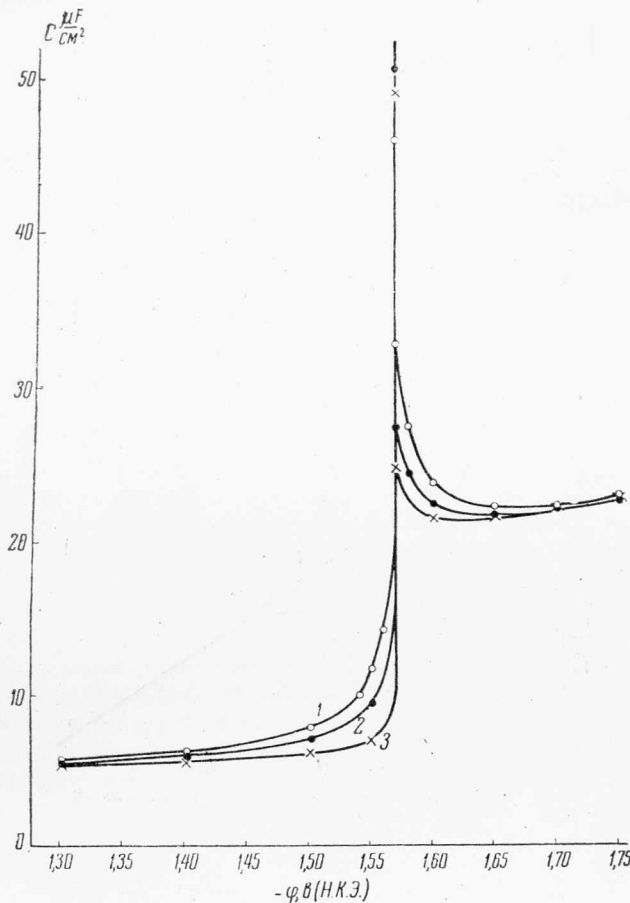


Рис. 12. Зависимость емкости от потенциала в области десорбции в растворах: 1—1 н. $\text{KCl} + 10^{-3}$ н. $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]_2\text{SO}_4$, 2—1 н. $\text{KBr} + 10^{-3}$ н. $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]_2\text{SO}_4$, 3—1 н. $\text{KI} + 10^{-3}$ н. $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]_2\text{SO}_4$, частота 1000 гц

циент мал и вычисленные энергии активации оказываются близкими к нулю. Из полученного результата непонятно, каким образом дальнейшее увеличение катодной поляризации может привести к ускорению процесса, поскольку последнее в теории замедленного разряда объясняется уменьшением энергии активации, вызванным увеличением отрицательного

трода, которая приближает к ней анион и облегчает переход электрона, делается энергетически невыгодной. Более вероятно при этих потенциалах, что ось диполя будет ориентирована перпендикулярно поверхности раздела, так как при этом анион оказался бы отделенным от электрода катионом и его гидратной оболочкой; в этих условиях эффективность ионных пар, образованных сильно гидратированными многозарядными катионами, по сравнению с парами, образованными менее гидратированными однозарядными катионами, должна быть снижена.

* Неопубликованные данные

скачка потенциала в двойном электрическом слое*. Противоречие это устраняется, если предположить, что в реакции участвуют анионы, входящие в состав катионных мостиков. При повышении температуры концентрация этих анионов вследствие диссоциации мостиков падает, что может привести к нулевому или даже отрицательному значению кажущейся энергии активации, несмотря на то что истинная энергия активации имеет положительное значение. Этот вывод подтверждается сравнением температурного коэффициента силы тока при восстановлении аниона $S_2O_8^{--}$, исправленного на концентрационную поляризацию (рис. 14).

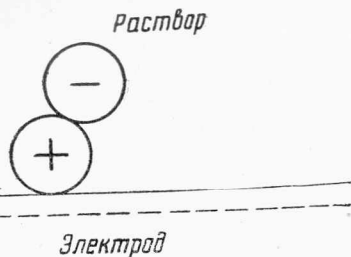


Рис. 13. Схема катионных мостиков в двойном слое

В то время как температурный коэффициент на фоне иона натрия имеет хотя и небольшое, но положительное значение, на фоне иона калия он равен нулю, а на фоне Cs^+ , когда образование катионных мостиков, по-видимому, сильнее всего выражено, является отрицательной величи-

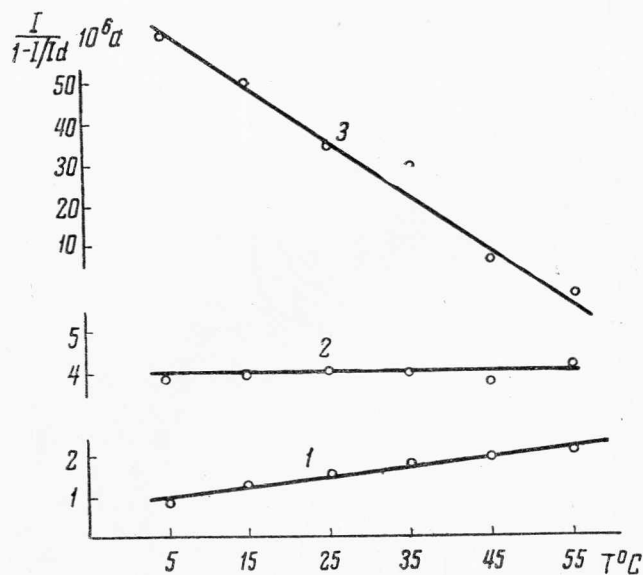


Рис. 14. Зависимость силы тока при восстановлении 10^{-3} н. $K_2S_2O_8$ от температуры при $\varphi = -1,1$ в (против н.к.э.) в присутствии добавок: 1—0,01 н. NaCl, 2—0,01 н. KCl, 3—0,01 н. CsCl.

ной. Аналогичная зависимость температурного коэффициента процесса от радиуса катиона наблюдается, как показали С. И. Жданов и В. И. Зыков [28], и при восстановлении бромат-иона. В настоящее время нельзя еще

* Другое объяснение второго подъема на поляризационной кривой восстановления анионов заключалось бы в допущении возможности туннельных электронных переходов на расстоянии, на которых электростатическое отталкивание аниона поверхностью уже было бы заметно ослаблено. Хотя этот механизм и нельзя в настоящее время считать окончательно исключенным, однако объяснить на его основе влияние радиуса катиона было бы затруднительно.

сказать, сводится ли роль катиона только к облегчению преодоления отталкивания аниона отрицательно заряженной поверхностью или же катион участвует в элементарном акте процесса в качестве передатчика электрона. В последнем случае можно было бы предположить, что соотношения между плотностью тока, энергией активации и разностью потенциалов для этого процесса могут существенно отличаться от тех, с которыми мы встречаемся в классических случаях замедленного разряда.

Рассмотренная схема действия катионов не является единственно возможной. Действие катионов можно было бы, например, попытаться связать с образованием ионных пар в объеме раствора, которое должно привести к снижению величины их отрицательного заряда и облегчению приближения к поверхности электрода. Однако такому объяснению противоречат результаты опытов с тетраалкиламмониевыми солями, однозначно доказывающими адсорбционную природу эффекта. С этой точки зрения нельзя было бы также объяснить разницу в поведении солей калия и цезия, так как нет оснований предположить, что в растворах солей цезия концентрация ионных паров больше, чем в растворах солей калия. Напротив, близость коэффициентов активности растворов некоторых солей цезия и калия противоречит такому допущению*.

Приведенные доказательства наличия специфической адсорбируемости неорганических катионов нам кажутся убедительными, хотя по сравнению с теми большими эффектами, которые встречаются при рассмотрении поведения анионов, констатированные здесь эффекты невелики. Однако существуют неорганические катионы, специфическая адсорбируемость которых вполне сравнима с адсорбируемостью таких анионов, как Br^- или J^- . На рис. 15 [30] приведены электрокапиллярные кривые нормальных растворов KNO_3 , к которым добавлены возрастающие количества $TiNO_3$ (рис. 15).

Из рисунка видно, что ион таллия вызывает понижение максимума электрокапиллярной кривой и смещение его в сторону более положительных значений, доходящее до четверти вольта, то есть ведет себя как типичный поверхностно-активный катион. Небольшое снижение положительной ветви, которое также наблюдается в этих растворах, вероятно, связано с присутствием в них комплексных анионов таллия.

Для исследования специфической адсорбируемости катионов был применен в последнее время еще один метод, разработанный А. Д. Обручевой**. Если отполяризовать платинированный платиновый электрод до потенциала на 0,3—0,6 в более положительно, чем обратимый водородный в том же растворе, то поверхность его очищается от адсорбированного водорода; с другой стороны, на ней еще не появляется заметных количеств адсорбированного кислорода, так что на платине присутствуют в основном ионы и заряды двойного слоя. Согласно принятой у нас терминологии, такой электрод находится в «двойнослойной» области; поведение его может быть сопоставлено с поведением поляризованного ртутного электрода, с той, однако, разницей, что большая поверхность электрода придает устойчивость его потенциалу. Если к раствору H_2SO_4 , омывающему изолированный электрод такого рода в среде индифферентного газа, добавить, например, KJ, то адсорбция йода вызывает резкое смещение

* Особенно показательным, что потенциал полуволны восстановления аниона BrO_3^- в присутствии Cs^+ лежит значительно положительнее потенциала полуволны в присутствии K^+ [28], коэффициенты же активности $CsNO_3$ и KNO_3 , которые должны быть близки к соответствующим значениям для $CsBrO_3$ и $KBrO_3$, почти совпадают между собой [29].

** Неопубликованные данные.

потенциала в сторону более отрицательных значений. Величина смещения доходит до 0,4—0,5 в. Такое же примерно смещение, но в положительную сторону, то есть указывающее на специфическую адсорбцию катиона, наблюдается при добавлении к электролиту Ti_2SO_4 или CdSO_4 ; относительно небольшое смещение в этом же направлении вызывают и соли цинка. Адсорбция таллия и кадмия приводит не только к сдвигу потенциала, но и к далеко идущему изменению поверхностных свойств платины, что видно из рис. 16, на котором сопоставлены кривые заряжения платинированного платинового электрода до и после адсорбции таллия.

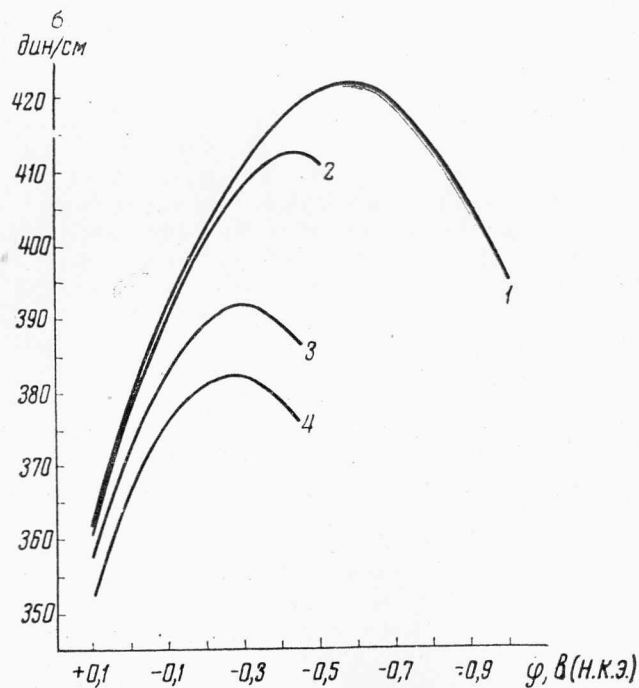


Рис. 15. Электрокапиллярные кривые 1 н. KNO_3 на ртути с добавками: 1—без добавок, 2—0,01 н. TiNO_3 , 3—0,1 н. TiNO_3 , 4—0,2 н. TiNO_3 .

Адсорбция таллия отравляет электрод по отношению к адсорбции атомов водорода, и характерная задержка на кривой заряжения, связанная со снятием или посадкой адсорбированного водорода, почти исчезает. Энергичной отмывкой электрода под анодной поляризацией можно освободить поверхность от адсорбированного таллия, вследствие чего кривая заряжения восстанавливают свою первоначальную форму (рис. 16, б). Однако если такому отмывтому электроду дать постоять некоторое время в электролите, не содержащем ионов таллия, то таллий, проникший в глубь микротрещин и дефектов решетки платины, выходит вновь на доступную электрохимическим методам исследования внешнюю поверхность электрода, искажая кривую заряжения. Это явление наглядно показывает, что нельзя проводить слишком далеко аналогию между явлениями адсорбции на твердых и на жидких металлах.

Явления адсорбции катионов, на которые до сих пор сравнительно мало обращали внимание при изучении электрокапиллярности и теории электродных процессов, привычны для всех тех, кто занимается вопросами

коллоидной химии, например коагуляцией коллоидов или электрокинетическими явлениями.

В качестве общего вывода из этого обзора следует сказать, что более тщательный анализ всегда позволит найти общие черты между различными разделами науки о поверхностных явлениях.

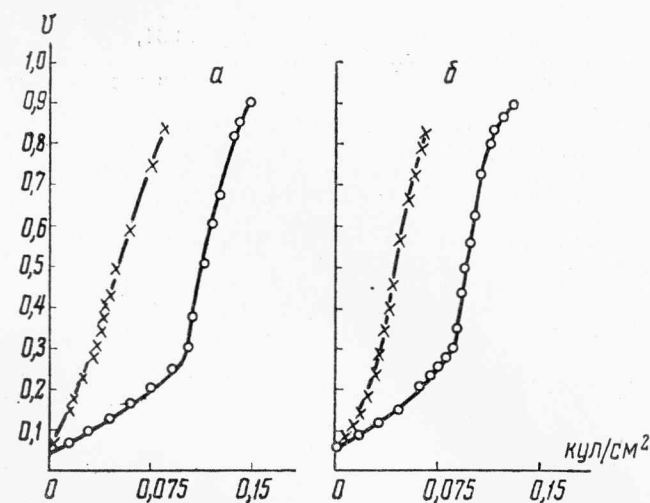


Рис. 16. Кривые заряжения платинированного платинового электрода в растворах: а: $\bigcirc$ —1 н. H_2SO_4 , $\times$ —1 н. $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,1$ н. Ti_2SO_4 ; б: $\bigcirc$ —1 н. H_2SO_4 (после отмывки электрода под анодной поляризацией от адсорбированного Ti), $\times$ —1 н. H_2SO_4 (отмытый от адсорбированного Ti электрод после стояния в 1 н. H_2SO_4).

ЛИТЕРАТУРА

1. Haber F. Z. Electrochem. angew. phys. Chem., 10, 433, 1904.
2. Gerisher H. Z. Electrochem., 57, 604, 1953.
3. Корыта И. Доклад на IV совещании по электрохимии. Москва, октябрь 1956 г.
4. Крюкова Т. А. ДАН СССР, 65, 517, 1949.
5. Флорианович Г. М., Фрумкин А. Н. ЖФХ, 29, 1829, 1955.
6. Kolthoff I. M., Matsuyama G. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 17, 615, 1945.
7. Фрумкин А. Н., Флорианович Г. М. ДАН СССР, 80, 907, 1951; Laitinen H. A., Onstott E. J. J. Amer. Chem. Soc., 72, 4565, 1950; Konopik N. Monatschr., 83, 255, 1952; Николаева Н. В., Преснякова В. Н. ДАН СССР, 87, 61, 1952; Zežula J. Chem. Listy, 47, 492, 1303, 1953; Калиш Т. В., Фрумкин А. Н. ЖФХ, 28, 473, 1954; Green I. H., Walkley A. Austral. J. Chem., 8, 51, 1955; Siekierski S. Rocznik Chemii, 30, 1083, 1956.
8. Калиш Т. В., Фрумкин А. Н. ЖФХ, 28, 801, 1954.
9. Николаева Н. В., Шапиро Н. С., Фрумкин А. Н. ДАН СССР, 86, 581, 1952.
10. Левин А. И., Укше Е. А., Брылина Н. С. ДАН СССР, 88, 697, 1953; Дьяков А. А. ДАН СССР, 93, 685, 1953.
11. Николаева Н. В., Гросман А. А. ДАН СССР, 95, 1013, 1954.
12. Левин А. И., Фаличева А. И. ЖФХ, 28, 1652, 1954.
13. Wawzonek S., Ruppner W. J. Elektrochem. Soc., 99, 457, 1952.
14. Kivalo P., Laitinen H. J. Amer. Chem. Soc., 77, 5205, 1955.
15. Фрумкин А. Н., Каганович Р. И., Герович М. А., Васильев В. Н. ДАН СССР, 102, 981, 1955.
16. Heyrovsky J. Act. sci. et industr., Paris, 90, 1930; Tokuka M., Rusicka J. Col. czech. chem. com., 6, 339, 1934; Rylich A. Col. czech. chem. com., 7, 288, 1935.

17. Žežula J. Chem. Listy, 47, 492, 1953.
18. Фрумкин А. Н. Успехи химии, 24, 933, 1955.
19. Негасуменко Р., Slenduk I. Z. phys. Chem., A149, 123, 1930.
20. Изгарышев Н. А., Равикович Х. М., ЖРХО, 62, 255, 1930.
21. Васенин Р. М., Горбачев С. В. ЖФХ, 28, 2156, 1954.
22. Фрумкин А. Н., Флорианович Г. М. ДАН СССР, 80, 907, 1951.
23. Gony M. Ann. chim. et phys., 29, 145, 1903.
24. Grahame D. C. J. Electrochem. Soc., 98, 343, 1951.
25. Фрумкин А. Н., Иофа З. А. ЖФХ, 13, 931, 934, 1939.
26. Grahame D. C., Chem. Rev., 41, 441, 1947.
27. Фрумкин А. Н. Электрокапиллярные кривые и электродные потенциалы. Одесса, 1919.
28. Жданов С. И., Зыков В. И. ЖФХ, 31, 1957.
29. Robinson R., Stokes R. Electrolyte Solutions, London, 1955.
30. Фрумкин А. Н., Татиевская А. С. ЖФХ, 31, 485, 1957.
31. Grahame D., Coffin E., Cummings J., Plotz M. J. Amer. Chem. Soc. 74, 1207, 1952.
32. Grahame D. C. R. III Rèunion Com. Int. thermodyn. Cinit. Elektrochem. Milano, p. 336, 1952.
33. Николаева-Федорович Н. В., Дамаскин Б. Б. Тр. Совещ. по вопр. влияния поверхностно-активных веществ на электроосажд. мет., Вильнюс, стр. 33, 1957.

Поступила в редакцию
4.5 1957 г.

Кафедра
электрохимии