

Л и т е р а т у р а

1. I. Žežula, Chem. listy, 47, 492 (1963); Coll. Czech. Chem. Comm., 33, 18 (1968).
2. А.Н.Фрумкин, Г.М.Флорианович, ДАН СССР, 80, 907 (1951); A. Frumkin, N. Nikolaeva-Fedorovich, Progress in Polarography, Inter. Publ., N.Y., 1962, p.223.
3. М.П.Белянчиков, Ю.В.Плесков, В.Г.Поминов, Ж.Физ.химии, 34, 1640 (1960); Н.В.Николаева-Федорович, Б.Н.Рыбаков, К.А.Радюшкина, Электрохимия, 3, 1080 (1967).
4. В.Я.Бартенев, Э.С.Севастьянов, Д.И.Лейкис, Электрохимия, 4, 745 (1968); К.В.Рыбалка, Д.И.Лейкис, Электрохимия, 3, 383 (1967); В.Я.Бартенев, Э.С.Севастьянов, Д.И.Лейкис, Электрохимия, 6, (1970).
5. Н.П.Березина, Н.В.Николаева-Федорович, Электрохимия, 3, 255 (1967).
6. У.В.Палы, В.Э.Паст, Р.Я.Пуллеритс, Электрохимия, 2, 604 (1966); Р.Я.Пуллеритс, Канд.диссертация, Тарту, 1970.
7. А.Н.Фрумкин, О.А.Петрий, ДАН СССР, 147, 418 (1962).

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ЭЛЕКТРОДА НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ АНИОНА ПЕРСУЛЬФАТА

Н.В.Николаева-Федорович, А.Н.Фрумкин, Х.Э.Кейс

Московский государственный университет

Влияние природы металла на электродные процессы до настоящего времени количественно практически не исследовалось.

Это связано с тем, что для наиболее изученной реакции восстановления H_2O^+ , когда адсорбция восстанавливающейся частицы мала, зависимость скорости процесса от природы металла в первую очередь определяется величиной энергии адсорбции атома водорода и количественное исследование влияния природы электрода для этой реакции провести нельзя, поскольку отсутствуют надежные данные по величинам энергии адсорбции атома водорода на разных металлах /1/. Для реакции восстановления некоторых анионов можно выбрать такие условия проведения опыта, когда указанные трудности отпадают /2/.

Скорость разряда аниона при допущении, что элементарный акт электрохимической реакции протекает с некоторой конечной скоростью в отсутствие специфической адсорбции восстанавливающейся частицы и продукта реакции на электроде равна

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

где C_A и n — концентрация и, соответственно, заряд восстанавливающегося аниона в объеме раствора; ψ_1 — потенциал в точке, где расположен электрический центр реагирующей частицы в переходном состоянии реакции. При отрицательных зарядах поверхности электрода для реакции восстановления $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ можно считать взаимодействие разряжающегося аниона и продукта его восстановления — аниона SO_4^{2-} с поверхностью чисто электростатическим и пренебречь специфической адсорбцией этих анионов. В этом случае влияние природы металла должно выражаться через величину предэкспоненциального множителя K и значение ψ_1 — потенциала. Вопрос о зависимости K от природы металла рассматривался в ряде работ /1,3/ и было показано, что в

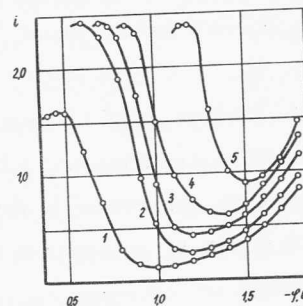
значение K не входит работа выхода электрона и, следовательно, K не зависит от природы металла. Если все эти выводы правильны, то для реакции восстановления аниона $S_2O_8^{2-}$ различие скорости реакции на электродах из разных металлов будет связано только с изменением структуры двойного электрического слоя и скорость восстановления анионов будет возрастать при переходе к электродам с более отрицательным значением потенциала нулевого заряда ($\varphi_{\varepsilon=0}$), для которых значения ψ_1 - потенциала при $\varphi = \text{const}$ менее отрицательны, чем для электродов с более положительным значением $\varphi_{\varepsilon=0}$. Как известно, учет влияния величины ψ_1 на изменение концентрации восстанавливающейся частицы и энергии активации реакции проводится методом построения поляризационных кривых в координатах $(\lg i + n\psi_1/2,3kT, (\varphi - \psi_1))$ - исправленных тафелевских зависимостей (ИТЗ) /4,2/. Для электродов из разных металлов в растворе одного и того же состава, как следует из уравнения (I), ИТЗ должны выражаться одной прямой линией, а из наклона ИТЗ можно определить α . Для расчета ИТЗ необходимо располагать данными по зависимости ψ_1 - потенциала от потенциала электрода и состава раствора. Расчеты ИТЗ были сделаны для реакции восстановления $S_2O_8^{2-}$ только для ртутного капельного электрода /2/ и капельных электродов из амальгам таллия /2/ и индия /5/. Для исследованных систем при отрицательных зарядах поверхности ИТЗ имеют линейный ход и практически совпадают. До последнего времени не было надежных данных по зависимости дифференциальной емкости от потенциала, которые необходимы для расчета ψ_1 . Впервые количественная проверка влияния природы металла на скорость реакции восстановления $S_2O_8^{2-}$ была сдела-

на в работе /6/: ИТЗ для электрода из Pb и Hg/Cu совпадали между собой. Однако в этой работе исследование процесса проходило в растворах KCl и расчеты могли быть осложнены специфической адсорбцией аниона хлора. В последнее время для свинца /7/, кадмия /8/, висмута /9/ и олова /10/ на основе подробных исследований по зависимости дифференциальной емкости от потенциала и состава раствора показано, что теория диффузионного двойного слоя применима для количественного описания строения двойного слоя в растворах поверхностно-неактивных электролитов.

Нами было проведено исследование реакции восстановления $S_2O_8^{2-}$ на вращающихся дисковых электродах из свинца, кадмия, висмута, олова и амальгамированного медного электрода. При восстановлении аниона $S_2O_8^{2-}$ на электродах из Cd, Pb, Sn, Bi и Hg/Cu в растворе 10^{-3} н $Na_2S_2O_8 + 9 \cdot 10^{-3}$ н NaF (рис. I) наблюдается торможение реакции при потенциалах, отвечающих отрицательным зарядам поверхности электродов, т.е. спад тока на i, φ - кривых восстановления смещается в сторону более отрицательных потенциалов на электродах с более отрицательным значением $\varphi_{\varepsilon=0}$. Скорость реакции восстановления $S_2O_8^{2-}$ при

Рис. I.

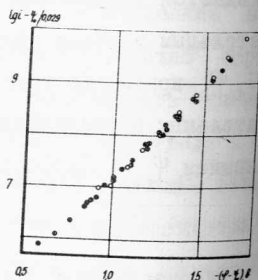
Поляризационные кривые восстановления 10^{-3} н $Na_2S_2O_8 + 9 \cdot 10^{-3}$ н NaF на вращающемся дисковом электроде из 1 - Hg/Cu; 2 - Bi; 3 - Sn; 4 - Pb; 5 - Cd; скорость вращения 15000 об/мин.



всех исследованных потенциалах возрастает при переходе к электродам с более отрицательными значениями потенциала нулевого заряда, как, например, при переходе от амальгмированного медного электрода в висмут, олову, свинцу и кадмию. Для расчета ИТЗ экспериментальные токи исправлялись на концентрационную поляризацию по уравнению стационарной диффузии. Значения ψ_1 -потенциалов рассчитывались по уравнению теории Гуи в предположении, что ψ_1 -потенциал равен потенциалу внешней плоскости Гельмгольца $\psi_1 = \psi_o$. Необходимые для вычисления ψ_1 -потенциалов заряды поверхности находились численным интегрированием экспериментальных кривых зависимости дифференциальной емкости от потенциала в соответствующих растворах по данным работ /7-10/. ИТЗ, рассчитанные для реакции восстановления IO^{-3} в $Na_2S_2O_8$ на фоне $9 \cdot 10^{-3}$ н NaF на электродах из Cd, Pb, Sn, Bi и Hg/Cu практически сливаются между собой и выражаются одной прямой (рис.2). Следует отметить, что

Рис.2.

Исправленные тафелевские зависимости реакции восстановления IO^{-3} в $Na_2S_2O_8 + 9 \cdot 10^{-3}$ н NaF на электродах из: Hg/Cu-○; Bi-●, Sn-●, Pb-○, Cd-●.



исправление за счет введения поправки на влияние ψ_1 -потенциала очень значительно: ИТЗ для исследованных электродов практически сливаются, а кривые в координатах $lg i - \varphi$ различаются в тех же условиях при переходе от Hg/Cu к Cd на 500-600 мВ.

В отличие от ртутного капельного электрода /6/ и капельных электродов из амальгам индия /5/ и таллия /2/ различной концентрации на твердых электродах не наблюдается отклонения от линейности при потенциалах, близких к потенциалу для указанных электродов. Увеличение скорости восстановления $S_2O_8^{2-}$ в этой области потенциалов авторами работ связывалось с наличием /2,5/ специфической адсорбции аниона $S_2O_8^{2-}$ и предполагалось, что величина специфической адсорбции $S_2O_8^{2-}$ такая же, как и для аниона SO_4^{2-} . По данным авторов /7-10/ специфическая адсорбция аниона SO_4^{2-} на свинце, кадмии, олове и висмуте отсутствует и, вероятно, этим и определяется линейный ход ИТЗ при всех исследованных потенциалах. Однако представляется маловероятным применить такое объяснение для Hg/Cu, поскольку принято считать, что амальгмированный медный электрод идентичен ртутному электроду.

Коэффициент переноса, рассчитанный из наклона ИТЗ для реакции восстановления $S_2O_8^{2-}$ равен 0,22-0,25, что совпадает с данными работы /6/ для электрода из свинца.

Таким образом, в случае изученных твердых электродов количественно подтвержден вывод из теории, что в случае медленности электрохимической стадии различие в скорости реакции восстановления анионов в отсутствии специфической адсорбции определяется только различием в структуре электрического двойного слоя на этих электродах.

Л и т е р а т у р а

1. А.Н.Фрумкин, Труды четвертого совещания по электрохимии,

Изд-во АН СССР, М., 1959, стр.21; Электрохимия, 1, 394 (1965).

2. А.Н.Фрумкин, О.А.Петрий, Н.В.Николаева-Федорович, ДАН СССР, 147, 878 (1962); *Electrochim. Acta*, 8, 177 (1963).
 3. М.И.Темкин, А.Н.Фрумкин, *Ж. физ. химии*, 29, 1513 (1955); 30, 1162 (1956); В.Г.Левич, Р.Р.Догонадзе, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 26, 193 (1961); Р.Р.Догонадзе, А.М.Кузнецов, А.А.Черненко, *Успехи химии*, 34, 1779 (1965).
 4. K. Asada, P. Delahay, A. K. Sundaram, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 3396 (1961).
 5. Н.В.Николаева-Федорович, Е.В.Яковлева-Стенина, К.В.Рыбалка, *Электрохимия*, 3, 1502 (1967); Е.В.Яковлева, Н.В.Николаева-Федорович, *Электрохимия*, 6, 35 (1970).
 6. Н.П.Березина, Канд. диссертация, Москва, 1967.
 7. К.В.Рыбалка, Д.И.Лейкис, *Электрохимия*, 3, 383 (1967).
 8. В.Я.Бартенев, Э.С.Севастьянов, Д.И.Лейкис, *Электрохимия*, 4, 745 (1968).
 9. У.В.Палы, В.Э.Паст, Р.Я.Пуллеритс, *Электрохимия*, 2, 604 (1966); Р.Я.Пуллеритс, Канд. диссертация, Тарту, 1970.
 10. В.Я.Бартенев, Э.С.Севастьянов, Д.И.Лейкис, *Электрохимия*, 6 (1970).
-

ТАРТУСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ДВОЙНОЙ СЛОЙ И АДсорбЦИЯ НА ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

II

МАТЕРИАЛЫ СИМПОЗИУМА

Тарту, 18–21 июня 1970 г.