

ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ АНИОНА $S_2O_8^{2-}$ НА КАПЕЛЬНОМ ЭЛЕКТРОДЕ ИЗ СПЛАВА ГАЛЛИЙ-ИНДИЙ

А. Н. Фрункин, Н. В. Федорович, С. И. Кулаковская,
М. Д. Леви

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Исследование реакции восстановления анионов $S_2O_8^{2-}$ и $S_4O_6^{2-}$ на твердых электродах из висмута, олова, свинца и кадмия показало, что зависимость скорости реакции от природы электрода определяется только структурой двойного электрического слоя, т. е. значением ψ_1 -потенциала, величина и знак которого определяются положением потенциала нулевого заряда $\varphi_{e=0}$ [1]. Поскольку при измерениях на твердых электродах остается некоторая неопределенность в оценке истинной поверхности, то для выяснения причин изменения скорости реакций электровосстановления при изменении природы электрода более удобными являются жидкие электроды. В связи с этим исследование механизма восстановления $S_2O_8^{2-}$ было проведено на капельном электроде из эвтектического сплава галлий — индий (галламе индия), температура замерзания которого равна $15^\circ C$. В отличие от амальгам индия [2], для галламы индия не наблюдается отрицательной адсорбции индия при отрицательных зарядах поверхности электрода; потенциал нулевого заряда галламы индия на 0,49 в отрицательнее $\varphi_{e=0}$ ртути [3]. Данные по восстановлению анионов на галламе индия в литературе отсутствуют.

Сплав Ga — In получали растворением индия (99,999%) в галлии (99,999%) под раствором специально очищенного NaOH при слабом нагревании. Непосредственно перед снятием I, φ -кривых сплав многократно промывали 0,1 N раствором NaOH, затем переливали в резервуар, к которому был припаян капилляр длиной 2,5 см и диаметром 0,1 мм. Характеристики капилляра: скорость вытекания $m=8$ мг/сек, период капания $\tau=2,5$ сек в бидистилляте. Потенциалы приведены относительно нормального каломельного электрода.

При восстановлении $S_2O_8^{2-}$ на капельном электроде из галламы индия, так же как и на ртутном капельном и электродах из амальгам таллия и индия [4], а также на твердых электродах [1], в разбавленных растворах наблюдается торможение реакции в области отрицательных зарядов поверхности (рис. 1). С дальнейшим увеличением катодной поляризации скорость реакции вновь возрастает. Возрастание скорости разряда $S_2O_8^{2-}$ наблюдается при увеличении концентрации катионов фона (рис. 1) и с увеличением его радиуса при переходе от Na^+ к K^+ (рис. 2). Из экспериментальных данных по зависимости скорости реакции от концентрации катионов фона был определен заряд n_1 реагирующей частицы в объеме раствора с использованием соотношения

$$\left(\frac{\partial \ln i}{\partial \ln c} \right)_{\varphi - \frac{RT}{n_2 F} \ln c} = - \frac{n_1}{n_2}, \quad (1)$$

где i — кинетический ток реакции восстановления анионов, n_2 — заряд катиона фона. Это соотношение выведено [5] из уравнения электрокапиллярности в предположении, что адсорбция всех анионов раствора Γ_A при отрицательных зарядах поверхности мала по сравнению с адсорбцией катионов Γ_K , и в растворах имеющих одинаковую концентрацию восстанавливающегося аниона и разные концентрации фона, выполняется соотношение

$\varphi - \frac{RT}{n_2 F} \ln c = \text{const.}$ Для расчета кинетических токов экспери-

ментальные токи исправлялись на концентрационную поляризацию [6] с учетом изменения τ и m с потенциалом. Рассчитанные для различных потенциалов зависимости $\lg i$, $\lg c$ в растворах 10^{-3} N $Na_2S_2O_8 + NaClO_4$ линейны, и из наклона прямых были определены n_1 . Для реакции восстановления $S_2O_8^{2-}$ значения n_1 определялись в интервале потенциалов $-1,4 \div$

$\div -1,55$ и оказались равными $-1,8$, т. е. полученные величины n_1 близки к теоретическому значению $n_1 = -2$.

Зависимость скорости восстановления $S_2O_8^{2-}$ на галламе индия от потенциала электрода, природы и концентрации электролита фона может быть объяснена медленностью электрохимической стадии разряда анионов, и скорость разряда должна определяться уравнением (1). [7], которое было выведено в предположении о сохранении равновесного характера распределения потенциала и концентрации ионов в пределах диффузной части двойного электрического слоя при протекании электродной реакции (статический ψ_1 -эффект, по Гирсту). В соответствии с выводом из теории замедленного разряда [1, 4] скорость реакции возрастает с увеличением отрицательного значения $\varphi_{e=0}$, т. е. при переходе от ртути к галламе индия,

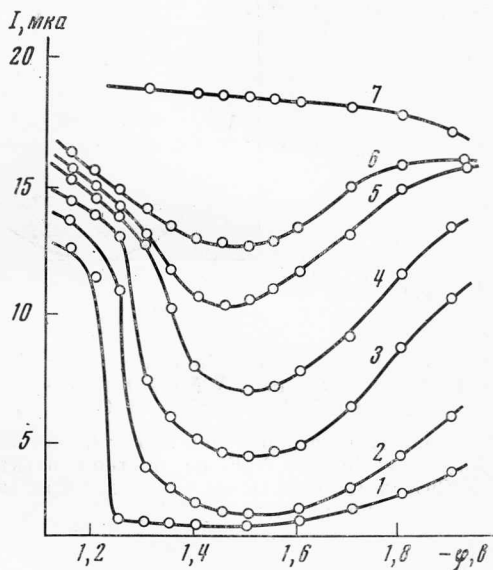


Рис. 1. Поляризационные кривые восстановления $10^{-3} N Na_2S_2O_8$ на капельном электроде из галламы индия с добавками $NaClO_4$ в концентрации: 1 — 0; 2 — 10^{-3} ; 3 — $2,5 \cdot 10^{-3}$; 4 — $4 \cdot 10^{-3}$; 5 — $6 \cdot 10^{-3}$; 6 — $9 \cdot 10^{-3}$; 7 — $5 \cdot 10^{-2}$.

для которой $\varphi_{e=0} = -0,96$ в [2]. Поскольку различия в значениях φ_0 -потенциалов (φ_0 -потенциал на внешней плоскости Гельмгольца) для разных электродов наиболее велики вблизи $\varphi_{e=0}$, то и различия в скоростях разряда $S_2O_8^{2-}$ наиболее велики в этой области потенциалов, а с ростом отрицательного потенциала электрода эти различия уменьшаются (рис. 3).

Расчет φ_0 -потенциала проводился по теории равновесного диффузного слоя, а необходимые для расчета заряды находились интегрированием кривых дифференциальной емкости галламы индия в растворах $NaClO_4$, снятых Калужной. С использованием рассчитанных значений φ_0 -потенциала были получены исправленные тафелевские зависимости (ИТЗ) (рис. 4) для разряда $S_2O_8^{2-}$ на галламе индия и сопоставлены с ИТЗ для этой реакции на ртутном электроде. Как видно из рис. 4, ИТЗ реакции разряда $S_2O_8^{2-}$ на галламе индия совпадают для разных концентраций фона и с экстраполированным продолжением ИТЗ для ртутного электрода. ИТЗ на галламе индия линейны во всей области потенциалов и очень небольшое отклонение от линейного хода кривых наблюдается вблизи $\varphi_{e=0}$. Коэффициент переноса α , найденный по наклону ИТЗ при высоких отрицательных зарядах, для галламы индия равен $0,22 \pm 0,02$. По уравнению теории замедленного разряда [4] была рассчитана $\lg i$, φ -кривая с исполь-

зованием найденного из наклона ИТЗ значения $\alpha=0,23$. Константа в уравнении определялась из экспериментального значения скорости восстановления $S_2O_8^{2-}$ в минимуме $\lg i$, φ -кривой и оказалась равной $1,2 \cdot 10^3 \text{ а} \cdot \text{см/моль}$. Рассчитанная $\lg i$, φ -кривая сопоставлена с экспериментальной кривой на рис. 2, из которого видно, что наблюдается удовлетворительное совпадение рассчитанной и экспериментальной кривых.

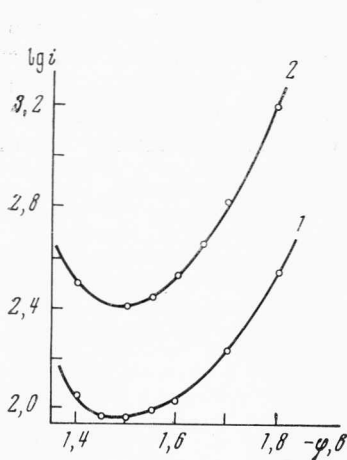


Рис. 2

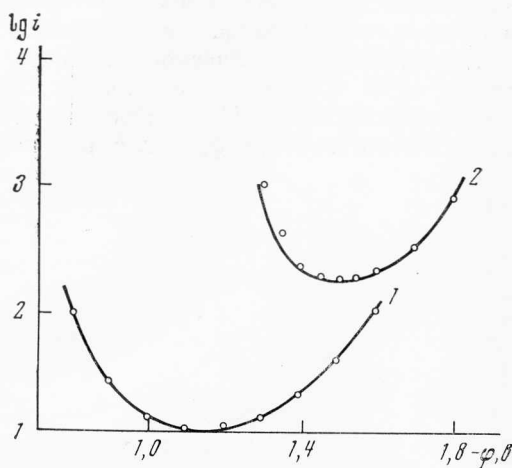


Рис. 3

Рис. 2. Поляризационные кривые восстановления $S_2O_8^{2-}$ на электроде из галламы индия в растворах: 1 — $10^{-3} \text{ N Na}_2S_2O_8 + 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ N NaClO}_4$; 2 — $10^{-3} \text{ N K}_2S_2O_8 + 2 \cdot 10^{-3} \text{ N KClO}_4$

Рис. 3. Зависимость скорости восстановления $S_2O_8^{2-}$ от потенциала в растворах: 1 — $10^{-3} \text{ N Na}_2S_2O_8 + 4 \cdot 10^{-3} \text{ N NaF}$ на ртутном электроде; 2 — $10^{-3} \text{ N Na}_2S_2O_8 + 4 \cdot 10^{-3} \text{ N NaClO}_4$ на галламе индия. Сплошная кривая 2 рассчитана по уравнению (1) [7]

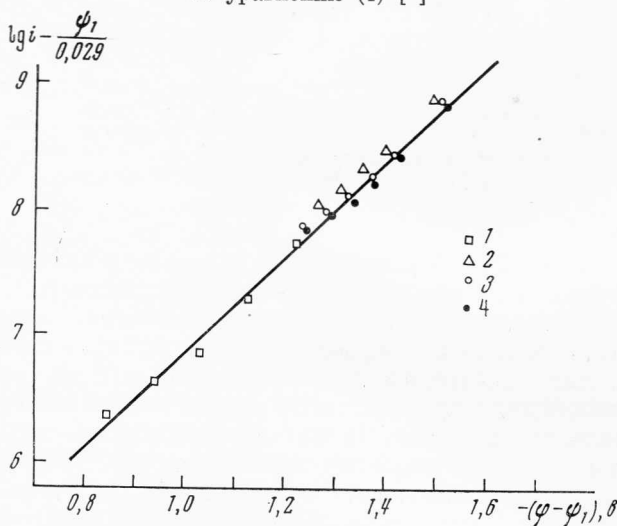


Рис. 4. Исправленные тафельские зависимости восстановления $10^{-3} \text{ N Na}_2S_2O_8$ на электродах из: 1 — Hg в присутствии $4 \cdot 10^{-3} \text{ N NaF}$; 2 — Ga-In в присутствии $10^{-3} \text{ N NaClO}_4$; 3 — Ga-In в присутствии $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ N NaClO}_4$; 4 — Ga-In в присутствии $4 \cdot 10^{-3} \text{ N NaClO}_4$

Как уже сказано выше, в основу построения ИТЗ было положено уравнение теории замедленного разряда в его простейшей форме, выражающее линейную зависимость между $(\lg i - n_1 \psi_1 F / RT)$ и $-(\varphi - \psi_1)$. Примененный нами способ вычисления величины ψ_1 предполагает, что эту величину

можно рассматривать как среднее значение потенциала на внешней плоскости Гельмгольца. Законность такого допущения неоднократно рассматривалась в литературе (см., например, [8]). Предположение о локализации двузарядного, а следовательно, относительно сильно гидратированного аниона в переходном состоянии реакции на внешней плоскости Гельмгольца не вызывает особых сомнений, однако правомерность использования среднего, а не локального значения ψ_1 неясна, поскольку зависимость скорости реакции от природы катиона указывает на локализацию реагирующего аниона в переходном состоянии в непосредственной близости от катиона, входящего в состав внешней обкладки двойного электрического слоя, образуя с ним, быть может, ионную пару. Эта близость должна привести к превышению подлежащего учету локального ψ_1 -потенциала над его средним значением на том же расстоянии от поверхности металла. Это можно назвать электростатическим эффектом образования катионного мостика (см. также [1]). То, что несмотря на этот эффект получается удовлетворительное спрямление $\lg i$, φ -зависимости после введения поправки на ψ_0 указывает, вероятно, на слабую зависимость различия между средним и локальным значениями ψ_1 -потенциала от φ в рассматриваемом интервале значений φ . При этом условии замены локального значения ψ_1 на среднее скажется только на величине константы скорости.

Существование катионного мостика может также привести к квантовомеханическому эффекту — изменению механизма переноса электрона от металла к аниону [9], что, вероятно, должно привести к уменьшению ψ_1 -эффекта. Однако у нас нет доказательств того, что квантовомеханический мостиковый механизм электровосстановления действительно реализуется в рассматриваемом случае.

Выражаем глубокую благодарность Н. Б. Григорьеву за консультации при проведении экспериментальной части работы.

Поступила
1 июня 1973 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. В. Федорович, А. Н. Фрумкин, Х. Э. Кейс, Coll. Czech. Chem. Commun, **36**, 722 (1971).
2. Н. С. Поляновская, А. Н. Фрумкин, Электрохимия, **6**, 246 (1970).
3. Н. Б. Григорьев, С. А. Фатеев, И. А. Багоцкая, Электрохимия, **8**, 1525 (1972); A. Frumkin, N. Polianovskaya, J. Bagotskaya, N. Grigoriev, J. Electroanal. Chem., **33**, 319 (1971).
4. А. Н. Фрумкин, Г. М. Флорианович, Докл. АН СССР, **80**, 907 (1954); А. Н. Фрумкин, О. А. Петрий, Н. В. Николаева-Федорович, Докл. АН СССР, **147**, 878 (1962); 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).
5. А. Н. Фрумкин, О. А. Петрий, Докл. АН СССР, **147**, 418 (1962).
6. Н. Мейман, Ж. физ. химии, **22**, 1466 (1948).
7. А. Н. Фрумкин, Г. М. Флорианович, Докл. АН СССР, **80**, 907 (1954).
8. R. Guidelli, M. Foresti, Electrochim. Acta, **18**, 304 (1973).
9. Р. Р. Догонадзе, Е. Ульstrup, Ю. И. Харкац, Докл. АН СССР, **207**, 640 (1972).