

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ МЕТАЛЛА НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ АНИОНА $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$

А. Н. Фрумкин, Н. В. Федорович, С. И. Кулаковская

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

При исследовании восстановления анионов $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ и $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ на электродах из амальгам таллия [1] и индия [2], а также при восстановлении анионов $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ и $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ на твердых электродах [3] было показано, что влияние природы электрода на скорость разряда анионов в отсутствие специфической адсорбции определяется только строением двойного электрического слоя. В работе [4] изучалось восстановление $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ на вращающихся дисковых электродах из Pb и Cd и было установлено, что зависимость скорости разряда аниона от потенциала электрода, природы и концентрации фона может быть объяснена медленностью электрохимической стадии разряда. Однако из-за отсутствия данных по зависимости ψ_0 -потенциала от потенциала электрода ϕ авторы [4] не смогли провести количественное сопоставление скорости реакции разряда на этих металлах. В настоящее время получены данные по зависимости дифференциальной емкости от потенциала электрода и состава раствора и достаточно точно определены потенциалы нулевого заряда в случае висмута [5], свинца [6] и кадмия [7]. В связи с этим нами исследовано восстановление аниона $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ на вращающихся дисковых электродах из Bi, Pb и Cd и проведено сопоставление скорости разряда $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ на этих металлах.

Исследование проводили на установке, описанной в работе [8], при скорости вращения 10 000 об/мин. Для изготовления электродов использовали металлы сле-

дующих марок: висмут Bi-000 «о.с.ч.», примесей меньше $5 \cdot 10^{-4}\%$, свинец чистоты 99,9998%, кадмий — 99,99999%. Поверхность электродов из Pb и Cd перед каждым опытом полировали по методикам, разработанным для Pb [6] и Cd в [9]. Электрод из Bi полировали механически специально приготовленным стеклянным порошком аналогично [3], причем i, φ -кривые, полученные при такой обработке электрода, совпали с i, φ -кривыми, снятыми нами на полированном Bi с использованием методики, разработанной в [10].

После проведения анодной полировки или обработки стеклянным порошком электроды подвергали 3-часовой катодной поляризации при потенциалах, на 0,4 в отрицательнее $\varphi_{\text{св}}$ в растворе фона, освобожденном от кислорода воздуха. Все используемые в работе реактивы подвергали многократной перекристаллизации, а растворы готовили на тридистилляте, обработанном активированным углем для удаления органических примесей [11]. Поляризационные кривые (i, φ) снимали с использованием потенциостата марки П-5827 и исправляли на остаточный ток в растворе фона. Все потенциалы отнесены к нормальному каломельному электроду.

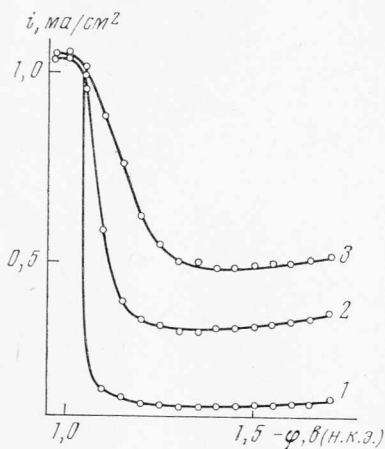


Рис. 1

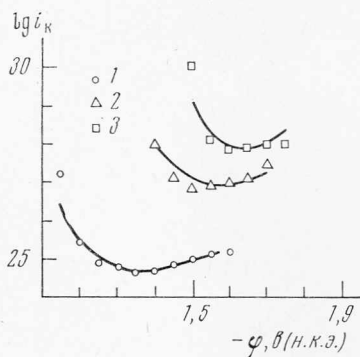


Рис. 2

Рис. 1. Поляризационные кривые восстановления $3 \cdot 10^{-3} \text{ N Na}_3\text{Fe(CN)}_6$ на вращающемся электроде из висмута в присутствии NaF (N): 1 — 0; 2 — $1,5 \cdot 10^{-3}$; 3 — $3 \cdot 10^{-3}$. Скорость вращения $\omega = 10\,000 \text{ об/мин}$

Рис. 2. Зависимость скорости восстановления $3 \cdot 10^{-3} \text{ N K}_3\text{Fe(CN)}_6$ от потенциала электрода: 1 — Bi; 2 — Pb; 3 — Cd. Сплошная линия — расчет; точки — эксперимент

На рис. 1 приведены i, φ -кривые восстановления $\text{Na}_3\text{Fe(CN)}_6$ на электроде из Bi в присутствии различных концентраций NaF. Аналогичные кривые получены для Pb и Cd. Форма кривых совпадает с данными работы [4]. На i, φ -кривых в области отрицательных зарядов поверхности наблюдается характерный для реакции восстановления анионов спад тока. Однако в отличие от реакции восстановления анионов $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ и $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ [3] скорость восстановления Fe(CN)_6^{3-} мало изменяется с увеличением отрицательного значения потенциала, что связано со значительно большим отталкиванием трехзарядного аниона от отрицательно заряженной поверхности электрода. Скорость восстановления аниона Fe(CN)_6^{3-} возрастает (рис. 1) с увеличением концентрации катиона фона Na^+ , поскольку уменьшается отрицательное значение φ_0 -потенциала.

Из данных по зависимости скорости реакции от концентрации катионов фона рассчитан заряд реагирующей частицы n_1 с использованием соотношения

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

где i_k — кинетический ток разряда аниона, n_2 — заряд катионов фона. Соотношение (1) выведено в [1] в предположении, что адсорбция всех анио-

нов раствора Γ_A при отрицательных зарядах поверхности по своей абсолютной величине мала по сравнению с адсорбцией катионов Γ_K . Для расчета n_1 экспериментальные токи i исправлялись на концентрационную поляризацию по теории концентрационной поляризации в стационарных условиях. Определение проводили для растворов $3 \cdot 10^{-3} N Na_3Fe(CN)_6$ и $3 \cdot 10^{-3} N K_3Fe(CN)_6$ в присутствии различных концентраций NaF и KCl соответственно. При выполнении условия $\varphi - \frac{RT}{n_2 F} \ln c = \text{const}$ для всех элект-

родов наблюдается линейная зависимость $\lg i_K$ от $\lg c$ и рассчитанные из наклона средние значения $n_1 = -2,8 \pm 0,1$ близки к теоретическому значению $n_1 = -3$.

На основании зависимости скорости процесса от потенциала электрода φ , концентрации и природы фона можно сделать вывод, что медленной стадией реакции восстановления $Fe(CN)_6^{3-}$ на электродах из Bi, Pb и Cd яв-

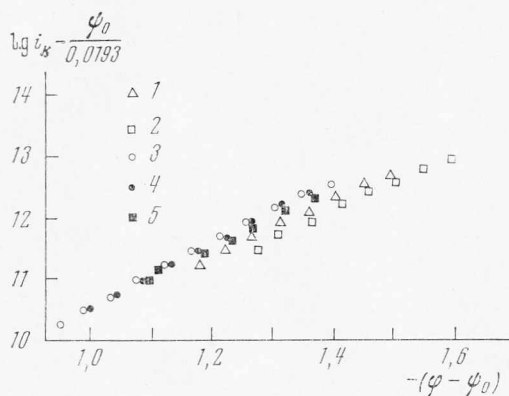


Рис. 3

Рис. 3. Исправленные тафельские зависимости восстановления $3 \cdot 10^{-3} Na_3Fe(CN)_6$ на электродах из: 1 — Pb, 2 — Cd, Bi в присутствии NaF (N): 3 — 0; 4 — $1,5 \cdot 10^{-3}$; 5 — $3 \cdot 10^{-3}$

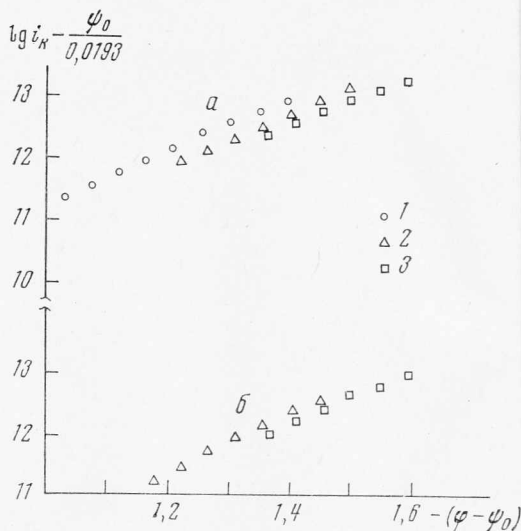


Рис. 4

Рис. 4. Исправленные тафельские зависимости восстановления: а — $3 \cdot 10^{-3} N K_3Fe(CN)_6$ на электродах из: 1 — Bi, 2 — Pb, 3 — Cd; б — $10^{-3} N K_3Fe(CN)_6 + 2 \cdot 10^{-3} N KCl$

ляется электрохимическая стадия разряда. В случае медленности стадии электронного перехода скорость разряда анионов возрастает при переходе от металлов с менее отрицательным значением $\varphi_{\epsilon=0}$ к металлам с более отрицательным $\varphi_{\epsilon=0}$ [1-3]. Данные, приведенные на рис. 2, подтверждают этот вывод: скорость восстановления $Fe(CN)_6^{3-}$ возрастает при всех потенциалах при переходе от Bi к Pb и Cd, потенциалы нулевых зарядов которых соответственно равны $-0,67$ [5], $-0,84$ [6] и $-1,02$ в [7]. Исправленные тафельские зависимости (ИТЗ) [1, 12], т. е. зависимости в координатах

$$\left(\lg i_K - \frac{\psi_0 n_1 F}{2,3 RT} \right), \quad -(\varphi - \psi_0)$$

для реакции восстановления $Fe(CN)_6^{3-}$ на электроде из висмута в присутствии различных концентраций NaF, как это и следует из уравнения (10) работы [1], выведенные на основе теории замедленного разряда, совпада-

ют (рис. 3). Для расчета ИТЗ использовали вычисленный по теории диффузного двойного слоя потенциал на внешней плоскости Гельмгольца, т. е. предполагали, что $\psi_1 = \psi_0$. Заряды поверхности, необходимые для вычисления ψ_0 -потенциалов, находили численным интегрированием кривых зависимости дифференциальной емкости от потенциала электрода по данным работ [5-7, 9]. ИТЗ разряда $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ на разных электродах, рассчитанные для растворов $3 \cdot 10^{-3} N \text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (рис. 3), $3 \cdot 10^{-3} N \text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (рис. 4а) и $10^{-3} N \text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 + 2 \cdot 10^{-3} N \text{KCl}$ (рис. 4б) практически совпадают между собой: различие ИТЗ для разных электродов составляет при больших отрицательных потенциалах по оси $(\varphi - \psi_0)$ примерно 70 мв (рис. 4), в то время как в той же области потенциалов кривые в координатах $\lg i_{\kappa, \varphi}$ различаются на ~500 мв (рис. 2).

При переходе от растворов $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ к растворам $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (рис. 3 и 4а) скорость разряда $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ возрастает на всех исследованных электродах. Однако наблюдаемое увеличение скорости разряда меньше, чем на ртутном электроде, что может быть объяснено уменьшением различия в адсорбции Na^+ и K^+ на исследованных твердых электродах по сравнению со ртутным [5-7]. Несколько большее расхождение ИТЗ для разных электродов в случае разряда $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, чем для реакции восстановления $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ и $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ [3], может быть связано со значительно большей чувствительностью реакции разряда $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ к изменению ψ_0 -потенциала.

Чтобы на исследуемых металлах величины $\lg i_{\kappa} - \psi_0 n F / RT$ полностью совпали, необходимо изменение в значении ψ_0 -потенциала всего лишь на 5-8 мв, что лежит в пределах точности измерения C, φ -кривых. Значения α , определенные из ИТЗ для Bi, Pb и Cd, лежат в пределах $0,24 \pm 0,02$. Полученные значения α близки к значению $\alpha = 0,2 \pm 0,02$ для реакции разряда $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ на амальгаме индия [2], что отличается от значений $\alpha = 0,16$ для ртути [13]. Причины такого расхождения неясны. С использованием α , найденного из ИТЗ, нами были рассчитаны теоретические $\lg i_{\kappa, \varphi}$ -кривые и сопоставлены с экспериментальными. Константа в уравнении теории замедленного разряда [1] определялась из экспериментальных значений скорости восстановления $\lg i_{\kappa, \varphi}$ в минимуме $\lg i_{\kappa, \varphi}$ -кривых и оказалась равной $4,4 \cdot 10^6 \text{ а} \cdot \text{см} / \text{моль}$. На рис. 2 сопоставлены рассчитанные и экспериментальные кривые, которые хорошо совпадают для всех исследованных электродов.

Полученные данные показывают применимость теории замедленного разряда к реакции восстановления $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ на электродах из Bi, Pb и Cd. Результаты работы подтверждают основной вывод теории замедленного разряда, согласно которому различие в скоростях реакции восстановления $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ на электродах различной природы при $\varphi = \text{const}$ определяется только изменением строения двойного электрического слоя. Необходимо отметить, что в последнее время в ряде работ [14] предлагается иная трактовка механизма реакции разряда $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$. Сопоставление разных точек зрения будет проведено нами в другой работе при получении новых экспериментальных данных.

Поступила
17 июня 1973 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Фрумкин, О. А. Петрий, Н. В. Николаева-Федорович, Докл. АН СССР, **147**, 878 (1962); *Electrochim. acta*, **8**, 177 (1963).
2. 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).
3. Н. В. Федорович, А. Н. Фрумкин, Х. Э. Кейс, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **36**, 722 (1971).
4. Н. В. Николаева-Федорович, Б. Н. Рыбаков, К. А. Радюшкина, *Электрохимия*, **3**, 1086 (1967).
5. У. В. Пальм, В. Э. Паст, Р. Я. Пуллеритс, *Электрохимия*, **2**, 604 (1966).
6. К. В. Рыбалка, Д. И. Лейкис, *Электрохимия*, **3**, 383 (1967).
7. В. Я. Бартенев, Э. С. Севастьянов, Д. И. Лейкис, *Электрохимия*, **4**, 745 (1968).

8. М. П. Белянчиков, Ю. В. Плесков, В. Г. Поминков, Ж. физ. химии, 34, 1640 (1960).
9. В. А. Панин, К. В. Рыбалка, Д. И. Лейкис, Электрохимия, 8, 390 (1972).
10. В. Тегарт, Электролитическое и химическое полирование металлов, Изд-во иностр. лит., М., 1957, стр. 78.
11. Н. П. Березина, Н. В. Николаева-Федорович, Электрохимия, 3, 3 (1967).
12. K. Asada, P. Delahay, A. Sundaram, J. Amer. Chem. Soc., 83, 3396 (1961); P. Delahay, M. Kleiner mann, J. Amer. Chem. Soc., 82, 4509 (1960).
13. О. А. Петрий, Н. В. Николаева-Федорович, Ж. физ. химии, 35, 1999 (1961).
14. R. R. Dogonadze, J. Ulstrup, Yn. I. Kharkats, J. Electroanal. Chem., 39, 47 (1972); R. R. Dogonadze, J. Ulstrup, Yn. I. Kharkats, J. Electroanal. Chem., 43, 161 (1973).