

ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ АНИОНОВ $S_2O_8^{2-}$ И $Fe(CN)_6^{3-}$ НА ИНДИИ

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

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

В работах [1, 2] было показано, что при восстановлении анионов $S_2O_8^{2-}$, $S_4O_6^{2-}$ и $Fe(CN)_6^{3-}$ на твердых электродах из Bi, Pb и Cd, когда специфическая адсорбция реагирующей частицы и продукта реакции в области высоких отрицательных потенциалов отсутствует, зависимость скорости реакции от природы электрода определяется только структурой двойного электрического слоя на этих металлах, т. е. значением ϕ_1 -потенциала, знак и величина которого определяются положением потенциала нулевого заряда (п.н.з.). Как показано в [3], при высоких отрицательных зарядах различия в гидрофильности металлов, связанные с различием в хемосорбции и ориентации молекул воды, для Bi, Pb и Cd сглаживаются, и значения дифференциальной емкости плотного слоя для этих металлов практически совпадают. Только для индия и жидкого сплава In/Ga [3, 4] емкость сохраняет повышенное, по сравнению с другими металлами, значение и при самых отрицательных зарядах поверхности. Причины отличного поведения индия в настоящее время не ясны, но большее значение емкости плотного слоя, а следовательно и более высокие значения отрицательного заряда поверхности при $\phi = \text{const}$, могут существенным образом влиять на скорость восстановления анионов.

С целью выяснения этого вопроса нами было изучено восстановление $S_2O_8^{2-}$ и $Fe(CN)_6^{3-}$ на вращающемся дисковом электроде из индия. В литературе нет данных по электровосстановлению этих анионов на индии.

Исследование механизма восстановления $Fe(CN)_6^{3-}$ и $S_2O_8^{2-}$ проводилось на установке, описанной в [5] и примененной в [1, 2] для изучения разряда указанных анионов на твердых электродах. Для изготовления электрода использовался индий чистоты 99,9997%. Поверхность электрода перед каждым опытом полировалась по методике, описанной в [4]. После проведения анодной полировки электрод катодно поляризовался в течение 3 ч при потенциале на 0,4 в отрицательнее п.н.з. в растворе фона, освобожденном от кислорода воздуха. Все используемые в работе реактивы были многократно перекристаллизованы, растворы готовились на тридистилате, обработанном специально приготовленным активированным углем для удаления органических примесей [6]. Поляризационные I , ϕ -кривые снимались с использованием потенциостата марки П-5827 и исправлялись на остаточный ток в растворе фона. В работе все потенциалы даны в вольтах и отнесены к нормальному каломельному электроду.

На рис. 1 и 2 приведены i , ϕ -кривые восстановления 10^{-3} N $Na_2S_2O_8$ и $3 \cdot 10^{-3}$ N $Na_3Fe(CN)_6$ на вращающемся дисковом электроде из индия в присутствии различных концентраций NaF. Как видно из рисунков, в области отрицательных зарядов поверхности на i , ϕ -кривых восстановления 10^{-3} N $Na_2S_2O_8$ +NaF наблюдается минимум тока. В случае разряда $Fe(CN)_6^{3-}$ минимум выражен слабее, и скорость процесса после спада тока мало меняется с ростом отрицательного заряда, что связано со значительно большим отталкиванием трехзарядного аниона от отрицательно за-

ряженной поверхности электрода, препятствующей возрастанию тока при отрицательных зарядах. Скорость восстановления исследованных анионов возрастает с увеличением концентрации катионов фона (рис. 1 и 2). Аналогичные зависимости реакции разряда $S_2O_8^{2-}$ и $Fe(CN)_6^{3-}$ были получены в растворах $10^{-3} N K_2S_2O_8 + KCl$ и $3 \cdot 10^{-3} N K_3Fe(CN)_6 + KCl$, однако скорости разряда анионов в растворах солей K^+ существенно больше, чем в растворах, содержащих ионы Na^+ .

Для количественной проверки применимости теории замедленного разряда к реакциям восстановления в [7] был предложен метод определения n_1 из зависимости скорости реакции от концентрации катионов фона. По этому методу нами были определены из экспериментальных данных заряды n_1 восстанавливаемых анионов при протекании реакции на индии. Для расчета кинетического тока i_k экспериментальные токи i исправлялись на концентрационную поляризацию в стационарных условиях. Для реакции восстановления $S_2O_8^{2-}$ в растворах $10^{-3} N Na_2S_2O_8 + NaF$ и $10^{-3} N$

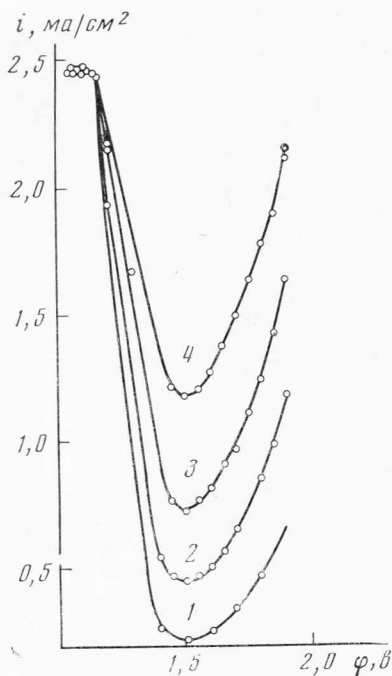


Рис. 1

Рис. 1. Поляризационные кривые восстановления $10^{-3} N Na_2S_2O_8$ на вращающемся электроде из индия в присутствии NaF в концентрации: 1 — $4 \cdot 10^{-3}$; 2 — $9 \cdot 10^{-3}$; 3 — $1,4 \cdot 10^{-2}$; 4 — $2,4 \cdot 10^{-2} N$. Скорость вращения $m = 15\,000$ об/мин (ϕ — с обратным знаком)

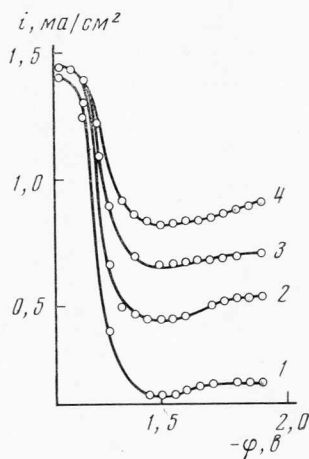


Рис. 2

Рис. 2. Поляризационные кривые восстановления $3 \cdot 10^{-3} N Na_3Fe(CN)_6$ на вращающемся дисковом электроде из индия в присутствии NaF в концентрации: 1 — 0; 2 — $1,5 \cdot 10^{-3}$; 3 — $3 \cdot 10^{-3}$; 4 — $4,5 \cdot 10^{-3} N$. Скорость вращения $m = 15\,000$ об/мин

$K_2S_2O_8 + KCl$ при изменении ϕ от $-1,3$ до $-1,5$ вычисленное n_1 изменяется от $-1,7$ до $-1,8$, что близко к теоретическому значению $n_1 = -2$. Для реакции восстановления $Fe(CN)_6^{3-}$ в растворах $3 \cdot 10^{-3} N Na_3Fe(CN)_6 + NaF$ и $3 \cdot 10^{-3} N K_3Fe(CN)_6 + KCl$ значения n_1 изменялись от $-2,7$ при $\phi = -1,4$ до $n = -2,8$ при $\phi = -1,6$, что также близко к теоретическому значению $n_1 = -3$.

Полученные нами зависимости скорости реакции от потенциала и концентрации электролита фона могут быть приближенно выражены, как и в случае восстановления $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ и $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ на других электродах [1, 2, 8-15], уравнением:

$$i_k = k[c_A] \exp \left[\frac{\alpha F}{RT} \left(-\varphi + \frac{n_1 + \alpha}{\alpha} \psi_1 \right) \right] \quad (1)$$

где φ — электродный потенциал, измеряемый относительно постоянного электрода сравнения, α — коэффициент переноса, ψ_1 — потенциал в точке, где расположен центр электрического заряда реагирующей частицы в переходном состоянии реакции, n_1 — заряд восстанавливающегося аниона в объеме раствора.

Из уравнения (1) вытекает, что в случае независимости константы k от природы электрода [16] при $\varphi = \text{const}$ скорость реакции определяется величиной ψ_1 . В соответствии с этим выводом скорость реакции восстановления анионов должна возрасти при переходе от одного металла к другому, имеющему более отрицательный п.н.з., поскольку величины ψ_1 -потенциала при $\varphi = \text{const}$ в этом случае делаются менее отрицательными, чем для первого металла [1, 2].

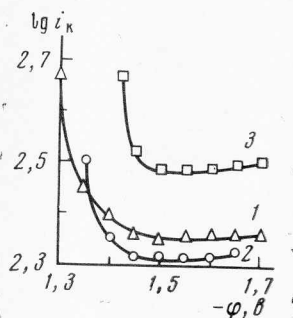


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость скорости восстановления $3 \cdot 10^{-3} N$ $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ от потенциала электрода на: 1 — Pb; 2 — In; 3 — Cd

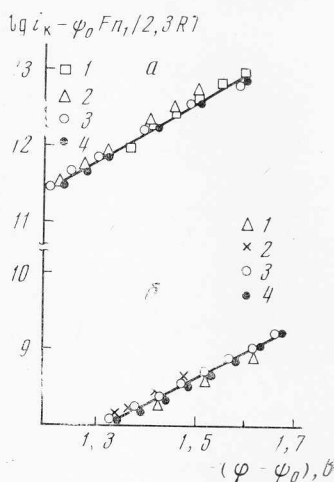


Рис. 4

Рис. 4. Исправленные тафельские зависимости восстановления: а — $3 \cdot 10^{-3} N$ $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ на электродах из: 1 — Cd; 2 — Pb; In в отсутствие (3) и в присутствии $1,5 \cdot 10^{-3} N$ NaF (4). б — $10^{-3} N$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ в присутствии $9 \cdot 10^{-3} N$ NaF на электроде из Pb (1); в присутствии $4 \cdot 10^{-3} N$ NaClO_4 на электроде из In/Ga (2); на электроде из In в присутствии NaF: 3 — $9 \cdot 10^{-3}$; 4 — $1,4 \cdot 10^{-2} N$

На рис. 3 сопоставлены скорости восстановления аниона $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ на электродах из Pb, In и Cd, п.н.з. которых соответственно равны $-0,84$, $-0,93$, $-1,02$. Скорость реакции восстановления $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ в соответствии с этим выводом из теории действительно возрастает при переходе от свинца к кадмию. На электроде из индия скорость разряда $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ должна была бы быть больше, чем на свинцовом электроде, в соответствии с более отрицательным значением п.н.з. индия. Однако как видно из рис. 3, скорость восстановления $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ на индиевом электроде меньше, чем на свинцовом, что может быть объяснено более высоким значением дифференциальной емкости плотного слоя индия и соответственно более высоким значением отрицательного заряда поверхности при $\varphi = \text{const}$, вследствие чего отталкивание аниона $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ в случае индия выражено сильнее, чем на свинцовом электроде. Поляризационные кривые восстановления $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ на электродах из свинца и индия практически совпадают, т. е. и

в этом случае вследствие более высоких отрицательных зарядов поверхности индия скорость разряда снижена, хотя отталкивание и не столь велико, как при восстановлении $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$.

Это качественное объяснение можно подтвердить, учтя влияние величины ψ_1 -потенциала на изменение скорости восстановления аниона, согласно уравнению (1), методом построения исправленных тафелевских зависимостей (ИТЗ) в координатах [17]:

$$(\lg i_k + n_1 \psi_1 F / 2,3RT), \quad -(\varphi - \psi_1). \quad (2)$$

Для расчета ИТЗ использовался вычисленный по теории диффузного двойного слоя потенциал на внешней плоскости Гельмгольца, т. е. предполагалось, что $\psi_1 = \psi_0$. Необходимые для вычисления ψ_0 заряды поверхности находились численным интегрированием экспериментальных кривых зависимости дифференциальной емкости от потенциала в соответствующих растворах по данным работы [4] для In и для Pb и Cd по данным работ [18, 19].

На рис. 4а приведены ИТЗ восстановления $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ на электродах из Pb, In и Cd, которые совпадают между собой. Совпадение ИТЗ наблюдается и для реакции восстановления $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ на электродах из In, сплава In/Ga [20] и Pb (рис. 4, б). Коэффициент переноса α , найденный по наклону ИТЗ для реакций восстановления $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ и $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, равен $0,22 \pm 0,02$ и $0,23 \pm 0,02$ соответственно. Совпадение ИТЗ для реакций восстановления $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ и $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ на различных металлах указывает на локализацию анионов в переходном состоянии на внешней плоскости Гельмгольца. Указанная проверка носит, однако, приближенный характер. В частности, для расчета ИТЗ мы использовали среднее, а не локальное значение ψ -потенциала. Однако полученная линейная зависимость ИТЗ указывает, по-видимому, на слабую зависимость различия между средним и локальным значением ψ_1 -потенциала от φ в исследуемом интервале потенциалов [20].

Поступила
4 сентября 1973 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. В. Федорович, А. Н. Фрумкин, Х. Э. Кейс, Coll. Czech. Chem. Comm., 36, 722 (1971).
2. А. Н. Фрумкин, Н. В. Федорович, С. И. Кулаковская, Электрохимия, 10, 532 (1974).
3. A. Frumkin, B. Damaskin, N. Grigoryev, I. Bagotskaya, Electrochim. Acta, 18, 772 (1973).
4. Н. Б. Григорьев, И. А. Гедвилло, Н. Г. Бардина, Электрохимия, 8, 409 (1972).
5. М. П. Белячиков, Ю. В. Плесков, В. Г. Поминов, Ж. физ. химии, 34, 1640 (1960).
6. Н. П. Березина, Н. В. Николаева-Федорович, Электрохимия, 3, 3 (1967).
7. А. Н. Фрумкин, О. А. Петрий, Докл. АН СССР, 147, 418 (1962).
8. A. Frumkin, Z. phys. Chem., A164, 121 (1933).
9. А. Н. Фрумкин, Успехи химии, 24, 933 (1955).
10. А. Н. Фрумкин, Г. М. Флорианович, Докл. АН СССР, 80, 907 (1951).
11. P. Delahay, M. Kleinerman, J. Amer. Chem. Soc., 82, 4509 (1960).
12. А. Н. Фрумкин, О. А. Петрий, Н. В. Николаева-Федорович, Докл. АН СССР, 147, 878 (1962).
13. A. Frumkin, O. Petry, N. Nikolaeva-Fedorovich, Electrochim. Acta, 8, 177 (1963).
14. Н. В. Николаева-Федорович, Е. В. Яковлева, К. В. Рыбалка, Электрохимия, 3, 1502 (1967).
15. Н. В. Николаева-Федорович, Б. Н. Рыбаков, К. А. Радюшкина, Электрохимия, 3, 1086 (1967).
16. М. И. Темкин, А. Н. Фрумкин, Ж. физ. химии, 29, 1513 (1955); А. Н. Фрумкин, Электрохимия, 1, 394 (1965).
17. K. Asada, P. Delahay, A. Sundaram, J. Amer. Chem. Soc., 83, 3396 (1961).
18. К. В. Рыбалка, Д. И. Лейкис, Электрохимия, 3, 383 (1967).
19. В. Я. Бартенев, Э. С. Севастьянов, Д. И. Лейкис, Электрохимия, 4, 745 (1968).
20. А. Н. Фрумкин, Н. В. Федорович, С. И. Кулаковская, М. Д. Леви, Электрохимия, 10, 130 (1974).