

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. Ф. ИВАНОВ и З. А. ИОФА

**ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ЭЛЕКТРОВВОССТАНОВЛЕНИЯ
ЖЕЛЕЗА НА КАПЕЛЬНОМ РТУТНОМ ЭЛЕКТРОДЕ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 30 XI 1960)

Изучению восстановления двухвалентных ионов железа на ртутном капельном электроде (РКЭ) полярографическим методом посвящено большое число работ ⁽¹⁾. Однако почти все они преследуют аналитические цели. Я. Гейровский ⁽²⁾ впервые указывает на высокое перенапряжение при восстановлении ионов железа на РКЭ. Он предполагает ⁽³⁾, что Fe^{2+} восстанавливаются обратимо, так как потенциал восстановления подчиняется уравнению $\varphi = \text{const} + 0,029 \lg [\text{Fe}^{2+}]$. Очень отрицательные значения потенциала объясняются им образованием метастабильной амальгамы, содержащей высокоактивное атомарное железо. Последним объяснено и отсутствие на анодной ветви осциллографической кривой задержки, связанной с растворением железа из амальгамы. На обратимость процесса указывается и в работе ⁽⁴⁾. Однако Кольтгоф и Лингейн ⁽⁵⁾ считают, что железо на РКЭ не образует амальгамы и восстановление происходит необратимо.

В настоящей работе исследовались степень необратимости этой реакции, влияние концентрации ионов железа и ионов водорода, а также влияние концентрации и природы фона на кинетику процесса.

Исследование проводилось на визуальной полярографической установке. Потенциал РКЭ измерялся компенсационным методом. Электродом сравнения служил 1N каломельный электрод. Особенностью применяемой ячейки являлось наличие вмонтированных на шлифах водородного и стеклянного электродов, позволявших контролировать pH раствора в любой момент опыта. Точность определения $\text{pH} \pm 0,05$. Температура опытов $25 \pm 0,15^\circ$. С целью разделения близко лежащих потенциалов полуволн разряда ионов железа и ионов водорода часть опытов была проведена на осциллографическом полярографе ЦЛА-01 системы Цфасмана. С помощью этого осциллографа были замерены потенциалы пиков i_p дифференциальных полярограмм.

Исследование зависимости предельного тока I_d от концентрации ионов Fe^{2+} в пределах от 10^{-4} до $10^{-2}N$ показало, что в нейтральных и слабо кислых растворах (при $\text{pH} > 4,5$) I_d с достаточной точностью подчиняется уравнению Ильковича, если принять $n = 2$, а коэффициент диффузии $0,76 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$ (рассчитан из данных электропроводности). Опытные данные приведены на рис. 1, 1. В области pH от 4,5 до 2,8 предельные токи по железу и водороду становятся соизмеримыми. Из рис. 1, 2, 3 видно, что в пределах pH от 7 до 2,8 предельный ток диффузии равен сумме токов по водороду и железу.

Исследование подтвердило выводы работ ^(3,5), что $\varphi_{1/2}$ волны железа смещается в сторону более положительных потенциалов при увеличении концентрации ионов железа (см. рис. 1,4). По литературным данным ⁽⁶⁾ соответствующего изменения $\varphi_{1/2}$ от концентрации Ni и Co обнаружено не было. Величина смещения $\varphi_{1/2}$ в общем случае не постоянна и находится в сложной зависимости от значений концентраций ионов железа и ионов водорода в растворе.

На рис. 2, 1—3 приведены результаты определения влияния концентрации и природы фона на $\varphi_{1/2}$ железа при $\text{pH} > 4,5$, когда присутствие ионов H^+ не оказывает заметного влияния на волну железа. Там же нанесена кривая 4 зависимости коэффициента $\alpha = 0,029/b^*$ от концентрации фона (KCl). Как видно из кривой 4 рис. 2, значение α уменьшается с увеличением концентрации фона, что указывает на необратимость процесса.

Это уменьшение значений α , а так же смещение $\varphi_{1/2}$ вправо вызывается очевидно, уменьшением отрицательных значений ψ_1 -потенциала с увеличе-

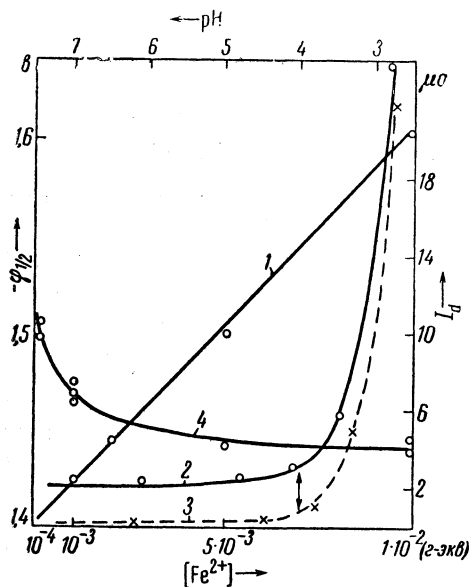


Рис. 1. Кривые зависимости: 1 — I_d от $[\text{Fe}^{2+}]$, фон 2 N KCl, pH 5,5; 2 — I_d от pH , фон 1 N KCl, $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-3}$ N; 3 — I_d от pH , фон 1 N KCl, $[\text{Fe}^{2+}] = 0$; 4 — $\varphi_{1/2}$ от $[\text{Fe}^{2+}]$, фон 2 N KCl, pH 5,5

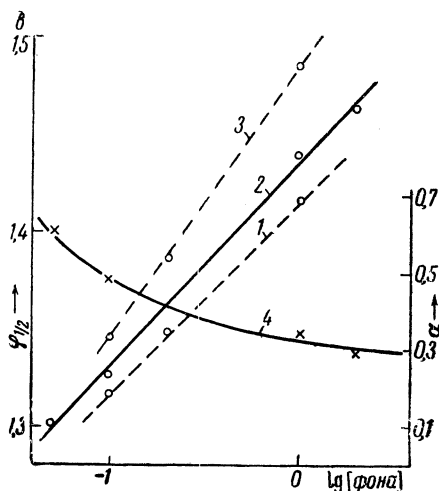


Рис. 2. Кривые зависимости $\varphi_{1/2}$ от концентрации фона: 1 — KCl, 2 — KCl; 3 — K_2SO_4 . $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-3}$ N, pH 5,5; 4 — кривая зависимости $\alpha = 0,029/b$ от $[\text{KCl}]$. $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-3}$ N, pH 5,5

нием концентрации фона. Особенно заметен этот эффект в случае использования в качестве фона сульфатов.

Противоположное влияние оказывают концентрированные растворы CaCl_2 . На фоне 5 M раствора CaCl_2 наблюдается сдвиг $\varphi_{1/2}$ в положительную сторону до 300 мВ (см. рис. 4). Если вместо CaCl_2 в качестве фона взять концентрированный раствор $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ (уд. вес. $\sim 1,4$), то значение $\varphi_{1/2}$ остается примерно таким же, как и в растворах KCl.

Результаты наших исследований о влиянии pH на $\varphi_{1/2}$ электровосстановления Fe^{2+} представлены на рис. 3А. Как видно из кривых 4 и 6, потенциалы полуволн совместного разряда ионов железа и ионов водорода в пределах pH от 4,5 до 2,8 лежат значительно положительнее $\varphi_{1/2}$ разряда ионов водорода (см. кривые 1, 3, 5), но отрицательнее значений $\varphi_{1/2}$ разряда ионов железа при $\text{pH} > 5$ (см. кривую 2). С уменьшением pH $\varphi_{1/2}$ совместной волны, как видно из кривых 2, 4, 6, 7, приближается к значению $\varphi_{1/2}$ водородной волны ($\varphi_{1/2} = -1,620$ в).

Если из токов общей волны вычесть токи водородной волны при разных значениях потенциала, то по разности токов можно построить волну разряда железа (для данного значения pH). Потенциалы полуволн $\varphi_{1/2}$ полученных таким способом кривых разряда ионов Fe^{2+} в кислых растворах

* b из уравнения $\varphi = \varphi_{1/2} + b \lg \frac{i\alpha - i}{i}$.

оказываются более отрицательными, чем в нейтральных средах (см. кривые 8 и 9 рис. 3Б).

Правомерность такого построения кривых и указанного вывода была подтверждена данными дифференциальной полярографии:

Фон	1N KCl				10N CaCl ₂				10N Ca(ClO ₄) ₂	10N LiCl
pH	6,5;	4,5;	3,5;	3,0;	5,0*;	3,5*;	5,0;	3,5	~ 4,5	5,8
—Φ _{1/2} , В	1,42;	1,45;	1,49;	1,55	—	—	1,13;	1,14	1,42**	1,27**
—Φ _p , В	1,45;	1,50;	1,55;	—	1,33 *	1,24 *	1,27;	1,27	1,4	—

* Данные работы (8).

** Из полярографической волны.

Эти данные показали, что потенциал пика Φ_p на дифференциальных кривых разряда ионов водорода не изменяется от присутствия в растворе ионов железа и практически не зависит от изменения pH. В то же время Φ_p разряда

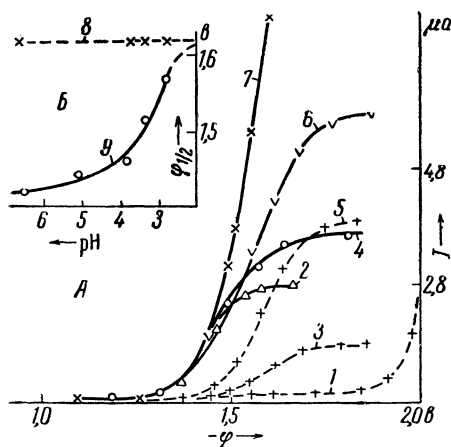


Рис. 3. А — кривые зависимости $I - \Phi$, $[\text{Fe}^{2+}] = 0$, фон 1 N KCl: 1 — pH 6,6, 3 — pH 3,8, 5 — pH 3,3; кривые зависимости I от Φ , $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-3}$ N, фон 1 N KCl: 2 — pH 6,6; 4 — pH 3,8; 6 — pH 3,3; 7 — pH 2,8. Б — зависимость $\Phi_{1/2}$ от pH, фон 1 N KCl: 8 — $[\text{Fe}^{2+}] = 0$; 9 — $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-3}$ N.

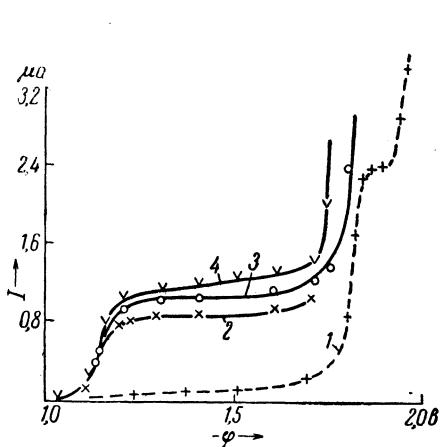
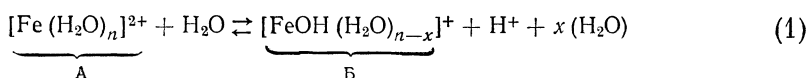


Рис. 4. Кривые $I - \Phi$ на фоне 5 M CaCl₂: 1 — $[\text{Fe}^{2+}] = 0$, pH 3,65; 2 — $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-3}$ N, pH 4,9; 3 — $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-3}$ N, pH 3,6; 4 — $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-3}$ N, pH 2,9

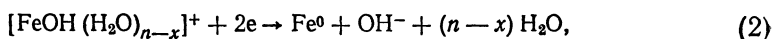
ионов железа на этих же дифференциальных кривых с уменьшением pH смещается в сторону отрицательных потенциалов: при изменении pH с 6,5 до 3,5 $\Delta\Phi_p \approx 100$ мВ. В очень кислых растворах (pH 2,2) пик волны разряда ионов железа сливается с пиком разряда ионов водорода. В общем случае величина смещения $\Phi_{1/2}$ и Φ_p зависит от соотношения концентраций ионов железа и ионов водорода; с увеличением концентрации ионов железа $\Delta\Phi_{1/2}$ уменьшается.

По литературным данным возрастание поляризации с уменьшением pH наблюдалось при электроосаждении цинка, никеля, кобальта, лантана, индия и некоторых других металлов (7). Для процесса разряда ионов железа на РКЭ таких данных нет, за исключением работы (8), в которой отмечается обратный ход этой зависимости на фоне 5 M раствора CaCl₂. Однако последнее не согласуется с результатами наших опытов, проведенных в аналогичных условиях (см. рис. 4).

Совокупность полученных нами экспериментальных данных может быть объяснена, если предположить следующий механизм процесса электровосстановления железа на РКЭ. В водном растворе за счет реакции:



образуются менее гидратированные оксокомплексы Б. В двойном слое в определенном соотношении концентраций находятся как ионы А, так и ионы Б. Если предположить, что разряд более гидратированных аквакомплексов А более затруднен, то скорость процесса должна определяться замедленностью стадии разряда менее гидратированных комплексов Б:



Таким образом, реакция (2) является стадией, определяющей скорость процесса. Расход ионов Б может пополняться за счет диффузии ионов А и быстрого перехода их в ионы Б по мере смещения равновесия $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$ в околоэлектродном слое. Величина предельного тока определяется не ионами Б, а общей концентрацией ионов железа в объеме.

В соответствие с приведенным механизмом электродной реакции уменьшение рН раствора должно вызвать сдвиг равновесия объемной реакции (1) в сторону уменьшения концентрации ионов Б и тем самым вызвать рост поляризации. С другой стороны, казалось бы, что всякая мера, приводящая к уменьшению степени гидратации ионов железа, должна облегчить процесс их разряда и сделать его более обратимым. В сильно концентрированных растворах CaCl_2 мы действительно наблюдали уменьшение поляризации этого процесса. Однако замена фона CaCl_2 на концентрированный раствор $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ показала, что ионы Ca^{2+} не играют решающей роли. Причина большого сдвига $\varphi_{1/2}$ в сторону положительных значений в указанном случае связана, вероятно, не с дополнительной дегидратацией аквакомплексов а с заменой оксикомплексов на хлорокомплексы.

Выражаем благодарность акад. А. Н. Фрумкину за внимание и советы, оказанные при выполнении данной работы.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
28 XI 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. Г. Михлин, Зав. лаб., 5, 1167 (1936); Я. П. Гохштейн, Зав. лаб., 5, 28 (1936); А. М. Дымов, Г. Д. Кубышкина, Н. С. Поликтова, Зав. лаб., 6, 147 (1937); Е. С. Бурксер, С. Г. Михлин, Укр. хим. журн., 2, 369 (1937); J. Lingane, J. Am. Chem. Soc., 68, 2448 (1946).
- ² J. Heyrovsky, C. R., 179, 1267 (1924).
- ³ J. Heyrovsky, B. Souček, C. R., 183, 125 (1926); Я. Гейровский, Полярографический метод, М., 1937; J. Heyrovsky, R. Kalvoda, Oszillographische Polarographie mit Wechselstrom, Berlin, 1960.
- ⁴ А. А. Габович, Тр. Кишиневск. с.-х. инст. им. М. В. Фрунзе, 9, 143 (1956).
- ⁵ И. Кольтгоф, Д. Лингейн, Полярография, 1948.
- ⁶ Я. И. Турьян, ДАН, 113, 631 (1957).
- ⁷ С. И. Жданов, А. Н. Фрумкин, ЖФХ, 29, 1959 (1955); З. А. Соловьева, С. А. Абраров, ЖФХ, 30, 1572 (1956); R. Brdicka, Chem. News, 142, 336 (1931).
- ⁸ A. S. Wenssen, G. Glockler, J. Am. Chem. Soc., 71, 1641 (1949).
- ⁹ G. Reynolds, H. Shalagosky, F. Weber, Anal. Chim. Acta, 9, 91 (1953).