

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. В. НИКОЛАЕВА-ФЕДОРОВИЧ, Л. А. ФОКИНА и О. А. ПЕТРИЙ

**ВЛИЯНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ И ОРГАНИЧЕСКИХ КАТИОНОВ
НА ВОССТАНОВЛЕНИЕ АНИОНА PtCl_4^- НА РТУТНОМ
КАПЕЛЬНОМ ЭЛЕКТРОДЕ**

(Представлено академиком А. Н. Фрунжиным 17 IV 1958)

В случае электровосстановления некоторых анионов, например, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, FeCy_6^{3-} , HgCy_4^{2-} и других, в разбавленных растворах наблюдается резкое торможение реакции, которое связано с электростатическим отталкиванием анионов отрицательно заряженной поверхностью электрода при переходе от положительных зарядов поверхности электрода к отрицательным в точке нулевого заряда ⁽¹⁾. Увеличение концентрации индифферентного электролита вызывает увеличение скорости реакции и в некоторых случаях полное снятие торможения. Такое влияние фона можно объяснить тем, что при повышении концентрации катионов фона электрическое поле отрицательных зарядов поверхности электрода экранируется и отталкивание анионов поверхностью электрода уменьшается. Действие органических катионов $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$, $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+$, трибензиламина и других аналогично действию неорганических катионов и проявляется в области потенциалов их адсорбции ⁽²⁾.

Однако различные анионы проявляют различную чувствительность к влиянию добавок индифферентного электролита ⁽¹⁾. Так, добавка KCl в концентрации $1N$ полностью снимает торможение реакции восстановления аниона $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, в то время как при восстановлении PtCl_4^- в присутствии той же концентрации KCl торможение реакции сохраняется, хотя и наблюдается в более узком интервале потенциалов. Поэтому было интересно исследовать действие наиболее активных неорганических и органических катионов на электровосстановление аниона PtCl_4^- .

Как известно, эффективность действия катионов фона на реакции электровосстановления возрастает в ряду $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$ и $\text{Ca}^{++} < \text{Sr}^{++} < \text{Ba}^{++}$, например, в случае электровосстановления $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ скорость реакции при переходе от $0,01 N \text{ LiCl}$ к $0,01 N \text{ CsCl}$ возрастает в 40 раз ($\varphi = -1,0$ в против н. к. э.) ⁽³⁾. На рис. 1* приведены поляризационные кривые восстановления аниона PtCl_4^- в присутствии $1N$ хлоридов щелочных металлов. Как видно из приведенного рисунка, добавка индифферентного электролита приводит к увеличению скорости реакции во всей области потенциалов адсорбции катионов фона ⁽⁴⁾. Скорость реакции, как и в случае восстановления $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, зависит от природы катиона фона, но даже в присутствии $1 N \text{ CsCl}$ торможение реакции полностью не снимается. Органические катионы $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$ и $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]^+$ также ускоряют реакцию электровосстановления PtCl_4^- . С увеличением концентрации добавки и длины органической цепи, например, при добавке $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]^+$ эффективность действия орга-

* На всех рисунках приведена только часть поляризационной кривой, соответствующая отрицательным зарядам поверхности, так как при положительных зарядах наблюдается резкое искажение кривой полярографическими максимумами.

нических катионов возрастает (рис. 2). Органические катионы являются более эффективными добавками, чем даже наиболее эффективный из однозарядных неорганических катионов Cs^+ , взятый в той же концентрации. Однако эффективность действия катионов на электровосстановление анионов определяется не только их адсорбируемостью, но, по-видимому, соотношением между размерами катиона и положением центра активированного

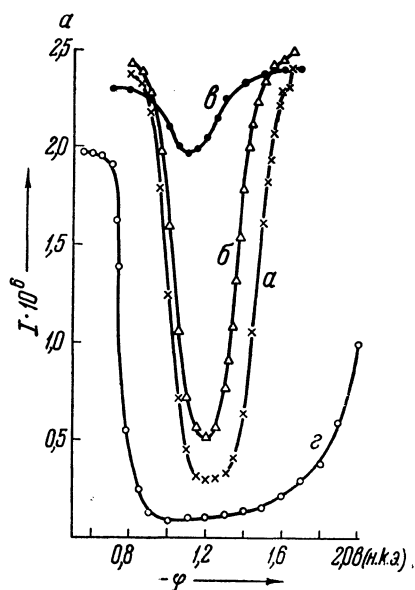


Рис. 1. Поляризационные кривые восстановления $10^{-3}\text{N K}_2\text{PtCl}_4$ на ртутном капельном электроде в присутствии: 1N NaCl (а), 1N KCl (б), 1N CsCl (в) и без добавок (г)

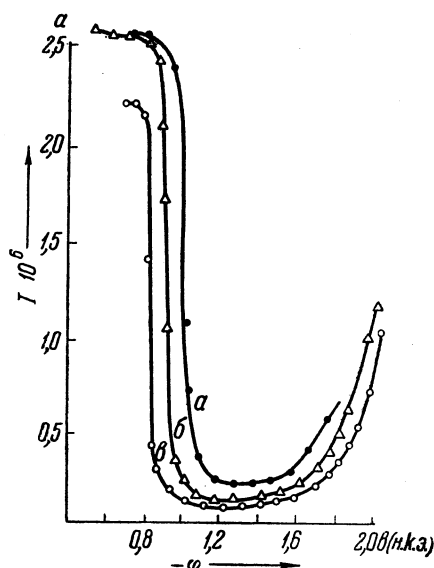


Рис. 2. Поляризационные кривые восстановления $10^{-3}\text{N K}_2\text{PtCl}_4$ на ртутном капельном электроде в присутствии: $10^{-3}\text{N} [(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}] \text{Br}$ (а), $10^{-3}\text{N} [(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2 \text{SO}_4$ (б) и без добавок (в)

комплекса разряжающегося аниона. Так, катион $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+$, который увеличивает скорость реакции восстановления $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (2), HgCy_4^{2-} (2) во всей области потенциалов адсорбции катиона в случае восстановления аниона PtCl_4^- ускоряет реакцию только при потенциалах, более отрицательных, чем $-1,2$ в против н. к. э. (рис. 3). Ускорение процесса полностью исчезает при еще более отрицательных потенциалах, вследствие десорбции органического катиона с поверхности электрода. Потенциал, при котором прекращается ускоряющее действие $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+$ на реакцию восстановления PtCl_4^- , совпадает с потенциалом десорбции, определенным из кривых зависимости дифференциальной емкости от потенциала в случае ртутного электрода (2). В области потенциалов, где наблюдается ускорение реакции в присутствии $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+$, поляризационные кривые искажены каталитической волной выделения водорода, которая появляется в присутствии следов платины. При потенциалах более положительных, чем $-1,2$ в против н. к. э., наблюдается уменьшение скорости восстановления PtCl_4^- . С увеличением концентрации $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+$ и увеличением концентрации фона относительное торможение реакции проявляется сильнее (рис. 3 и 4).

Такое действие катиона $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+$ на восстановление PtCl_4^- можно объяснить следующим образом. Анион PtCl_4^- имеет плоскую конфигурацию и сильно адсорбируется на поверхности ртути. Вследствие этого переход электронов при его восстановлении происходит на расстояниях, более близких от электрода, чем при восстановлении анионов $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, HgCy_4^{2-} . Неорганические катионы, имеющие маленькие размеры и относительно небольшие

органические катионы, например $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$, могут приблизиться к электроду настолько, что электрическое поле этих катионов влияет на восстановление PtCl_4^- . Находящийся на большом расстоянии от поверхности электрода положительный заряд катиона $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+$ оказывается неэффективным вплоть до потенциала $-1,2$ в против н. к. э. Торможение реакции в этой области потенциалов связано со снятием ускоряющего действия неорганических катионов, вследствие вытеснения адсорбированных при этих потен-

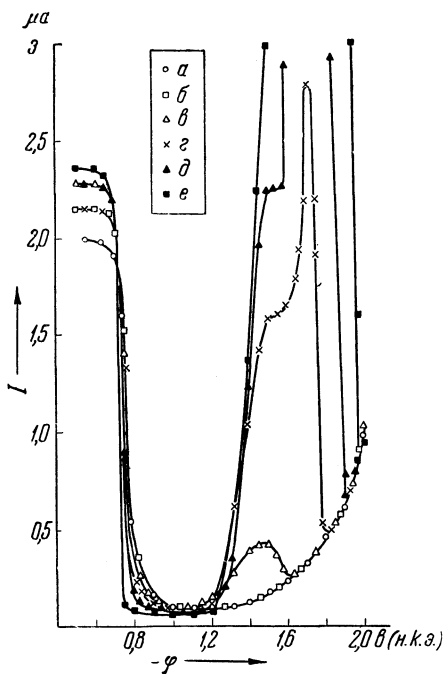


Рис. 3. Поляризационные кривые восстановления $10^{-3}N \text{ K}_2\text{PtCl}_4$ на ртутном капельном электроде в присутствии: без добавок (а), $10^{-5}N [(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2\text{SO}_4$ (б), $10^{-4}N [(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2\text{SO}_4$ (в), $5 \cdot 10^{-4}N [(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2\text{SO}_4$ (г), $10^{-3}N [(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2\text{SO}_4$ (д), $5 \cdot 10^{-3}N [(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2\text{SO}_4$ (е)

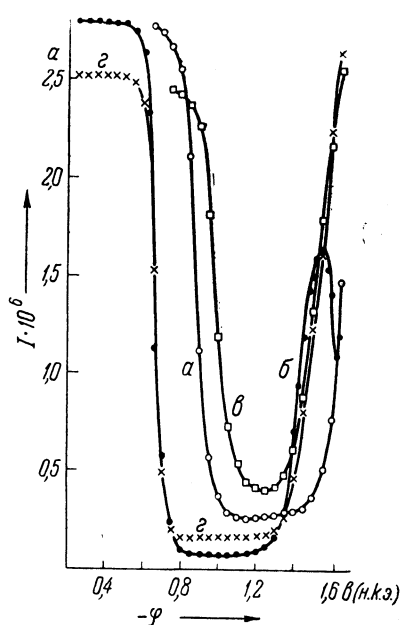


Рис. 4. Поляризационные кривые восстановления $10^{-3}N \text{ K}_2\text{PtCl}_4$ на ртутном капельном электроде в присутствии: $0,1N \text{ Na}_2\text{SO}_4$ (а), $0,1N \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 10^{-3}N [(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2\text{SO}_4$ (б), $1N \text{ Na}_2\text{SO}_4$ (г), $1N \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 10^{-3}N [(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2\text{SO}_4$ (з)

циалах неорганических катионов катионом тетрабутиламмонием. При сравнении поляризационных кривых в растворе $10^{-3}N \text{ K}_2\text{PtCl}_4 + 0,1N \text{ Na}_2\text{SO}_4$ и $10^{-3}N \text{ K}_2\text{PtCl}_4 + 0,1N \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 10^{-3}N [(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2\text{SO}_4$ с $I - \varphi$ кривыми в тех же растворах без добавки $0,1N \text{ Na}_2\text{SO}_4$ видно, что увеличение концентрации неорганического катиона приводит к увеличению эффекта относительного торможения реакции восстановления PtCl_4^- (рис. 4). При дальнейшем увеличении концентрации Na_2SO_4 до $1N$ область потенциалов, в которой наблюдается торможение реакции, остается той же, что и при добавке $0,1N \text{ Na}_2\text{SO}_4$, однако торможение в минимуме кривой несколько уменьшается вследствие того, что при таком соотношении концентраций катиона тетрабутиламмония ($10^{-3}N$) и катиона Na^+ ($1N$) начинает проявляться ускоряющее действие неорганического катиона (рис. 4). Если заменить Na^+ однозарядным катионом большего размера, например Cs^+ , то торможение, связанное с вытеснением с поверхности электрода неорганического катиона катионом $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+$, уменьшается. Однако это различие между Na^+ и Cs^+ сглаживается с увеличением концентрации $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+$ и в случае добавки $10^{-3}N [(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+$ к растворам $10^{-3}N \text{ K}_2\text{PtCl}_4 + 0,1N \text{ NaCl}$ и $10^{-3}N \text{ K}_2\text{PtCl}_4 + 0,1N \text{ CsCl}$ $I - \varphi$ -кривые восстановления PtCl_4^- полностью совпадают.

Увеличение скорости реакции, наблюдаемое при потенциалах, более отрицательных, чем $-1,2$ в против н. к. э., происходит, по-видимому, вследствие некоторой деформации катиона $[(C_4H_9)_4N]^+$ у электрода, вследствие чего центр тяжести его заряда приближается к поверхности электрода. Это подтверждается изменением емкости ртутного электрода в присутствии катиона $[(C_4H_9)_4N]^+$: до потенциала, при котором происходит десорбция $[(C_4H_9)_4N]^+$, начиная с $\phi = -1,2$ в против н. к. э., наблюдается увеличение емкости, которое может быть связано с деформацией большого органического катиона у поверхности электрода ⁽²⁾. Подтверждением правильности приведенного объяснения является также тот факт, что при восстановлении аниона $PtCl_6^{''}$, который имеет не плоское, а октаэдрическое строение, катион $[(C_4H_9)_4N]^+$ ускоряет первую стадию реакции восстановления $PtCl_6^{''}$ во всей области потенциалов адсорбции этого катиона.

В связи с полученными нами экспериментальными данными по влиянию неорганических и органических катионов на реакцию электровосстановления аниона $PtCl_6^{''}$ необходимо сделать некоторые замечания по работе П. Кивало и Х. Лайтинена ⁽⁶⁾, в которой подвергается критике теория, объясняющая аномальный спад тока на $I - \phi$ -кривых восстановления анионов электростатическим отталкиванием отрицательно заряженной частицы от отрицательно заряженной поверхности электрода. П. Кивало и Х. Лайтинен считают, что восстановление $PtCl_4^{''}$ на ртутном капельном электроде не является электрохимическим процессом, а чисто химическим: в первой стадии восстановления $PtCl_4^{''}$ реагирует со ртутью с образованием Hg_2^{++} , затем Hg_2^{++} окисляется $PtCl_4^{''}$ в Hg^{++} , которая вновь образует Hg_2^{++} по реакции $Hg^{++} + Hg \rightarrow Hg_2^{++}$. Этот каталитический цикл нарушается при более отрицательных потенциалах вследствие быстрого электровосстановления Hg_2^{++} , образующегося в первой стадии на поверхности электрода. На неправильность предположения о чисто химическом восстановлении $PtCl_6^{''}$ ртутью уже были указания в литературе ⁽⁶⁾. Мы хотим заметить, что полученные нами зависимости скорости восстановления $PtCl_6^{''}$ от радиуса катиона фона, а также влияние органических катионов на эту реакцию нельзя объяснить, принимая схему П. Кивало и Х. Лайтинена. Прямым доказательством правильности электрохимического процесса восстановления $PtCl_4^{''}$ является тот факт, что действие катионов на реакцию восстановления $PtCl_4^{''}$ наблюдается только в области потенциалов адсорбции органического катиона (рис. 3 и 4). Эти данные указывают, что восстановление $PtCl_4^{''}$ является поверхностным процессом, а не происходит в объеме раствора.

В заключение считаем своим приятным долгом выразить благодарность акад. А. Н. Фрумкину за постоянную консультацию и внимание к работе.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
7 IV 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Т. А. Крюкова, ДАН, **65**, 517 (1949); Г. М. Флорианович, А. Н. Фрумкин, ЖФХ, **29**, 1827 (1955); Т. В. Калиш, А. Н. Фрумкин, ЖФХ, **28**, 473 (1954); А. Н. Фрумкин, Н. В. Николаева-Федорович, Вестн. МГУ, сер. мат., физ., хим., № 4, 169 (1957); S. S i e k i e r s k i, Roczn. Chem., **30**, 1083 (1956). ² Н. В. Николаева, Б. Б. Дамаскин, Тр. совещ. по вопросам влияния поверхн.-активн. веществ на электроосаждение металлов, Вильнюс, 1957, стр. 33; Н. В. Николаева-Федорович, Л. А. Фокина, ДАН, **118**, № 5 (1957). ³ А. Н. Фрумкин, Усп. хим., **24**, 933 (1955). ⁴ D. G r a h a m e, J. Electrochem. Soc., **98**, 343 (1951); А. Н. Фрумкин, Б. Б. Дамаскин, Н. В. Николаева-Федорович, ДАН, **115**, 751 (1957). ⁵ P. K i v a l o, H. L a i t i n e n, J. Am. Chem. Soc., **77**, 5205 (1955). ⁶ А. Н. Фрумкин, N. V. N i k o l a j e v a, J. Chem. Phys., **26**, 1552 (1957).