

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. В. НИКОЛАЕВА, Н. С. ШАПИРО и академик А. Н. ФРУМКИН

**ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ АНИОНОВ
ОТ ПОЛОЖЕНИЯ ТОЧКИ НУЛЕВОГО ЗАРЯДА ЭЛЕКТРОДА**

Влияние знака заряда поверхности металла на скорость катодного восстановления анионов на ртутном катоде было впервые открыто Т. А. Крюковой⁽¹⁾ при исследовании восстановления аниона $S_2O_8^{2-}$ и несколько позже подробно исследовано Г. М. Флорианович⁽²⁾ на примере восстановления ряда комплексных анионов. Ими было обнаружено, что при проведении восстановления многих анионов в достаточно разбавленных растворах наблюдается необычная зависимость скорости реакции от потенциала электрода. А именно, при потенциалах, которые лежат отрицательнее точки нулевого заряда ртути ($-0,5$ в против н. к. э.), наблюдается, вместо обычного увеличения, падение скорости реакции с увеличением поляризации, сменяющееся новым подъемом при дальнейшем возрастании последней. Эти особенности могут быть объяснены на основании теории замедленного разряда, если учесть действие электрического поля у поверхности электрода как на концентрацию реагирующих частиц, так и на энергию активации реакции⁽³⁾.

При некоторых допущениях скорость восстановления анионов определяется следующим выражением:

$$\frac{i}{i - \frac{i}{i_d}} = K[A] \exp \frac{\alpha F}{RT} \left(-\varphi + \frac{n_A + \alpha}{\alpha} \psi_1 \right),$$

где φ — разность потенциалов между электродом и раствором; ψ_1 — потенциал на расстоянии радиуса реагирующей частицы от поверхности электрода; n — валентность реагирующего аниона, считая ее положительной величиной; $[A]$ — объемная концентрация восстанавливаемого аниона, α и K — постоянные, причем $0 < \alpha < 1$; i_d — предельный ток диффузии.

Из этого уравнения вытекает, что переход от положительных к отрицательным значениям ψ_1 -потенциала вблизи точки нулевого заряда при смещении φ в отрицательную сторону приводит к снижению скорости реакции восстановления аниона, в особенности при $n \geq 2$. Начало спада тока должно наблюдаться вблизи потенциала нулевого заряда электрода. Действительно, в согласии с теорией Т. А. Крюковой⁽¹⁾ и Г. М. Флорианович⁽²⁾, при исследовании восстановления анионов на капельном ртутном электроде в разбавленных растворах наблюдали начало спада тока при потенциале нулевой точки ртути ($-0,5$ в против н. к. э.).

Если эти теоретические представления правильны, то при восстановлении анионов на других электродах спад тока должен наблюдаться при других потенциалах, соответствующих точкам нулевого заряда этих металлов⁽³⁾.

Для проверки этого вывода нами было исследовано электровосстановление анионов $S_2O_8^{2-}$ и $[Fe(CN)_6]^{3-}$ на кадмиевом и аниона $S_2O_8^{2-}$ — на свинцовом вращающихся электродах* и при этом получены следующие результаты:

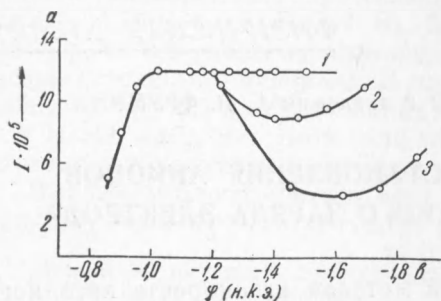


Рис. 1. Зависимость силы тока от потенциала при восстановлении $10^{-3}N K_2S_2O_8$ на кадмиевом электроде в присутствии разных количеств Na_2SO_4 : 1— $0,1 N$, 2— $0,10 N$, 3—без добавки Na_2SO_4

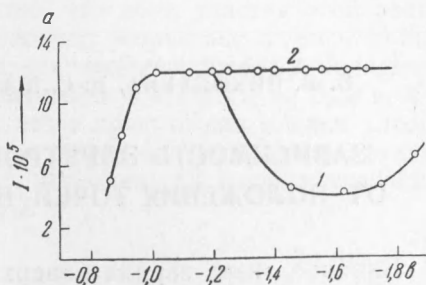


Рис. 2. Влияние добавки $La_2(SO_4)_3$ на поляризационные кривые $10^{-3}N K_2S_2O_8$ на кадмиевом электроде: 1— $10^{-3}N K_2S_2O_8$, 2— $10^{-3}N K_2S_2O_8 + 10^{-6}N La_2(SO_4)_3$

1. На поляризационных кривых восстановления $S_2O_8^{2-}$ на кадмиевом электроде при достаточно низкой общей концентрации раствора ($\leq 0,01 N$) наблюдается спад тока при потенциалах, лежащих отрицательнее нулевой точки кадмия (см. рис. 1), ($-1, 2$ в против н. к. э.)⁽³⁾, затем ток достигает минимального значения, и при переходе к потенциалам более отрицательным наблюдается новый подъем тока.

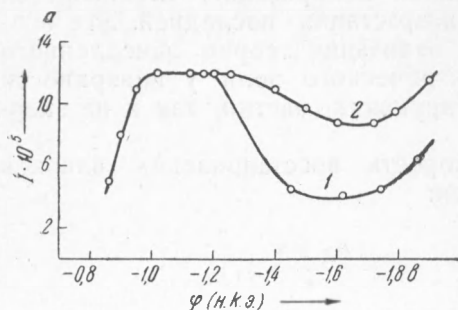


Рис. 3. Зависимость тока от потенциала при восстановлении $10^{-3}N K_2S_2O_8$ на кадмиевом электроде в присутствии различных анионов: 1— $10^{-3}N K_2S_2O_8 + 10^{-3}N Na_2SO_4$, 2— $10^{-3}N K_2S_2O_8 + 10^{-3}N KBr$

и La^{+++} , равной $10^{-6} N$. Действие посторонних добавок на восстановление аниона $S_2O_8^{2-}$ на кадмиевом электроде более эффективно, чем на ртутном электроде; полное исчезновение эффекта спада тока на ртути наблюдается лишь при более высоких концентрациях катионов, а именно, Na^+ около $1 N$, La^{+++} — $10^{-4} N$.

Исчезновение эффекта спада тока зависит также от валентности

* Поверхность электродов в наших опытах не могла быть точно определена из-за неполного погружения электрода в раствор. Поэтому для удобства сравнения масштабы ординат на рисунках исправлялись так, чтобы части кривых, отвечающие нормальному току диффузии, пришли к совпадению.

постороннего аниона, но повышение валентности аниона фона влияет в обратном направлении по сравнению с повышением валентности катиона. Значение минимальных токов на кривых $I - \varphi$ в случае восстановления $S_2O_8^{2-}$ меньше в присутствии $10^{-3} N Na_2SO_4$, чем в присутствии $10^{-3} N KBr$ (рис. 3).

3. Аномальная форма поляризационных кривых была нами получена и при восстановлении аниона $S_2O_8^{2-}$ в разбавленных растворах на свинцовом электроде (рис. 4).

Начало спада тока наблюдалось при потенциале нулевой точки свинца ($-0,96$ в против н. к. э.) (3). С ростом отрицательного потенциала ток достигал минимального значения, а при потенциале $-1,2$ в против н. к. э. начинался новый подъем тока.

Область потенциалов, в которой наблюдается снижение тока по сравнению с предельным током диффузии и значения минимальных токов, и в этом случае зависит от общей концентрации растворов.

Полученные в нашей работе данные по восстановлению анионов на кадмиевом и свинцовом электродах подтверждают применимость теории замедленного разряда к процессу восстановления анионов на этих металлах и показывают, что определение зависимости силы тока при восстановлении анионов от потенциала в разбавленных растворах может служить методом определения нулевых точек металлов.

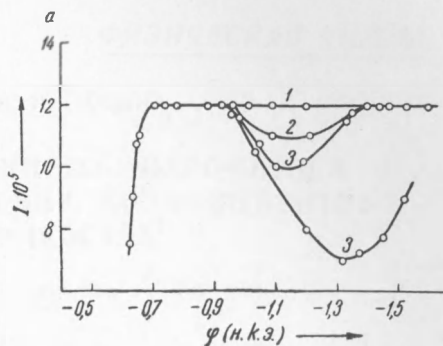


Рис. 4. Зависимость тока от потенциала при восстановлении $10^{-3} N K_2S_2O_8$ на свинцовом электроде в присутствии различных количеств Na_2SO_4 : 1 — $1 N$, 2 — $0,1 N$, 3 — $0,01 N$, 4 — без добавки Na_2SO_4 .

Московский Государственный Университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Т. А. Крюкова, ДАН, 65, 517 (1949). ² А. Н. Фрумкин, Г. М. Флорианович, ДАН, 80, 907 (1951). ³ Б. В. Эршлер, Усп. хим., 21, 237 (1952).