

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. А. ДЬЯКОВ

**НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ  
ПЕРСУЛЬФАТА**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 10 X 1953)

В ряде работ последнего времени, посвященных восстановлению анионов, было отмечено, что природа металла, из которого сделан катод, оказывает значительное влияние на кинетику электровосстановления. Н. А. Изгарышев и И. И. Арямова<sup>(1)</sup> нашли, что при восстановлении щавелевой кислоты на катодах из свинца, амальгамированного свинца можно получить глиоксильную кислоту. На катодах же из платины, меди, никеля и нержавеющей стали глиоксильную кислоту получить не удалось.

При восстановлении персульфата Т. А. Крюкова<sup>(2)</sup> и позднее другие<sup>(3, 4)</sup> обнаружили, что в разбавленных растворах скорость восстановления при достижении некоторого потенциала, зависящего от рода металла, может резко замедляться, вплоть до полного прекращения восстановления.

Это интересное явление, как оказалось, тесно связано со строением двойного слоя на границе раздела раствор — катод и, в частности, с потенциалом нулевого заряда (п. н. з.) металла. Достаточно полное теоретическое объяснение дано на основе теории замедленного разряда А. Н. Фрумкина<sup>(5)</sup>.

Нами исследована кинетика восстановления персульфата в разбавленных растворах на катодах из кадмия, платины, меди, алюминия и магния. Опыты проводились в атмосфере водорода с вращающимся микроэлектродом. Площадь поверхности, погруженной в раствор, равнялась 0,03—0,05 см<sup>2</sup>. Скорость вращения составляла 9—11 об/сек. Ход электровосстановления изучался по виду поляризационных кривых. Для кадмия проведены опыты также с неподвижным электродом и перемешивающимся раствором.

Результаты опытов с вращающимся кадмиевым электродом в растворе  $10^{-3} N Na_2SO_4 + 3 \cdot 10^{-3} N K_2S_2O_8$  находятся в хорошем согласии с литературными данными<sup>(4)</sup>. На горизонтальной площадке поляризационной кривой, характеризующей предельный ток, обнаружен ярко выраженный минимум, начинающийся при п. н. з. кадмия.

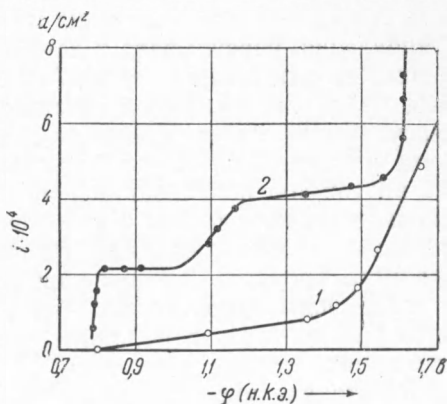


Рис. 1. Поляризационные кривые для неподвижного кадмиевого катода: 1 — в растворе  $10^{-3} N Na_2SO_4$ , 2 — в растворе  $10^{-3} N Na_2SO_4 + 1,5 \cdot 10^{-3} N K_2S_2O_8$

Поляризационная кривая, полученная в растворе  $10^{-3} N Na_2SO_4 + 1,5 \cdot 10^{-3} N K_2S_2O_8$  на неподвижном кадмиевом электроде, при проведении измерений через короткие интервалы времени имела вид полярографической кривой с максимумом. Подобные кривые наблюдались рядом авторов (1, 6, 7) и имеют свое объяснение. В наших опытах обратил на

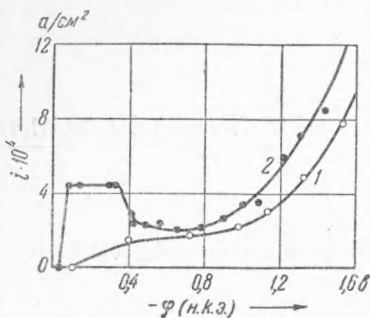


Рис. 2. Поляризационные кривые для вращающегося медного катода: 1 — в растворе  $10^{-3} N Na_2SO_4$ , 2 — в растворе  $10^{-3} N Na_2SO_4 + 3 \cdot 10^{-3} N K_2S_2O_8$

себя внимание тот факт, что полученные на неподвижном кадмиевом электроде полярографические кривые с максимумом в ряде случаев имели некоторое внешнее сходство с полученными на вращающемся кадмиевом электроде кривыми, имеющими спад силы предельного тока при п. н. з. кадмия. Однако из поляризационных кривых, полученных на неподвижном электроде, нельзя определить п. н. з., так как наблюдающийся в этом случае спад предельного тока вызван не изменением знака заряда поверхности электрода, а диффузионными причинами. Спад силы предельного тока на кривых с максимумом начинается не при п. н. з. кадмия, а при более положительных потенциалах.

Поляризационная кривая (см. рис. 1), полученная на неподвижном кадмиевом электроде в растворе  $10^{-3} N Na_2SO_4 + 1,5 \cdot 10^{-3} N K_2S_2O_8$ , при проведении измерений с интервалом в 5 и более минут имеет две полярографические волны. Пока мы не имеем еще убедительного объяснения причин наличия двух волн на кривой восстановления персульфата в данных условиях. Как сообщил нам акад. А. Н. Фрумкин, на течение процесса восстановления персульфата могут оказывать влияние ионы кадмия. Так, можно предполагать, что крутой ход поляризационной кривой в самом ее начале связан с наложением на реакцию восстановления персульфата анодного процесса растворения кадмия, которое неизбежно должно было наступить при достаточно положительных потенциалах.

Восстановление персульфата на медном катоде начинается при потенциале около  $-0,05$  в против н. к. э. Поляризационная кривая (см. рис. 2) имеет отчетливо выраженный минимум. Хорошая воспроизводимость кривых и совпадения ряда измерений позволили весьма строго определить п. н. з. меди. Он оказался равным  $-0,35$  в против н. к. э. Полученный результат хорошо совпадает с данными работы М. А. Проскурнина (8), который дает величину  $-0,32$  в против н. к. э.

Близкий результат получен в последнее время А. И. Левиным и др. (9). Имеющееся небольшое расхождение с нашими данными связано, видимо, с тем, что Левин и др. вели опыты не с вращающимся, а со стационарным катодом.

На платиновом катоде восстановление персульфата начинается при потенциале около  $-0,20$  в против н. к. э. Волна восстановления персульфата на поляризационной кривой, полученной в растворе  $10^{-3} N Na_2SO_4 + 3 \cdot 10^{-3} N K_2S_2O_8$ , имеет гораздо меньшую высоту, чем в случае мед-

ного и особенно кадмиевого катодов. Минимум, соответствующий спаду

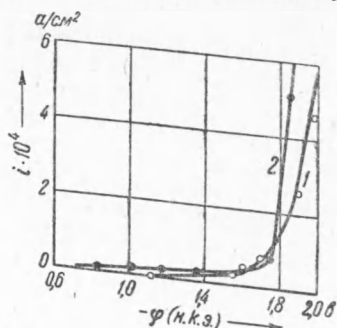


Рис. 3. Поляризационные кривые для вращающегося алюминиевого катода: 1 — в растворе  $10^{-3} N Na_2SO_4$ , 2 — в растворе  $10^{-3} N Na_2SO_4 + 3 \cdot 10^{-3} N K_2S_2O_8$

плотности предельного тока, не наблюдается. На алюминиевом катоде нет видимого восстановления персульфата. Поляризационная кривая (см. рис. 3) показывает, что вплоть до потенциалов  $-1,7-1,8$  в сила тока остается неизменно очень малой. При достижении потенциала  $-1,80-1,85$  в сила тока резко возрастает, так как начинается разряд ионов водорода.

Опытные данные для магниевого катода показали, что на нем даже без внешней поляризации в заметном количестве выделяется водород. Ход поляризационной кривой (см. рис. 4) отражает процесс все возрастающего, по мере увеличения поляризации, выделения водорода. Признаков восстановления персульфата заметить нельзя. Если персульфат в какой-то мере все же и восстанавливается, то это целиком скрыто процессом восстановления ионов водорода.

Восстановление ионов персульфата сопровождается очень большим перенапряжением, если учесть, что окислительно-восстановительный потенциал системы  $S_2O_8^{2-}/2SO_4^{2-}$  равен  $+2,05$  в против н. в. э. Чтобы начался разряд аниона для разных катодов при равных условиях, требуются различные катодные потенциалы. Исследованные нами и другими авторами металлы по величине на них перенапряжения персульфата могут быть расположены в следующий ряд: Hg, Cu, Pt, Pb, Cd, Al, Mg.

В свете высказанного Д. И. Менделеевым мнения<sup>(10)</sup> о влиянии контакта на ход реакций можно объяснить то влияние, которое оказывает природа катода на восстановление персульфата. Переход электрона с катода на ион, т. е. восстановление, протекает тем легче, а значит, при тем меньшей активации или перенапряжении, чем сильнее при контакте с катодом изменяется состояние внутреннего движения атомов и электронов в ионе.

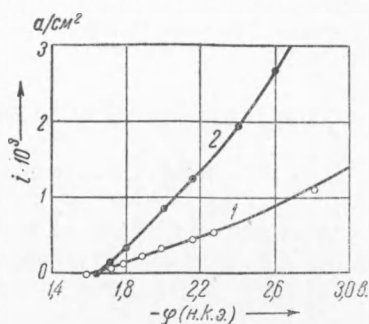


Рис. 4. Поляризационные кривые для вращающегося магниевого катода: 1 — в растворе  $10^{-3} N Na_2SO_4$ , 2 — в растворе  $10^{-3} N Na_2SO_4 + 3 \cdot 10^{-3} N K_2S_2O_8$

Поступило  
13 IX 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. А. Изгарышев, И. И. Арямова, ДАН, 57, 45 (1947). <sup>2</sup> Т. А. Крюкова, ДАН, 65, 517 (1949). <sup>3</sup> А. Н. Фрумкин, Г. М. Флорианович, ДАН, 80, 907 (1951). <sup>4</sup> Н. В. Николаева, Н. С. Шапиро, А. Н. Фрумкин, ДАН, 86, 581 (1952). <sup>5</sup> А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, 1952. <sup>6</sup> Е. М. Скобец, А. С. Беренблум, Н. Н. Атаманченко, Зав. лабор., 14, 131 (1948). <sup>7</sup> Е. М. Скобец, Н. С. Кавецкий, ЖФХ, 24, 1486 (1950). <sup>8</sup> М. А. Проскурнин, ЖФХ, 3, 91 (1932). <sup>9</sup> А. И. Левин, Е. А. Укше, Н. С. Брылина, ДАН, 88, 697 (1953). <sup>10</sup> Д. И. Менделеев, Основы химии, 1, 1947.