

# ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ НИТРАТ- И ИОДАТ-ИОНОВ НА ВРАЩАЮЩИХСЯ ДИСКОВЫХ ЭЛЕКТРОДАХ ИЗ СПЛАВОВ МЕДЬ-КАДМИЙ

Р. К. Кварацхелия и Т. Ш. Мачаварнани

*Институт неорганической химии и электрохимии  
Академии наук Грузинской ССР, 380093 Тбилиси, СССР*

Поступило в редакцию 28 августа 1980

„Трудновосстанавливающиеся“ анионы  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{IO}_3^-$  образуют на вращающихся дисковых электродах из сплавов Cu—Cd в растворах солей щелочных и щелочноземельных катионов хорошо выраженные волны процессов  $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^-$  и  $\text{IO}_3^- \rightarrow \text{I}^-$ . Показано, что изменение состава сплава не оказывает заметного влияния на значения потенциалов полуволны анионов. Наибольшая скорость восстановления анионов  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{IO}_3^-$  наблюдается в случае электрода из сплава с 72% Cd и 28% Cu, соответствующего  $\gamma$ -фазе — соединению  $\text{Cu}_5\text{Cd}_8$ . Уменьшение гидрофильности металла от Cd к Cu не оказывает влияния на кинетику процессов электровосстановления анионов  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{IO}_3^-$ .

Кинетика процессов электровосстановления т.н. „трудновосстанавливающихся“ анионов типа  $\text{XO}_3^-$  ( $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ , а также  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{BrO}_4^-$  и др.) определяется, в отличие от случая типа персульфата или феррицианида, не только структурой двойного электрического слоя, но и, прежде всего, содержанием ионов водорода или их доноров в приэлектродном слое<sup>1-11</sup>. Кроме того, при электровосстановлении анионов типа  $\text{XO}_3^-$  происходят коренные структурные изменения, связанные с разрывом прочных химических связей, в то время как химизм процессов электровосстановления анионов  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  и  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  очень прост. Эти обстоятельства и ряд других факторов затрудняют однозначное объяснение особенностей кинетики электровосстановления „трудновосстанавливающихся“ анионов.

В настоящем сообщении анализируется вопрос о влиянии природы материала электрода на процессы электрохимического восстановления анионов типа  $\text{XO}_3^-$  на примере электровосстановления нитрат- и иодат-ионов на катодах из сплава Cu—Cd.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы сплавов Cu—Cd готовились сплавлением исходных металлов особо высокой степени чистоты в вакууме в кварцевых ампулах. Были приготовлены сплавы следующего состава (вес. %): 15% Cu—85% Cd, 28% Cu—72% Cd, 50% Cu—50% Cd, 70% Cu—30% Cd. Два последних сплава, как видно из рис. 1, соответствуют эвтектическому участку диаграммы состояния Cu— $\text{Cu}_2\text{Cd}$  и  $\text{Cu}_2\text{Cd}$ —Cu—Cd— $\text{Cu}_4\text{Cd}_3$ . Сплав с 28% Cu соответствует  $\gamma$ -фазе, т.е. соединению  $\text{Cu}_5\text{Cd}_8$ . Наконец, сплав с 15% Cu соответствует эвтектическому участку  $\text{CuCd}_3$ —Cd

Вольтамперометрические измерения на вращающихся дисковых электродах из сплавов Cu—Cd производились с помощью электронного потенциометра-потенциостата П-5848 (СССР) в закрытой ячейке в атмосфере чистого гелия. Использовались дважды перекристаллизованные из бидистиллята соли — LiCl, KCl, NaCl, CsCl, NH<sub>4</sub>Cl, BaCl<sub>2</sub>, SrCl<sub>2</sub>, KJ, KNO<sub>3</sub>. Растворы готовились на бидистилляте. В качестве электрода сравнения использовался насыщенный каломелевый электрод, относительно которого приводятся значения потенциалов на рисунках и в тексте.

Большое значение в осуществлении точных измерений на твердых электродах имеет тщательная подготовка поверхности последних. Методика подготовки обычно включает в качестве одного из этапов химическое травление поверхности электрода. Так, при подготовке к измерениям медного электрода обычно применяется травление HNO<sub>3</sub><sup>11</sup>, в случае кадмиевого электрода — смесь HNO<sub>3</sub> и CH<sub>3</sub>COOH (лит.<sup>12</sup>). Однако в случае электродов из сплавов травление может привести к преимущественному растворению одного из компонентов сплава и нарушению количественного состава последнего на поверхности электрода. Поэтому нами была выбрана следующая методика подготовки поверхности электродов к вольтамперометрическим измерениям. Вначале электроды подвергались тонкой полировке, после чего помещались в ячейку и поляризовались катодно в течение 1—1,5 часа при потенциале —1,2 В. Сравнение результатов измерений на кадмиевом электроде в двух случаях — с травлением и без травления показало, что различия в значениях потенциала полуволны  $E_{1/2}$ , константы скорости  $k_s$  и форме волн были незначительными.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 показаны результаты изучения препаративного электролиза нитрат-содержащих растворов с катодом из сплава с 28% Cu и 72% Cd в широком интервале значений pH электролита — от 0,1 до 13,8 (в случае катодов из других образцов сплава Cu—Cd наблюдается аналогичная картина). Из рисунка видно, что в широкой области значений pH — от 1 до 13,8 основным продуктом электровосстановления иона NO<sub>3</sub><sup>-</sup> является ион NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (или HNO<sub>2</sub>); ион NH<sub>4</sub><sup>+</sup>

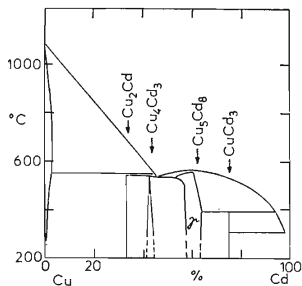


Рис. 1  
Диаграмма состояния медь-кадмий

(или  $\text{NH}_3$ ) образуется с незначительными выходами. Потенциал катода в этой области кислотности практически не изменяется. Лишь при  $\text{pH} < 1$  наблюдается резкое падение выхода  $\text{HNO}_2$  и рост выхода иона  $\text{NH}_4^+$ ; одновременно происходит сдвиг потенциала в сторону менее отрицательных значений. Подобная зависимость выхода продуктов электровосстановления нитрат-иона и катодного потенциала от  $\text{pH}$  электролита была описана нами ранее и для других металлов<sup>1,3</sup>.

Медь и кадмий относятся к числу тех немногих металлов, на микроэлектродах из которых удастся наблюдать волны восстановления  $\text{NO}_3^-$ -иона в отсутствие добавок солей поливалентных катионов<sup>1,3</sup>. Эти волны характеризуются наличием спадов тока, особенно глубоких в случае кадмия<sup>4,13</sup>. Ион  $\text{IO}_3^-$ , в отличие от нитрат-иона, образует волны на электродах из многих металлов, в том числе из  $\text{Cu}$  и  $\text{Cd}$ .<sup>6</sup> Из рис. 3 видно, что указанные анионы образуют хорошо выраженные волны и на сплавах  $\text{Cu}-\text{Cd}$  (кроме показанного на этом рисунке случая сплава с 50%  $\text{Cu}$  аналогичные волны наблюдаются и на других сплавах  $\text{Cu}-\text{Cd}$ ). Значения предельных токов ионов  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{IO}_3^-$  во всех случаях ниже теоретических значений  $i_{\text{диф}}$  для процессов  $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^-$  и  $\text{IO}_3^- \rightarrow \text{I}^-$ , вычисленных по уравнению Левича; кроме того, зависимость величин предельных токов от корня квадратного из числа оборотов электрода с ростом скорости вращения во всех случаях отклоняется от линейной. Эти факты свидетельствуют о протекании процессов электровосстановления ионов  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{IO}_3^-$  на электродах из сплавов  $\text{Cu}-\text{Cd}$  в режиме смешанной кинетики. Природа фонового электролита оказывает заметное влияние на параметры волн  $\text{NO}_3^-$ -иона, причем в случае катодов с преобладающим содержанием кадмия это влияние аналогично случаю кадмиевого электрода<sup>4,13</sup>. Так, в случае 72%  $\text{Cd}$  рост радиуса щелочного катиона фона в ряду от  $\text{Li}^+$  к  $\text{Cs}^+$  приводит к заметно-

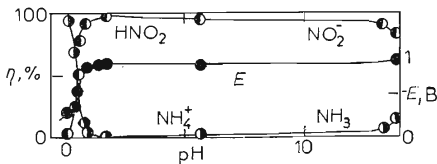


Рис. 2

Зависимость выходов по току продуктов восстановления  $\text{NO}_3^-$ -иона и катодного потенциала от  $\text{pH}$  электролита при электролизе нитратсодержащего раствора с катодом из сплава 28%  $\text{Cu}-72\%$   $\text{Cd}$ . 1м- $\text{KNO}_3$ ; 0,04 А/см<sup>2</sup>; 20°С

му уменьшению  $i_{np}$   $\text{NO}_3^-$ -иона. В 0,1M-SrCl<sub>2</sub> и BaCl<sub>2</sub> значения  $i_{np}$  находятся на том же уровне, что и в 0,1M-LiCl, однако спады на кривых отсутствуют, а значения  $E_{1/2}$  менее отрицательны. В 0,1M-NH<sub>4</sub>Cl высота волны заметно увеличена, а потенциал полуволны имеет наименее отрицательное значение (-0,79 В). В 0,1M KI значение  $E_{1/2}$  заметно отрицательнее (-1,11 В), а значение  $i_{np}$  понижено. При более высоком содержании меди в электроде (> 50%) влияние природы фона сходно с таковым в случае медного электрода<sup>4</sup>. Здесь рост радиуса щелочного катиона не приводит к уменьшению  $i_{np}$   $\text{NO}_3^-$ -иона. Однако и в этих случаях наблюдается характерное для кадмиевого электрода явление; увеличение  $i_{np}$   $\text{NO}_3^-$ -иона в 0,1M-NH<sub>4</sub>Cl и сдвиг значений  $E_{1/2}$  в менее отрицательную

Таблица I

Кинетические характеристики процессов  $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^-$  и  $\text{IO}_3^- \rightarrow \text{I}^-$  на электродах из Cd, Cu и сплавов Cu-Cd

Состав катода-сплава, вес. %	$\text{NO}_3^-$ -ион (0,1M-LiCl)		$\text{IO}_3^-$ -ион (0,1M-NaCl)	
	$E_{1/2}$ , В	$\kappa_s$ , см/с	$E_{1/2}$ , В	$\kappa_s$ , см/с
Cd	-0,86	$2,3 \cdot 10^{-9}$	-0,87	$0,9 \cdot 10^{-13}$
85% Cd-15% Cu	-0,92	$9,2 \cdot 10^{-12}$	-0,87	$0,5 \cdot 10^{-13}$
72% Cd-28% Cu	-0,94	$4,4 \cdot 10^{-12}$	-0,87	$1,1 \cdot 10^{-10}$
50% Cd-50% Cu	-0,93	$1,7 \cdot 10^{-11}$	-0,87	$1,4 \cdot 10^{-10}$
30% Cd-70% Cu	-0,93	$3,5 \cdot 10^{-11}$	-0,93	$8,3 \cdot 10^{-10}$
Cu	-1,00	-	-1,15	$8,0 \cdot 10^{-12}$

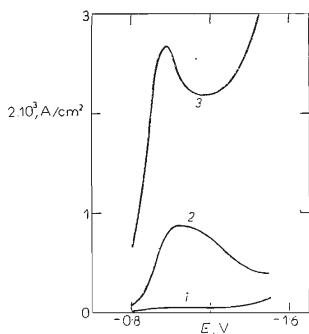


Рис. 3

Вольтамперограммы анионов  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{IO}_3^-$  на вращающемся дисковом электроде из сплава 50% Cu-50% Cd. 0,1M-LiCl;  $10^{-3}$ M-KXO<sub>3</sub>; 860 об./мин; 20°C. 1 фон; 2  $\text{NO}_3^-$ -ион; 3  $\text{IO}_3^-$ -ион

область. В 0,1м-КІ во всех случаях  $E_{1/2}$  имеет более отрицательные, чем в других фонах, значения:  $-1,14$  В (50% Cd) и  $-1,17$  В (30% Cd). С помощью известного метода расчета констант скорости электродных процессов, протекающих в режиме смешанной кинетики<sup>14</sup>, были рассчитаны значения стандартных констант скорости  $\kappa_s$  изучаемых процессов. В таблице I представлены значения  $E_{1/2}$  и  $\kappa_s$  данных процессов для различных электродов (скорость вращения электрода — 860 об/мин; 20°C;  $10^{-3}$  М-КХО<sub>3</sub>).

Из таблицы видно, что увеличение содержания меди в сплаве не приводит к заметным изменениям в значениях  $E_{1/2}$  и  $\kappa_s$  процесса электровосстановления NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-иона. В случае аниона IO<sub>3</sub><sup>-</sup> увеличение содержания меди приводит к некоторому росту значений  $\kappa_s$ .

К интересному выводу приводит сравнение значений  $i_{пр}$  ионов NO<sub>3</sub><sup>-</sup> и IO<sub>3</sub><sup>-</sup>, а также значений плотностей тока при потенциалах нулевого заряда (п.н.з.) для различных сплавов. Приближенные значения п.н.з. сплавов были вычислены нами по предложенной Трасатти<sup>15</sup> эмпирической зависимости п.н.з. от работы выхода электрона. Значения последней для сплавов Cu—Cd были взяты из специального исследования<sup>16</sup>. Сравнение скоростей электровосстановления при значениях потенциалов, совпадающих с п.н.з. (или хотя бы близких к ним), для различных электродов-сплавов наиболее целесообразно, так как в этом случае полная потенциальная энергия электрона в металле на уровне Ферми должна представлять сумму энергии Ферми и работы выхода (т.е. вклад энергии взаимодействия вырываемого электрона с двойным электрическим слоем должен быть сведен к минимуму). Оказалось, что как значения  $i_{пр}$  анио-

Таблица II

Критерия гидрофильности и кинетические характеристики процессов электровосстановления анионов NO<sub>3</sub><sup>-</sup> и IO<sub>3</sub><sup>-</sup> для различных металлов

Металл	$E_d - E_q = 0$ , В	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -ион		IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -ион	
		$E_{1/2}$ , В	$\kappa_s$ , см/с	$E_{1/2}$ , В	$\kappa_s$ , см/с
In	0,51	-1,01	$2,8 \cdot 10^{-21}$	-1,07	$2,3 \cdot 10^{-18}$
Cd	0,55	-0,87	$2,3 \cdot 10^{-9}$	-0,87	$0,9 \cdot 10^{-13}$
Sn	0,63	нет волны		-0,98	$4,0 \cdot 10^{-19}$
Pb	0,67	нет волны		нет волны	
Hg	0,74	нет волны		-1,25	$3,4 \cdot 10^{-20}$
Zn	—	-1,30	$2,7 \cdot 10^{-20}$	-1,29	—
Cu	—	-1,00	—	-1,14	$8,0 \cdot 10^{-12}$
Ag	—	-0,95	—	-1,25	—

нов  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{IO}_3^-$ , так и значения скорости их восстановления при п.н.з. достигают максимума в случае электрода из сплава с 72% Cd, соответствующего  $\gamma$ -фазе — соединению  $\text{Cu}_5\text{Cd}_8$ .

Ранее нами было показано, что наиболее вероятными донорами протонов для процессов электровосстановления анионов  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{IO}_3^-$  являются молекулы воды, входящие в гидратную сферу катионов фона<sup>4,6,7,13</sup>. Описанные выше особенности влияния природы катионов фона на процесс электровосстановления нитрат-иона (уменьшение  $i_{\text{пр}}$  при переходе от  $\text{Li}^+$  к слабо гидратированному  $\text{Cs}^+$ , отсутствие спадов тока и менее отрицательные значения  $E_{1/2}$  в случае сильногидратированных  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$ ) подтверждают это заключение. В то же время результаты изучения электровосстановления ионов  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{IO}_3^-$  на электродах из сплавов Cu—Cd свидетельствуют об отсутствии однозначной связи между кинетическими параметрами данных процессов и гидрофильностью электрода. Кадмий относится к числу наиболее гидрофильных металлов<sup>17</sup>, в то время как медь, судя по высокому значению эффективной электроотрицательности  $\chi_{\text{Me}}^{15}$ , принадлежит к гидрофобным металлам. При уменьшении содержания кадмия в сплаве гидрофильность электрода должна уменьшаться. Однако, как видно из таблицы I, значения  $E_{1/2}$  и  $\kappa_s$   $\text{NO}_3^-$ -иона с изменением состава сплава практически не меняются, а константа скорости восстановления  $\text{IO}_3^-$ -иона с ростом содержания меди в сплаве даже увеличивается.

Проанализируем вопрос о влиянии гидрофильности материала электрода на процессы электровосстановления анионов  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{IO}_3^-$  и на примере других металлов. В таблице II представлены значения критерия гидрофильности  $E_d - E_{q=0}$  (т.е. потенциалы пика десорбции  $n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$  в рациональной шкале)<sup>17</sup>, а также полученные нами значения  $E_{1/2}$  и  $\kappa_s$  ионов  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{IO}_3^-$  для ряда металлов (фон — 0,1M-LiCl или NaCl).

Судя по данным работы<sup>18</sup> и малому значению эффективной электроотрицательности  $\chi_{\text{Me}}^{15}$ , наиболее гидрофильным из всех описанных металлов является Zn (наряду с  $\text{Ag}^{18}$ ). Однако наиболее отрицательные значения  $E_{1/2}$  ионов  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{IO}_3^-$  наблюдаются именно на Zn; на этом же электроде и другом гидрофильном металле — In наблюдаются и малые значения  $\kappa_s$  (на индии нитрат-ион образует кинетическую волну с  $i_{\text{пр}} \approx 0,1 i_{\text{диф}}$ ; скорость реакции настолько мала, что при гальваностатическом электролизе в 1M- $\text{KNO}_3$  потенциал индиевого макрокатода сразу же принимает весьма отрицательное значение ( $-1,52$  В), далекое от значения  $E_{1/2}$ ). На одном из самых гидрофильных металлов — Ag  $E_{1/2}$   $\text{NO}_3^-$ -иона имеет сравнительно низкое отрицательное значение ( $-0,9$  В), однако  $E_{1/2}$   $\text{IO}_3^-$ -иона — один из самых отрицательных ( $-1,25$  В). В то же время на меди, которая, как отмечалось выше, должна принадлежать к гидрофобным металлам, значения  $E_{1/2}$ -одни из наименее отрицательных;  $\kappa_s$  процесса  $\text{IO}_3^- \rightarrow \text{I}^-$  в случае медного электрода имеет высокое значение. Нитрат-ион не образует волн на металлах со сравнительно малой гидрофильностью —

Sn и Pb и на гидрофобной ртути, однако  $E_{1/2}$   $\text{IO}_3^-$ -иона на Sn, например, имеет сравнительно низкое отрицательное значение, а на Hg (и Ag–Hg) — близкое к значениям для гидрофильных Zn и Ag.

Глубина восстановления нитрат-иона также не связана с гидрофильностью металла электрода: на всех рассмотренных электродах в нейтральных, щелочных и слабокислых растворах основным (а на Cd и Hg — единственным) продуктом восстановления нитрата является нитрит-ион (в случае электродов из In, Sn, Pb, Zn, Cu и Ag с малыми выходами образуются и ион  $\text{NH}_4^+$  или  $\text{NH}_3$ ).

Из всего вышесказанного можно сделать вывод о том, что особенности кинетики сложных многоэлектронных процессов восстановления „трудновосстанавливаемых“ анионов типа  $\text{NO}_3^-$  или  $\text{IO}_3^-$  на различных электродах нельзя связывать с каким-либо одним свойством металла. Влияние природы электрода на кинетику подобных процессов, отличающихся сложным и своеобразным химизмом (о чем, в частности, свидетельствуют большие различия в кинетике процессов восстановления  $\text{IO}_3^-$  и  $\text{NO}_3^-$ ), представляет собой, очевидно, сложную совокупность влияния различных структурных, энергетических и поверхностных свойств металла электрода и требует в каждом отдельном случае глубокого и тщательного изучения.

#### Литература

1. Кварацхелия Р. К. в сборнике: *Новые исследования в полярографии*, стр. 89. Штиинца, Кишинев 1972.
2. Shams El Din A. M., Saber T. M. H., El Shayeb H. A.: *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 36, 411 (1972); 57, 241 (1974).
3. Кварацхелия Р. К., Габриадзе Т. Ш.: *Изв. Акад. Наук СССР, Сер. хим.* 1, 66 (1975).
4. Кварацхелия Р. К.: Диссертация. Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева, 1976.
5. Кварацхелия Р. К., Габриадзе Т. Ш.: *Extended abstracts*, part I, p. 628, 29th Meeting ISE, Budapest 1978.
6. Кварацхелия Р. К.: *Тезисы докладов VII Всесоюзного совещания по полярографии*, стр. 101 Наука, Москва 1978.
7. Кварацхелия Р. К., Габриадзе-Мачавариани Т. Ш.: *Электрохимия* 18, 704 (1980).
8. Федорович Н. В., Сарбаш Ф. С.: *Тезисы докладов VIII Всесоюзного совещания по полярографии*, стр. 98. Наука, Москва 1978.
9. Федорович Н. В., Сарбаш Ф. С., Михайлова Э. И., Исупов В. К., Гаврилов В. В.: *Электрохимия* 15, 587 (1979).
10. Федорович Н. В., *Итоги науки и техники — электрохимия*, т. 14, стр. 5. ВИНТИ, Москва 1979.
11. Armstrong D., Hampson N. A., Latham R. J.; *J. Electroanal. Chem., Interfacial Electrochem.* 23 361 (1969).
12. Бартенев В. Я., Севастьянов Э. С., Лейкис Д. И.: *Электрохимия* 4, 745 (1968).
13. Кварацхелия Р. К.: *Электрохимическое восстановление кислородных соединений азота*. Мецниереба, Тбилиси 1978.

14. Плесков Ю. В., Филюновский В. Ю.: *Вращающийся дисковый электрод*. Наука, стр. 82, Москва 1972.
15. Trasatti S.: *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 33, 351 (1971).
16. Малов Ю. И., Корольков В. А., Марков А. А.: *Электрохимия* 13, 1243 (1977).
17. Фрумкин А. Н.: *Потенциалы нулевого заряда*. Наука, Москва 1979.
18. Багоцкая И. А., Шлепаков А. В.: *Электрохимия* 16, 565 (1980).