

ВЕСЦІ

НАЦЫЯНАЛЬНАЯ АКАДЭМІЯ НАВУК БЕЛАРУСІ

СЕРЫЯ ХІМІЧНЫХ НАВУК 2012 № 4

ИЗВЕСТИЯ

НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ

СЕРИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК 2012 № 4

ЗАСНАВАЛЬНІК – НАЦЫЯНАЛЬНАЯ АКАДЭМІЯ НАВУК БЕЛАРУСІ

Часопіс выдаецца са студзеня 1965 г.

Выходзіць чатыры разы ў год

ЗМЕСТ

НЕАРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ

- Клындюк А. И., Чижова Е. А., Затюпо А. А., Башкиров Л. А., Гусаров В. В., Тугова Е. А. Синтез, структура и физико-химические свойства твердых растворов в квазибинарной системе $\text{BiFeO}_3\text{-PrCoO}_3$ 5
- Крышилович Е. В., Курило И. И., Орехова С. Е., Жарский И. М. Катодное восстановление соединений ванадия (IV) в сернокислых растворах 10
- Гончарова А. С., Врублевская О. Н., Воробьева Т. Н. Химическое осаждение композиционных никелевых покрытий с нанодисперсным SiO_2 17
- Мусская О. Н., Уласевич С. А., Кулак А. И., Крутько В. К., Лесникович Л. А., Поболь И. Л., Олешук И. Г. Модифицирование поверхности углеродно-волоконных материалов фосфатами кальция 22

КАЛОЇДНАЯ ХІМІЯ

- Комаров В. С., Бесараб С. В., Кузнецова Т. Ф. Синтез и свойства силикагелей в присутствии органических кислот и спиртов 27
- Комаров В. С., Бесараб С. В., Кузнецова Т. Ф. Влияние диэлектрической постоянной среды на структуру гидроксидов алюминия, железа, магния 31

АНАЛІТЫЧНАЯ ХІМІЯ

- Рахманько Е. М., Матвейчук Ю. В., Ясинецкий В. В. Прямое потенциметрическое определение роданид-ионов цинк- и кобальтроданидными электродами 36

УДК 666.1: 621.9.025.7.004.8

Е. В. КРЫШИЛОВИЧ, И. И. КУРИЛО, С. Е. ОРЕХОВА, И. М. ЖАРСКИЙ

**КАТОДНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ ВАНАДИЯ (IV)
В СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ**

Белорусский государственный технологический университет

(Поступила в редакцию 01.03.2012)

Способы переработки ванадийсодержащих промышленных отходов основаны на совокупности окислительно-восстановительных реакций. Это связано с различной растворимостью соединений ванадия (IV, V) и возможностью выделения V_2O_5 в результате термогидролиза [1]. Присутствие соединений ванадия (IV) в промышленных отходах определяет необходимость детального исследования процессов их восстановления, в том числе и электрохимическими методами.

Цель работы – изучение кинетических особенностей и механизмов процессов катодного восстановления соединений ванадия (IV) в сернокислых растворах.

Поляризационные измерения проводили в стандартной трехэлектродной электрохимической ячейке ЯСЭ-2 с платиновым вспомогательным электродом с использованием программатора РС-ProM. Потенциалы измеряли относительно насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения ЭВЛ-1МЗ. Все потенциалы, приведенные в работе, пересчитаны в шкалу нормального водородного электрода. В качестве рабочих электродов использовали платину, графит и сталь. Видимая поверхность электродов составляла $1,0 \text{ см}^2$. Потенциодинамические катодные кривые снимали в интервале потенциалов от бестокового потенциала до области выделения водорода. Перед регистрацией вольтамперограмм проводили циклирование при скорости развертки потенциала 10 мВ/с в течение 10 мин. Потенциостатические поляризационные кривые снимали от стационарного потенциала с шагом 25 мВ в анодную и катодную области. В качестве фонового электролита использовали раствор $0,5 \text{ М}$ серной кислоты, в который вводили VO_2 в количествах от $0,0047$ до $0,0754$ моль/л. Согласно литературным данным [2], при растворении VO_2 в растворах серной кислоты образуются ионы ванадила VO^{2+} или диванадила $V_2O_2^{4+}$. Порядок реакции по ванадию (IV) определяли из анализа зависимости $\lg i$ от $\lg C(VO_2)$ при постоянном катодном потенциале. Значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов, отсутствующие в справочной литературе, рассчитывали по правилу Лютера [3].

На потенциодинамических кривых для платинового электрода в сернокислом электролите анодные и катодные пики проявляются лишь при концентрациях соединений ванадия более $0,01$ моль/л (рис. 1). При смещении потенциала в катодную область в интервале $0,4\text{--}0,8 \text{ В}$ наблюдаются пики анодного тока. Наличие анодных токов в этой области потенциалов можно объяснить исходя из анализа дифференциальной кривой заряжения платинового электрода в растворах серной кислоты [3]. При потенциалах $0,4\text{--}0,8 \text{ В}$ на катодной ветви дифференциальной кривой заряжения платинового электрода в $0,5 \text{ М}$ растворе H_2SO_4 наблюдается катодный максимум, соответствующий процессу десорбции кислорода, образующегося в процессе электролиза. Образующийся кислород окисляет адсорбированные на поверхности катода ионы VO^{2+} до соединений ванадия (V), что приводит к появлению анодных токов на потенциодинамических кривых для платинового электрода в растворах, содержащих соединения ванадия (IV). Высказанное предположение подтверждается данными, полученными из анализа зависимости $\lg i$ от $\lg C(VO_2)$ (рис. 2). При по-

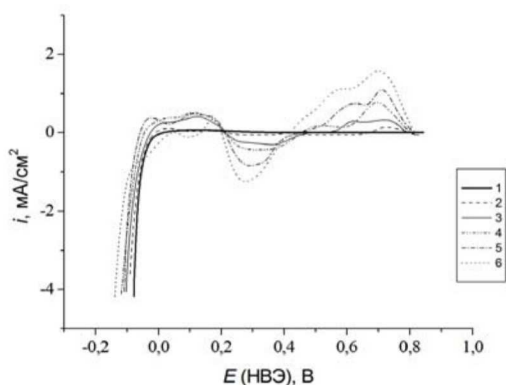


Рис. 1. Катодные потенциодинамические кривые платинового электрода в 0,5 М Н₂SO₄ с добавкой VO₂, моль/л: 1 – 0,0; 2 – 0,0047; 3 – 0,0095; 4 – 0,0189; 5 – 0,0377; 6 – 0,0754. Температура 20 °С. Скорость развертки потенциала 0,01 В/с

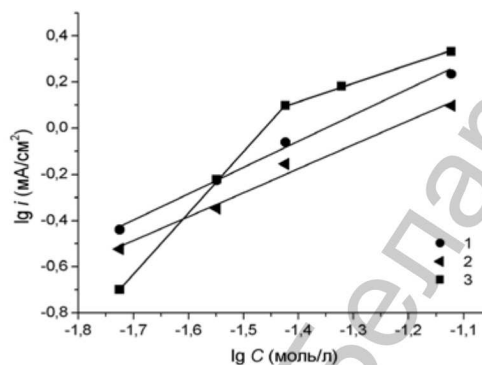
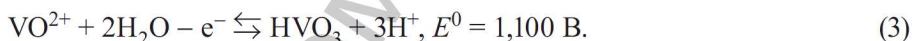
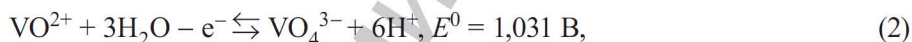
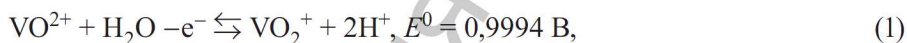


Рис.2. Зависимость lg *i* от lg C(VO₂), полученная на платиновом (1, 2) и графитовом (3) электродах. Значения катодных потенциалов электрода, В: 1 – 0,3; 2 – 0,7; 3 – 0,35

тенциале 0,7 В порядок реакции по VO₂ для анодных процессов, протекающих на платиновом электроде в исследуемых электролитах, приближается к единице (таблица). Это позволяет предположить, что в процессе окисления ионов ванадила образуются VO₂⁺, мета- или ортованадиевые кислоты в соответствии с уравнениями [4]:

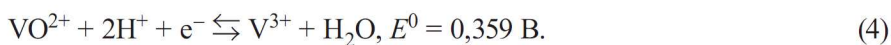


Кинетические параметры электродных реакций

Материал электрода	Значение бесточного потенциала, В	Угловые коэффициенты		Кажущиеся коэффициенты переноса			
		b_k	b_a	α	β	$\alpha+\beta$	α/β
Платина	0,82	0,032	0,039	2	1,5	3,5	1,33
		0,081	0,1	0,7	0,6	1,3	1,17
		1,156	0,963	0,051	0,061	0,112	0,84
		0,209	–	0,3	–	0,3	–

Кроме того, согласно данным [5], при взаимодействии платины с адсорбированным на ее поверхности кислородом возможно образование молекулярного иона O₂⁻. Внешняя поверхность слоя адсорбированного кислорода в таком случае заряжается отрицательно, что приводит к ее взаимодействию с присутствующими в растворе катионами и их сорбции на поверхности платины. Катодная поляризация существенно интенсифицирует процесс сорбции VO²⁺, что приводит к появлению анодного тока в исследуемой области потенциалов. Наличие двух анодных пиков при потенциалах 0,4–0,8 В, вероятно, объясняется тем, что наряду с адсорбцией иона ванадила на поверхности платинового катода возможна адсорбция катиона VO(OH)⁺. Последний образуется вследствие гидролиза иона VO²⁺ при повышении pH в прикатодном пространстве в процессе электролиза [6].

В области потенциалов 0,2–0,4 В на катодной ветви поляризационных кривых (рис. 1) наблюдается пик катодного тока, который можно объяснить восстановлением соединений ванадия (IV) [4]:



Увеличение содержания VO₂ в растворе до 0,0754 моль/л приводит к повышению скорости катодных процессов, протекающих на платине (рис. 1). При потенциалах 0,3 В порядок реакции

по ванадию (IV) приближается к единице (рис. 2). Это позволяет предположить, что в процессе электрохимического восстановления образуется ион V^{3+} в соответствии с уравнением (4).

В области потенциалов от 0,2 до 0,3 В наблюдается площадка катодного тока, соответствующая процессу электрохимического восстановления соединений ванадия (IV). Уменьшение скорости катодного процесса, наблюдаемое при снижении потенциала, можно объяснить пассивацией поверхности электрода за счет адсорбции соединений ванадия (III) и водорода, образующихся при катодной поляризации платины. Пики и площадки анодного тока, наблюдаемые в области потенциалов 0,0–0,2 В, вероятно, соответствуют процессам десорбции продуктов восстановления VO^{2+} .

При потенциалах отрицательнее нуля (рис. 1) наблюдается процесс активного выделения водорода. Кроме того, в области выделения водорода возможен процесс восстановления соединений ванадия (IV) до двухвалентного состояния [4]:



Тафелевский наклон катодных поляризационных кривых в области выделения водорода близок к $-2,3RT/F$. Если предположить, что заполнение поверхности адсорбированным водородом мало, то лимитирующей стадией катодного процесса в этой области потенциалов, вероятно, является разряд ионов водорода.

На катодной ветви потенциодинамических кривых для графитового электрода в области потенциалов 0,45–0,75 В наблюдаются пики анодного тока, которые, как и в случае использования платины, можно объяснить протеканием процесса окисления и сорбции ванадил-ионов (рис. 3). При потенциалах отрицательнее 0,45–0,55 В наблюдаются пики и площадки катодного тока. В области максимума, вероятно, имеет место восстановление соединений ванадия (IV). Увеличение содержания VO_2 приводит к снижению перенапряжения реакции его восстановления. При этом наблюдается уменьшение перенапряжения водорода, что обусловлено, по-видимому, протеканием химической реакции (гетерогенная рекомбинация или электрохимическая сорбция). Порядок катодной реакции по VO_2 , рассчитанный из анализа зависимости $\lg i$ от $\lg C(VO_2)$ при потенциале 0,35 В в растворах, содержащих 0,0188–0,0377 моль/л VO_2 , равен 2,7. Повышение содержания соединений ванадия (IV) в растворе приводит к уменьшению порядка реакции до 0,84 (рис. 2). Наблюдаемые изменения порядков реакций можно объяснить изменением состава ионизированных форм ванадийсодержащих соединений, адсорбцией исходных веществ и продуктов катодного восстановления на неоднородной электродной поверхности, приводящей к пассивации поверхности графитового электрода [7, 8]. Данные рентгенофазового анализа (РФА) показали, что в процессе катодной поляризации на поверхности графитового электрода формируется пассивирующая пленка, в состав которой входят $V_2O_2(OH)_3$, а также продукты окисления углерода.

При потенциалах менее 0,20–0,27 В на потенциодинамических кривых для графитового электрода в исследуемых электролитах (рис. 3) наблюдаются пики анодного тока, соответствующие, по-видимому, процессам десорбции продуктов восстановления VO^{2+} , а также

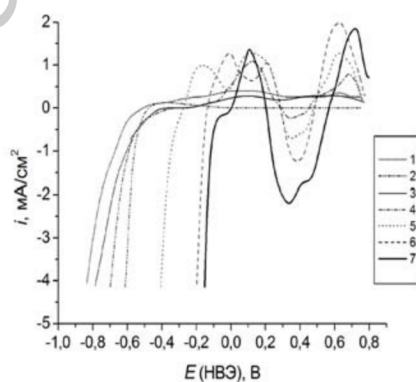
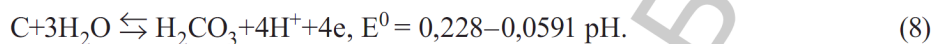
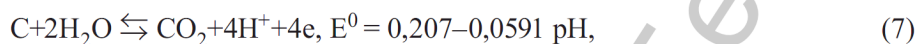
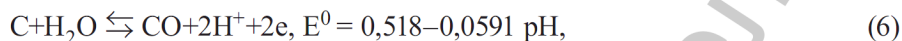


Рис. 3. Катодные потенциодинамические кривые графитового электрода в 0,5 М H_2SO_4 с добавкой VO_2 , моль/л: 1 – 0,0; 2 – 0,0047; 3 – 0,0095; 4 – 0,0189; 5 – 0,0283; 6 – 0,0377; 7 – 0,0754. Температура 20 °С. Скорость развертки потенциала 0,01 В/с

окисления поверхности графитового электрода. Подтверждением сделанного предположения является вид катодных потенциодинамических кривых, полученных на графитовом электроде, с поверхности которого снимали тонкий срез в первом цикле развертки потенциала (рис. 4). Вид этих кривых существенно отличается от вольтамперограмм, полученных после циклирования потенциала в катодной области (рис. 3). На потенциодинамических кривых в отсутствие предварительной катодной поляризации при смещении потенциала от бестокового значения в катодную область наблюдается ряд анодных максимумов, которые можно отнести к протеканию следующих процессов [8]:



При циклировании электродного потенциала величины пиков анодных токов постепенно снижаются. Это позволяет сделать вывод о том, что окисление поверхности углерода приводит к ингибированию протекающих на ней химических и электрохимических реакций. Снижение активности графитового электрода в процессе работы может быть обусловлено рядом причин. В-первых, потерей углем электрокаталитической активности, обусловленной химическим окислением присутствующими в растворе соединениями ванадия (IV). Кроме того, из-за высокой удельной поверхности угольных электродов возможно образование комплексных соединений за счет адсорбции ионов, присутствующих в растворе, а также продуктов их восстановления [8]. При катодной поляризации поверхность графитового электрода заряжается отрицательно и сорбирует из раствора катионы VO^{2+} .

Как видно из представленных данных (рис. 3), графит характеризуется относительно низкой электрокаталитической активностью в реакции катодного выделения водорода, что согласуется с литературными данными [8]. Можно предположить, что образующиеся на поверхности катода ванадийсодержащие соединения способны вытеснять слабо- и прочносвязанный хемосорбированный водород. Конкурирующая адсорбция ионов H^+ и VO^{2+} приводит к тому, что при содержании соединений ванадия (IV) в растворе менее 0,019 моль/л потенциал выделения водорода смещается в отрицательную область по сравнению с его значением, полученным в 0,5 М H_2SO_4 (рис. 3). При увеличении содержания соединений ванадия (IV) в растворе от 0,0047 до 0,0754 моль/л степень заполнения поверхности катода адсорбированными ванадийсодержащими соединениями существенно возрастает, что приводит к формированию на поверхности графита пленки, обладающей большей электрокаталитической активностью в реакции электрохимического выде-

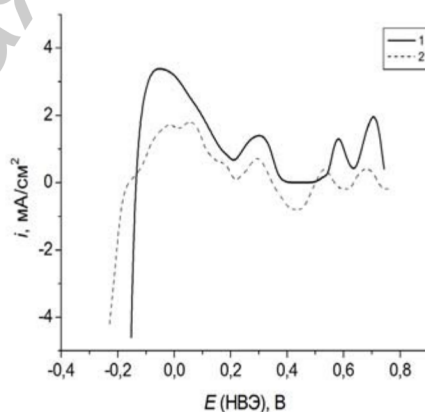
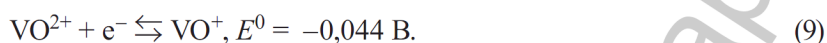


Рис. 4. Катодные потенциодинамические кривые графитового электрода с обновленной поверхностью в 0,5 М H_2SO_4 с добавкой VO_2 , моль/л: 1 – 0,0377; 2 – 0,0754. Температура 20 °С. Скорость развертки потенциала 0,01 В/с

ления водорода по сравнению с графитом, и смещению потенциала выделения водорода в анодную область от $-0,57$ до $-0,10$ В (рис. 3).

Площадку предельного тока, наблюдаемую в катодной области при потенциалах $-0,10$ – $(-0,02)$ В в растворах, содержащих $0,0754$ моль/л соединений ванадия (IV), вероятно, можно объяснить протеканием процесса восстановления соединений ванадия (IV) до VO^+ :



Хроновольтамперометрические исследования, проведенные на железном электроде в сернокислых ванадийсодержащих электролитах, показали (рис. 5), что при содержании VO^{2+} менее $0,01$ моль/л перенапряжение выделения водорода существенно увеличивается по сравнению с его значением в $0,5M H_2SO_4$, что, как было указано выше, можно объяснить конкурирующей адсорбцией ионов водорода и соединений ванадия (IV). При содержании VO^{2+} в растворе более $0,01$ моль/л наблюдается положительный сдвиг части вольтамперограммы по оси тока, что может свидетельствовать о наличии фарадеевского процесса электровосстановления присутствующих в растворе частиц. При этом потенциал начала выделения водорода достигает значения $-0,2$ В при содержании VO_2 , равном $0,0754$ моль/л. Как и в случае использования графитового электрода, полученные данные можно объяснить образованием на поверхности катода пленок, обладающих большей каталитической активностью в реакции электрохимического выделения водорода по сравнению с железом. Процессы катодного восстановления соединений ванадия (IV) на железном электроде для всех исследуемых электролитов протекают в области выделения водорода и характеризуются более высокими скоростями по сравнению с платиной и графитом. Процесс электрохимического восстановления VO^{2+} может происходить как до трех-, так и до двухвалентного состояния (3), (4). Кроме того, в этой области потенциалов может протекать процесс катодного восстановления ионов V^{3+} по уравнению [4]



Подщелачивание в прикатодной области усиливает процессы гидролиза и приводит к образованию в объеме электролита и адсорбированных на поверхности железного электрода малорастворимых соединений ванадия (II, III).

Для определения кинетических особенностей и механизмов катодных процессов в области равновесного потенциала был проведен анализ квазистационарных поляризационных кривых разряда и ионизации платинового электрода в растворе $0,5$ М серной кислоты, содержащем $0,0754$ моль/л VO_2 (рис. 6). Кажущиеся коэффициенты переноса рассчитывали для одноэлектронного электродного процесса, протекающего при стандартных условиях.

В диапазоне потенциалов $0,74$ – $1,00$ В поляризационные кривые для платины линейризуются в полулогарифмических координатах. На катодной стационарной поляризационной кривой мож-

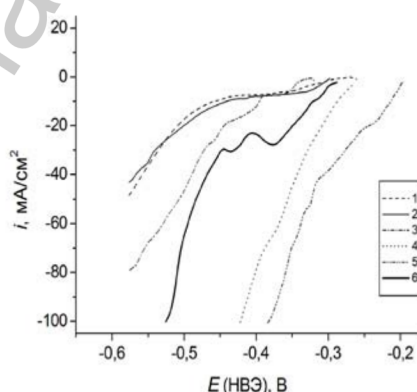


Рис. 5. Катодные потенциодинамические кривые железного электрода в $0,5$ М H_2SO_4 с добавкой VO_2 , моль/л: 1 – $0,0$; 2 – $0,0047$; 3 – $0,0095$; 4 – $0,0189$; 5 – $0,0377$; 6 – $0,0754$. Температура 20 °С. Скорость развертки потенциала $0,01$ В/с

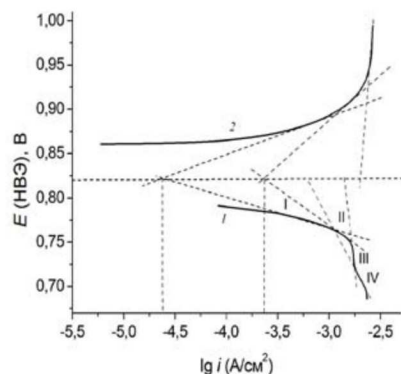


Рис. 6. Квазистационарные поляризационные кривые платинового электрода: 1 – катодная, 2 – анодная. Состав электролита, моль/л: $\text{H}_2\text{SO}_4 - 0,5$, $\text{VO}_2 - 0,0754$

но выделить четыре, а на анодной три линейных участка с различными угловыми коэффициентами (таблица), которые, если исключить возможность протекания побочных электродных процессов, могут служить критерием стадийности процесса электрохимического восстановления соединений ванадия (IV) и отвечают переходу от одной лимитирующей стадии к другой. Вывод о стадийности электродного процесса можно сделать на основе сопоставления величин кажущихся коэффициентов переноса α и β [9]. Экстраполяция линейных анодных и катодных участков на бестоковый потенциал приводит к двум различающимся по величине токам обмена, что также является подтверждением стадийности анодного процесса [10].

В области стационарного потенциала (рис. 6, участок I) катодная кривая имеет псевдоаффельевский участок с коэффициентом переноса α , равном 2,0. Низкие значения угловых коэффициентов b_k и b_a и плотностей токов обмена ($i_0 \approx 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ А/см}^2$) на этом участке можно объяснить протеканием ряда адсорбционных процессов с участием присутствующих в растворе ионов и молекул воды, что подтверждают данные, полученные из анализа потенциодинамических кривых.

Отношение кажущихся коэффициентов переноса $\alpha/\beta = 1,33$ на втором участке поляризационных кривых (рис. 6, участок II) является признаком одностадийного процесса. Сумма кажущихся коэффициентов переноса, равная числу электронов суммарного процесса [9], близка к единице ($\alpha + \beta = 1,3$), что позволяет предположить, что электрохимическая реакция протекает с участием одного электрона. Экстраполяция линейных катодных и анодных участков к стационарному потенциалу приводит к току обмена $i_0 = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ А/см}^2$. Если предположить, что степень заполнения поверхности платинового электрода адсорбированным водородом мала, то наиболее вероятной медленной стадией является восстановление соединений ванадия (IV), протекающее по необратимым реакциям (4) или (10).

Кинетические характеристики для третьего участка поляризационных кривых (рис. 6, участок III) нельзя объяснить однозначно. Появление излома на этом участке, вероятно, может быть обусловлено протеканием нескольких параллельных катодных процессов: восстановления соединений ванадия (IV) до соединений ванадия (II, III) по реакциям (4), (9) и восстановления ионов водорода. Это предположение соответствует данным потенциодинамических исследований. Кроме того, полученные результаты можно объяснить тем, что электрохимический процесс осложнен адсорбционными процессами, и в области потенциалов излома достигается предельное заполнение поверхности электрода частицами, образующимися в предшествующей электрохимической реакции [10].

Уменьшение угла наклона на четвертом участке поляризационных кривых (рис. 6, участок IV) после излома характерно для электродных процессов, протекающих одновременно по стадийному и простому (одностадийному) механизму [8]. В пользу последнего свидетельствует тот факт, что экстраполяция таффельевских участков катодной и анодной ветвей поляризационных кривых на бестоковый потенциал дает разные значения плотностей тока обмена ($i_{0\text{анод}} = 2,4 \cdot 10^{-2} \text{ А/см}^2$, $i_{0\text{анод}} = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ А/см}^2$). Вероятно, в этой области потенциалов процесс катодного восстановления соеди-

нений ванадия (IV) до соединений ванадия (II, III) может протекать как в одну стадию по уравнению (5), так и в несколько стадий (4) и (10).

Таким образом, проведенные исследования позволили установить следующее.

1. Электрохимическое восстановление VO_2^{2+} в растворах 0,5 М серной кислоты, содержащих VO_2 , на платиновом электроде протекает в области потенциалов 0,20–0,40 В, на графитовом – отрицательнее 0,45–0,55 В, на железном – в области выделения водорода. Электрокаталитическая активность электродных материалов в процессе катодного восстановления ванадия (IV) убывает в ряду железо–платина–графит. Порядок катодной реакции по VO_2^{2+} на платиновом электроде приближается к единице. В растворах, содержащих 0,0188–0,0377 моль/л VO_2 , на графитовом электроде порядок реакции восстановления по VO_2^{2+} равен 2,7. Повышение содержания соединений ванадия (IV) в растворе приводит к уменьшению порядка реакции на графитовом электроде до 0,84.

2. Процесс активного выделения водорода на платиновом электроде наблюдается при потенциалах меньше 0,0 В и не зависит от содержания соединений ванадия в растворе. На графитовом электроде в растворах с концентрацией соединений ванадия (IV) менее 0,019 моль/л перенапряжение выделения водорода увеличивается по сравнению с его значением, полученным в 0,5 М H_2SO_4 . При увеличении концентрации VO_2^{2+} в растворе от 0,0047 до 0,0754 моль/л на поверхности графита формируется пленка, обладающая большей электрокаталитической активностью в реакции электрохимического выделения водорода по сравнению с графитом, что приводит к смещению потенциала начала выделения водорода в анодную область от –0,57 до –0,10 В.

3. В растворе 0,5 М серной кислоты на платиновом электроде электрохимическое восстановление VO_2^{2+} протекает в одну стадию с участием одного электрона с образованием различных ионизированных форм соединений ванадия (II, III). При увеличении величины катодного потенциала электрохимический процесс может протекать одновременно как в одну, так и в несколько стадий.

Литература

1. Жарский И. М., Орехова С. Е., Курило И. И., Жукова И. Л. // Свиридовские чтения–2008: Сб. ст. Вып. IV. Минск, 2008. С. 55–59.
2. Ротинян А. Л., Тихонов К. И., Шошина И. А. Теоретическая электрохимия. Л.: Химия, 1981.
3. Музгин В. Н., Хамзина Л. Б. Аналитическая химия ванадия. М.: Наука, 1981.
4. Справочник по электрохимии / Под ред. А.М. Сухотина. Л.: Химия, 1981.
5. Жук Н. П. Курс теории коррозии и защиты металлов. М.: Металлургия, 1976.
6. Миркин В. А. Изучение электрохимического поведения ионов четырех- и пентавалентного ванадия и химического взаимодействия между ними: Автореф. дис. ... канд. хим. наук: Алма-Ата: Изд-во АН КазССР, 1963.
7. Zhong S., Skyllas-Kazacos M. // J. of Power Sources. 1992. Vol. 34. Iss. 1. P. 1–9.
8. Тарасевич М. Р. Электрохимия углеродных материалов. М.: Наука, 1984.
9. Козин Л. Ф. Электроосаждение и растворение многовалентных металлов. Киев: Наук.думка, 1989.
10. Попова С. С. Анодное растворение и пассивация металлов в кислых окислительных средах. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1984.

KRYSHILOVICH E. V., KURILO I. I., OREHOVA S. E., ZHARSKY I. M.

CATHODIC REDUCTION OF VANADIUM (IV) COMPOUNDS IN SULFURIC ACID SOLUTIONS

Summary

Kinetic characteristics of vanadium(IV) compounds' electrochemical reduction in sulfuric acid electrolytes on platinum, graphite and iron electrodes have been studied. Electrokinetic parameters and reaction orders for VO_2 reactions have been determined. It has been found that cathodic reduction of vanadium (IV) compounds on the platinum electrode proceeds in one step, with the participation of one electron.