

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. А. ЛОШКАРЕВ и А. А. КРЮКОВА

**ИЗМЕНЕНИЕ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИХ ВОЛН ПОД ВЛИЯНИЕМ
АДСОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ НА РТУТИ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 8 IV 1950)

Поверхностно-активные органические соединения широко используются в полярографии для подавления максимумов, искажающих нормальную волну диффузионного тока. Происхождение таких максимумов, по А. Н. Фрумкину ⁽¹⁾, Х. И. Антвейлеру ⁽²⁾, Т. А. Крюковой ⁽³⁾ и другим, связано с поверхностными движениями ртути, появляющимися либо вследствие неравномерной поляризации отдельных участков ее поверхности, либо под влиянием процессов вытекания ртути из капилляра. В обоих случаях движение ртути вызывает размешивание приэлектродных слоев раствора и повышает, таким образом, диффузионный ток. Оба вида тангенциальных перемещений ртути могут полностью подавляться при образовании на электроде адсорбционного слоя поверхностно-активных органических веществ, благодаря чему полярографическая волна приобретает нормальную форму, соответствующую условиям диффузии при наличии только радиальных движений в растущей капле. Таким образом, известное почти с момента появления полярографии применение поверхностно-активных веществ, как было показано А. Н. Фрумкиным, давало возможность устранить существенные недостатки полярографического анализа, связанные с особенностями диффузионных процессов вблизи жидкого электрода. Ранее нами было установлено, что действие поверхностно-активных веществ во многих случаях может непосредственно затрагивать также и кинетику самого электродного процесса, что, в свою очередь, обуславливает ряд новых особенностей, связанных с их применением в полярографии.

На рис. 1 представлены полярограммы для катодного выделения меди из чистого кислого раствора $0,5\text{ N CuSO}_4$ и из растворов с добавками. Кривая 1 для чистого раствора имеет обычный вид полярографической волны с очень большим максимумом, расположенным в диапазоне потенциалов от 0 до $-0,7$ в, после которого наблюдается горизонтальный участок нормального диффузионного тока, продолжающийся до достижения потенциала выделения водорода ($-1,2$ в). Введение в этот раствор очень небольших количеств желатины полностью подавляет пик тока и приводит к появлению неискаженной волны. Там же приведены результаты аналогичных измерений для раствора с добавкой $0,005\text{ M/l}$ ксилидина, область абсорбции которого на ртути начинается с небольшого положительного заряда ее поверхности и распространяется в сторону отрицательных значений потенциала. Максимум тока здесь оказывается подавленным лишь частично и сохраняется в области более положительных, чем $-0,3$ в, значений потенциала ($+0,2$ в по отношению к потенциалу нулевого заряда поверхности ртути).

Еще большее подавление максимума происходит при введении $0,005$ и $0,01\text{ M/l}$ бензилового спирта. Действие последнего, однако, оказывается резко отличным от влияния предшествующих добавок. В области, близкой к потенциалу нулевого заряда поверхности ртути, величина

тока оказывается почти вдвое меньше диффузионного и достигает его лишь при значениях потенциала $-0,6$, $-0,7$ в. Подобное понижение тока невозможно объяснить только уменьшением или полным уничтожением поверхностных движений ртути, так как снижение i в этом случае должно распространяться лишь на область, лежащую выше, а не ниже нормальной волны диффузионного тока. Причина этого явления заключается в появлении значительной необратимости самого электродного процесса под влиянием адсорбции $C_6H_5CH_2OH$.

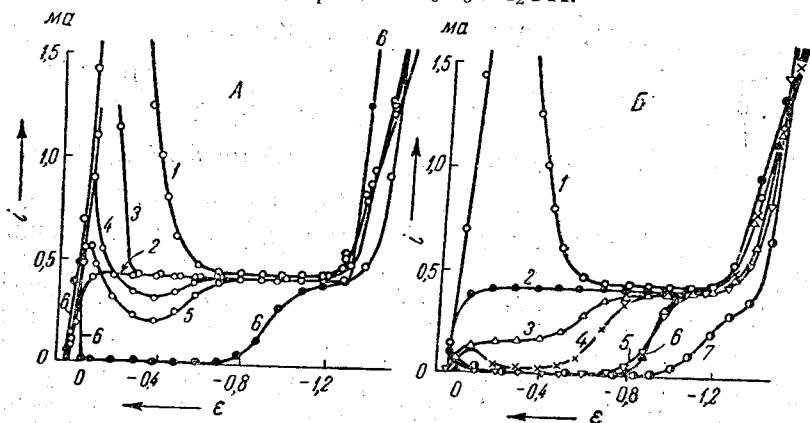


Рис. 1. Полярограммы выделения меди из чистого $CuSO_4$ (кривая 1) и из растворов с добавками поверхностно-активных веществ. Состав раствора: $0,05 N CuSO_4$ и $1 N H_2SO_4$. А — в раствор введены желатина (кривая 2), $0,005 M$ ксидина (3), $0,005$ и $0,01 M$ бензилового спирта (4 и 5) и камфора до насыщения (6). Б — в раствор добавлено $0,05$ г/л β -нафтола (3), $0,01\%$ желатины (2), $0,05 M$ бензилового спирта (4), карвакрола (5), ксиленола до насыщения (6) и трибензиламина $0,005 M$ (7).

Еще более резкое действие оказывает камфора, введение которой в раствор снижает предельный ток более чем в 400 раз. На полярограмме при этом наблюдается очень узкий пик, за которым следует резкое падение тока до очень малых его значений (адсорбционный предельный ток) с последующим плавным подъемом к предельному току диффузии, начинающимся лишь с $-0,8$ в. Наличие небольшого неподдавленного пика в начале процесса не характерно для действия на выделение меди тех добавок, для которых диапазон потенциалов, соответствующий существованию устойчивых адсорбционных пленок, начинается с более положительных значений ϵ . В отсутствие такого пика кривая $i - \epsilon$ (карвакрол) с самого начала идет по оси потенциалов. Аналогичный ход кривых наблюдается и для всех других электродных процессов, обратимые потенциалы * которых расположены более близко к точке нулевого заряда поверхности ртути, т. е. находятся внутри области адсорбции добавок.

Появление необычайно большой химической поляризации, связанной с почти полным торможением электродного процесса под влиянием адсорбции, было впервые обнаружено и опубликовано нами в 1939 г. при изучении влияния добавок на кинетику катодного выделения олова (4) и позднее для большого ряда других электродных процессов (5). В 1941 г. аналогичное явление было обнаружено Кольтгофом и Барну для восстановления цистина в цистеин (6), затем в 1947 г. Гейровским (7) и Визнером (8).

Возникновение химической поляризации при образовании сплошного мономолекулярного адсорбционного слоя является следствием появле-

* Потенциалы выделения металлов из чистых растворов условимся в дальнейшем, для краткости, называть обратимыми, а смещенные к отрицательным значениям ϵ в результате влияния добавок к электролиту — необратимыми.

ния локализованного у самой поверхности ртути дополнительного потенциального барьера, связанного со значительными силами отталкивания между разряжающимися ионами и адсорбционной пленкой.

Однако образование устойчивого адсорбционного слоя — необходимое, но еще не достаточное условие для торможения электродного процесса. Поэтому только сравнительно небольшое число добавок поверхностно-активных веществ, дающих наиболее плотную упаковку адсорб-

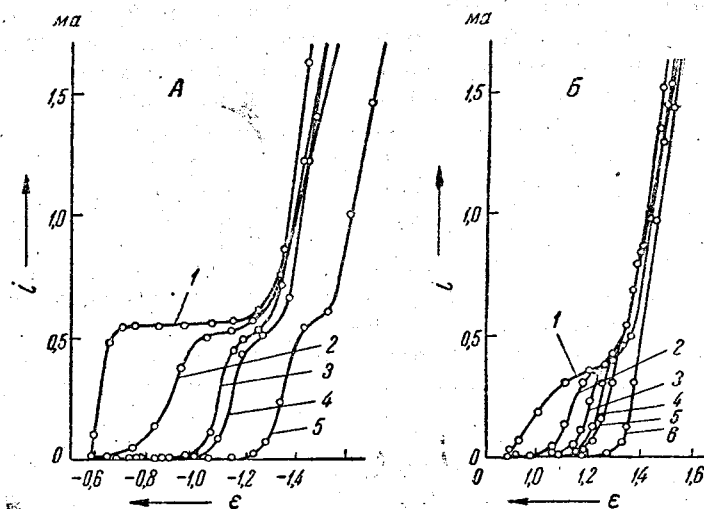


Рис. 2. Влияние добавок на полярографические волны кадмия и хрома. А — электролит 0,06 N CdSO₄, 1 N H₂SO₄; 1 — чистый раствор, 2 — м-крезол (0,005 М/л); 3 — ментол (насыщенный); 4 — ксиленол-1-3-4 (насыщенный); 5 — камфора (насыщенный). Б — электролит 0,05 N Cr₂(SO₄)₃, 1 N H₂SO₄; 1 — чистый раствор; 2 — м-крезол (0,005 М/л); 3 — октиловый спирт (насыщенный); 4 — ксиленол-1-3-4 (насыщенный); 5 — эвгенол (насыщенный); 6 — камфора (насыщенный)

ционного слоя, приводит к появлению описанной выше картины, в то время как поверхностные движения ртути подавляются значительно большим кругом веществ. Нами было замечено, что наиболее резким в этом отношении действием обладают гомологи фенола (ксиленолы, карвакрол, м-крезол, тимол), эфиры фенолов (фенетол, эвгенол, анетол), α - и β -нафтолы, группа камфана (камфара, борнеол), ароматические вторичные и третичные амины (дифениламин, трибензиламин, диэтиламин), ароматические спирты (C₆H₅CH₂OH), ментол и др.

Изменение формы полярографической волны под влиянием адсорбции может быть различным и определяется проницаемостью пленки по отношению к ионам того или иного сорта и расположением обратимого потенциала выделения по отношению к границам области адсорбции. Одним из примеров слабого тормозящего действия при наличии узкой области адсорбции, расположенной правее обратимого потенциала выделения, является рассмотренное выше влияние небольших количеств C₆H₅CH₂OH (понижение тока вблизи потенциала нулевого заряда поверхности). На рис. 1 представлен другой случай относительно слабого действия добавки, но уже при наличии широкой области потенциалов адсорбции, внутри которой расположен обратимый потенциал выделения (добавка 0,05 г/л β -нафтола). Полярографическая волна при этом как бы разделяется на две, первая из которых соответствует обратимому восстановлению и расположена при тех же значениях потенциала, что и в чистых растворах, а вторая лежит в области начала деформации адсорбционной пленки под влиянием десорбции. Сумма высот обеих волн равна высоте обратной волны восстановления (в чистых растворах).

Во много раз большее понижение i наблюдается в случае добавок 0,05 М/л бензилового спирта. Введение в испытуемый раствор карвакрола, трибензиламина, бензилового спирта ($c \geq 0,2$ М/л), ксиленола и ряда других добавок приводит к настолько значительному уменьшению предельного тока в значительном диапазоне ϵ , что при рассмотрении полярографической волны создается впечатление об отсутствии в испытуемом растворе ионов Cu^{++} и разряда вместо них ионов V^{3+} , Ti^{4+} (кривые 5 и 6) и выделения галлия или водорода (кривая 7).

На рис. 2 представлены результаты аналогичного влияния добавок на процесс катодного осаждения кадмия и хрома. В отличие от меди, потенциал обратимого выделения кадмия расположен уже несколько отрицательнее потенциала нулевого заряда поверхности ртути. Поэтому дальнейшее изменение потенциала в сторону более отрицательных значений приводит к ухудшению условий адсорбции, вследствие чего на кривой $i - \epsilon$ для выделения Cd не может быть минимума тока, характерного для действия добавок типа бензилового спирта на разряд электроположительных металлов (Cu , Bi). Влияние природы и концентрации адсорбирующегося вещества здесь сказывается лишь на величине смещения полярографической волны и крутизне ее подъема. При этом добавки, которые при выбранных концентрациях образуют достаточно плотную адсорбционную пленку лишь в очень ограниченном диапазоне потенциалов, дают наименьшее смещение волны, либо, наконец, только изменяют ее наклон. Аналогичные закономерности наблюдаются и для выделения Cr , Pb , Sn , Zn и H_2 . Действие добавок на разряд Zn^{2+} и Cr^{3+} , как правило, сказывается более резко в том отношении, что подъем кривых в присутствии добавок происходит уже лишь в непосредственной близости от потенциала десорбции, а адсорбционные предельные токи оказываются еще меньше.

Следует также отметить, что введение в растворы некоторых добавок приводит к столь резкому торможению электродного процесса, что полярографическая волна совершенно исчезает, плавно переходя в водородную кривую.

Таким образом, образование на ртути прочных адсорбционных слоев ряда поверхностно-активных органических веществ может приводить к изменению формы и расположения полярографических волн не только в связи с подавлением поверхностных движений ртути, но и за счет непосредственного торможения электродных процессов. В случае наиболее сильного тормозящего действия добавок полярографическая волна смещается в сторону более электроотрицательных потенциалов до значения ϵ , близкого к потенциалу десорбции добавок с поверхности катода. При менее резком тормозящем действии добавок наблюдается искажение волны за счет ее понижения вблизи потенциала нулевого заряда поверхности ртути, изменения наклона или разделения на две волны (с постоянной общей высотой), первая из которых расположена при том же значении ϵ , что и в чистых растворах, а вторая смещена в сторону более отрицательных значений потенциалов.

Днепропетровский химико-технологический институт
им. Ф. Э. Дзержинского

Поступило
1 II 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Фрумкин и Б. Брунс, Acta Physicochim. URSS, 1, № 2, 232 (1934); Б. Брунс, А. Фрумкин, З. Иофа, Л. Ванюкова и С. Золотаревская, ЖФХ, 13, 786 (1939).
- ² H. J. Antweiler, Zs. Electrochem., 43, 596 (1937); 44, 719, 831, 888 (1938); M. v. Stackelberg, H. J. Antweiler u. L. Kiesenbach, ibid., 44, 663 (1938).
- ³ Т. А. Крюкова, ЖФХ, 21, 365 (1947).
- ⁴ М. Лошкарев, О. Есин и В. Сотникова, ЖОХ, 9, 1412 (1939).
- ⁵ М. Лошкарев, В. Сотникова и А. Крюкова, ЖФХ, 21, 219 (1947); М. Лошкарев и А. Крюкова, ЖФХ, 22, 805 (1948); 23, 209 (1949); 23, 1457 (1949).
- ⁶ J. M. Kolthoff and C. Barnum, Journ. Am. Chem. Soc., 63, 520 (1941).
- ⁷ J. Heyrovsky, T. Sorm and J. Forejt, Collection, 12, 11 (1947); J. Heyrovsky, Farad. Soc. Discussion, 1, 212 (1947).
- ⁸ K. Wiesner, Collection, 12, 594 (1947).