

АДСОРБИРОВАННЫЕ СЛОИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА ПОВЕРХНОСТИ КАПЕЛЬНОГО РТУТНОГО ЭЛЕКТРОДА И ТОРМОЖЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Т. А. Брюкова, В. И. Мелик-Гайказян и А. П. Мартиросян

Наличие слоя адсорбированного органического вещества на поверхности капельного ртутного электрода существенно влияет на течение электрохимической реакции на этом электроде.

Торможение электрохимической реакции может происходить как вследствие прекращения тангенциальных движений поверхности ртутной капли, вытекающей с достаточно большой скоростью из капилляра, так и вследствие сопротивления самой пленки адсорбированного вещества.

При отсутствии тангенциальных движений, когда поверхность растущей капли движется только в радиальном направлении, величина диффузионного тока может быть выражена уравнением Ильковича [1]. При наличии же тангенциальных движений величина предельного тока какой-либо электрохимической реакции увеличивается за счет происходящего уменьшения толщины диффузионного слоя и может быть выражена уравнением В. Г. Левича [2].

Замедление движений приводит к увеличению толщины диффузионного слоя и уменьшению силы тока.

Нами на основе теории А. Н. Фрумкина и В. Г. Левича [3, 4] подробно исследовано торможение движений поверхности капли ртути адсорбированными органическими веществами.

В качестве примера торможения электрохимической реакции за счет остановки движений поверхности на рис. 1 приведены поляризационные кривые $i - \varphi$, полученные при поляризации капельного ртутного электрода в растворе 1 н. $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 1 \cdot 10^{-4} \text{M}$ $\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2 + n$ -октиловый спирт.

В области адсорбции n -октилового спирта происходит торможение движений, и сила тока падает, а при потенциалах десорбции она возрастает до величины, получаемой при этих же условиях в чистом растворе, не содержащем поверхностно-активных веществ. Седлообразный прогиб кривой тем глубже, чем больше концентрация спирта. При достаточно большой концентрации спирта, начиная от $2 \cdot 10^{-5} \text{M}$, ток падает до некоторой постоянной величины, соответствующей диффузионному току в отсутствие тангенциальных движений поверхности.

При указанном механизме торможения сила тока не падает ниже диффузионного и, повидимому, не зависит от природы адсорбируемого вещества.

Процесс (в достаточной мере аналогичный рассмотренному) испарения вещества, растворенного в какой-либо жидкости, в присутствии пленки адсорбированного на этой жидкости органического соединения, исследован рядом советских и иностранных ученых [5—12]. Отмечается, что почти во всех случаях процесс испарения тормозился тем, что прекращалось

движение поверхности жидкости, и испаряющееся вещество должно было диффундировать через более толстый слой обедненного этим веществом раствора.

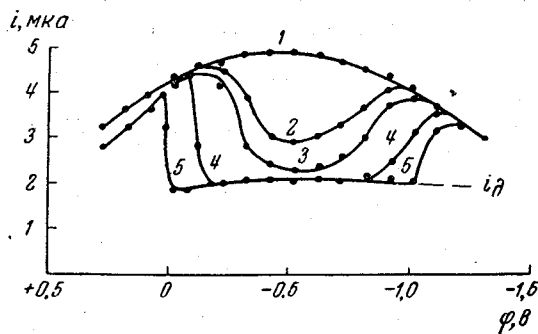


Рис. 1. Поляризационные кривые $i - \phi$ в растворах $1 \cdot 10^{-4}$ М $\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2 + 1$ н. Na_2SO_4 с добавками n -октилового спирта

1 — без n -октилового спирта; 2 — в том же растворе + $4 \cdot 10^{-6}$ М n -октилового спирта; 3 — в том же растворе + $1 \cdot 10^{-5}$ М; 4 — в том же растворе + $1 \cdot 10^{-5}$ М; 5 — в том же растворе, насыщенном n -октиловым спиртом. Через i_d обозначена величина диффузионного тока

Во втором случае торможение реакции может произойти вследствие сопротивления самой адсорбированной пленки, препятствующей прохождению через нее молекул или ионов. Примеры такого торможения можно

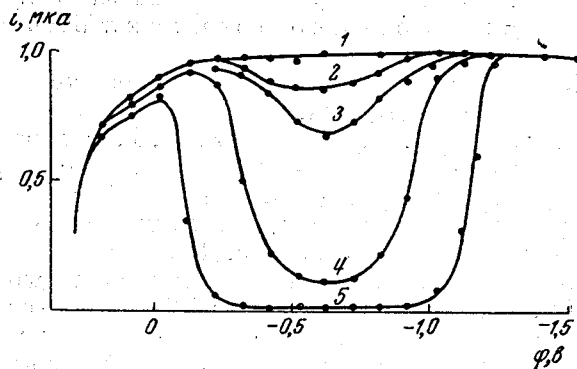


Рис. 2. Поляризационные кривые $i - \phi$ в растворе $1 \cdot 10^{-4}$ М $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 1$ н. $\text{Na}_2\text{SO}_4 + n$ -октиловый спирт (Тангенциальные движения поверхности капли ртути отсутствуют):

1 — без октилового спирта; 2 — концентрация n -октилового спирта $1 \cdot 10^{-6}$ М; 3 — $1 \cdot 10^{-4}$ М; 4 — $2,4 \cdot 10^{-5}$ М; 5 — насыщ.

найти у ряда авторов, в особенности у М. А. Лощкарева и его сотрудников [13—17].

Такое торможение можно хорошо наблюдать на реакции восстановления персульфата, изученной нами [18].

Опыты с n -октиловым спиртом, проведенные в условиях, когда тангенциальные движения поверхности ртути отсутствовали, показали, что реакция восстановления персульфата хорошо тормозится пленкой адсорбированного n -октилового спирта. На рис. 2 приведены поляризационные

кривые, полученные в растворе $1 \cdot 10^{-4}$ М $K_2S_2O_8 + 1$ н. $Na_2SO_4 +$ н-октиловый спирт. В отличие от приведенных выше опытов со ртутью, при потенциалах, при которых происходит адсорбция н-октилового спирта, предельный ток восстановления персульфата падает ниже диффузионного; при потенциалах десорбции он вновь возрастает до диффузионного. При достаточно большой концентрации октилового спирта ток падает практически до нуля.

Нам удалось также показать в широком интервале потенциалов одно-временное существование двух эффектов торможения реакции: торможения за счет остановки движений поверхности и торможения за счет сопротивления пленки адсорбированного вещества при прохождении через нее ионов. На рис. 3 приведено семейство поляризационных кривых,

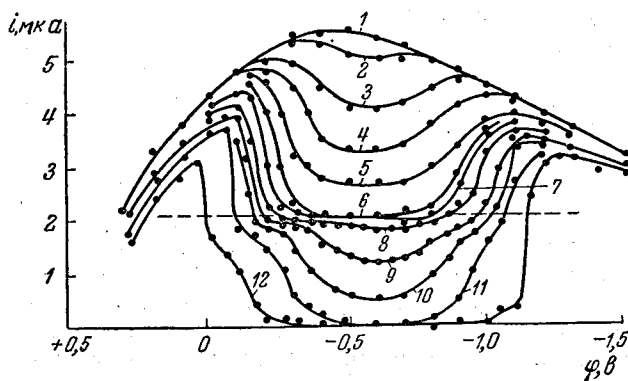


Рис. 3. Поляризационные кривые $i-\phi$ в растворе $1 \cdot 10^{-4}$ М $K_2S_2O_8 + 1$ н. $Na_2SO_4 +$ н-октиловый спирт (Тангенциальные движения поверхности капли увеличили ток с 2,2 до 5,5 мка):

1 — без октилового спирта; 2 — концентрация спирта $1 \cdot 10^{-7}$ М; 3 — $1,7 \cdot 10^{-6}$ М; 4 — $4 \cdot 10^{-6}$ М; 5 — $1 \cdot 10^{-5}$ М; 6 — $2 \cdot 10^{-5}$ М; 7 — $4 \cdot 10^{-5}$ М; 8 — $1 \cdot 10^{-4}$ М; 9 — $1,5 \cdot 10^{-4}$ М; 10 — $2 \cdot 10^{-4}$ М; 11 — $3 \cdot 10^{-4}$ М; 12 — насыщ.

полученных в растворе $1 \cdot 10^{-4}$ М $K_2S_2O_8 + 1$ н. Na_2SO_4 с разными концентрациями н-октилового спирта, в условиях, когда тангенциальные движения поверхности капельного электрода были достаточно сильными. При потенциалах адсорбции происходит торможение движений и падение силы тока.

При концентрации $2 \cdot 10^{-5}$ М происходит полная остановка тангенциальных движений поверхности, и ток падает до величины диффузионного. Увеличение концентрации спирта с $2 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ М не изменяет величины тока, попрежнему равного диффузионному. Дальнейшее увеличение концентрации н-октилового спирта вызывает в области потенциалов, близкой к потенциалу, наибольшей адсорбции, дальнейшее понижение тока. Ток становится меньше диффузионного и при концентрации спирта $3 \cdot 10^{-4}$ М падает практически до нуля и остается равным нулю при увеличении концентрации спирта вплоть до насыщенной.

Проследив ход поляризационной кривой, соответствующей какой-либо определенной концентрации н-октилового спирта, например, $1,5 \cdot 10^{-4}$ М можно видеть, что по мере увеличения потенциала в сторону более отрицательных значений сила тока падает, как только начинается адсорбция спирта, сначала до величины диффузионного тока за счет остановки

тангенциальных движений поверхности капли. Сила тока остается постоянной в некотором интервале потенциалов, примерно 0,1 в, затем при дальнейшем увеличении потенциала падает дальше до нуля за счет торможения электрохимической реакции пленкой адсорбированного спирта. При дальнейшем увеличении отрицательных значений потенциала, когда наступает десорбция, описанные явления происходят в обратном порядке: ток сначала возрастает до величины диффузионного, затем резко возрастает за счет возобновляющихся движений поверхности.

Сопротивление областей потенциалов, при которых происходят адсорбция и торможение, показывает, что область потенциалов, при которых происходит торможение за счет остановки движений поверхности, полностью совпадает с областью адсорбции, а область торможения самой реакции часто значительно уже. Иными словами, в первом случае наличие любого количества адсорбированного вещества производит соответствующее действие, во втором — необходимо определенное строение адсорбированного слоя.

На примере торможения реакции восстановления персульфата молекулами *n*-бутилового спирта нам удалось показать, что второй эффект (торможение реакции) практически отсутствует до тех пор, пока одна молекула адсорбированного спирта приходится на $60 \text{ \AA}^2$; торможение становится заметным при одной молекуле на $56 \text{ \AA}^2$, а при одной молекуле на $30 \text{ \AA}^2$ реакция восстановления персульфата полностью прекращается.

В случае торможения реакции восстановления персульфата молекулами нормальных спиртов жирного ряда в присутствии ионов SO_4^{2-} область потенциалов торможения реакции хоть и несколько уже области адсорбции, но расположена довольно симметрично относительно последней. Максимум торможения совпадает с максимумом адсорбции.

Торможение возможно вызвано чисто стерическими препятствиями прохождению большого сложного иона, несущего два отрицательных заряда.

Торможение другой реакции — восстановления ионов меди молекулами *n*-амилового спирта в присутствии 1 н. раствора сернокислого натрия — обладает интересной особенностью: при достаточно положительных потенциалах (в отсутствие тангенциальных движений поверхности) область торможения реакции в общем совпадает с областью адсорбции. С увеличением потенциала в сторону более отрицательных значений ток быстро падает до величины, равной примерно 10 процентам своего значения, получаемого в чистом растворе, не содержащем *n*-амилового спирта (рис. 4, кривые 1 и 2). Однако увеличение тока, указывающее на уменьшение торможения реакции, происходит не при потенциалах, близких к потенциалам десорбции, как в случае персульфата, но гораздо раньше, а именно при потенциале, при котором даже не достигнут еще максимум адсорбции.

Из приведенных на рис. 4 кривых видно, что пики на кривой емкости (кривая 3), соответствующие адсорбции и десорбции *n*-амилового спирта, лежат при потенциалах $-0,12$ и $-1,28$ в против нормального каломельного электрода, четко ограничивая область адсорбции. Область же торможения реакции в левой своей части практически совпадает с областью адсорбции, но при потенциале $\sim -0,45$ в ток начинает повышаться. При потенциале $-0,9$ в он достигает 90 процентов своей величины, получаемой в отсутствие *n*-амилового спирта. Надо отметить, что максимум адсорбции в рассматриваемом случае лежит при $-0,6$ в. Ток начинает возрастать очень быстро, как только при дальнейшей поляризации перейден потенциал наибольшей адсорбции.

Описанную только что картину торможения реакции интересно сопоставить с некоторыми наблюдениями над величинами дифференциальной емкости капельного ртутного электрода, определенными одним из нас — В. И. Мелик-Гайказяном — при помощи сконструированной им специальной установки [19].

При потенциалах, близких к точке нулевого заряда заполненной поверхности на емкостных кривых, снятых в растворах, насыщенных *n*-гексильовым спиртом, и в растворах, содержащих *n*-октиловый спирт в концентрации, превышающей $5 \cdot 10^{-4}$ М, обнаружено некоторое допол-

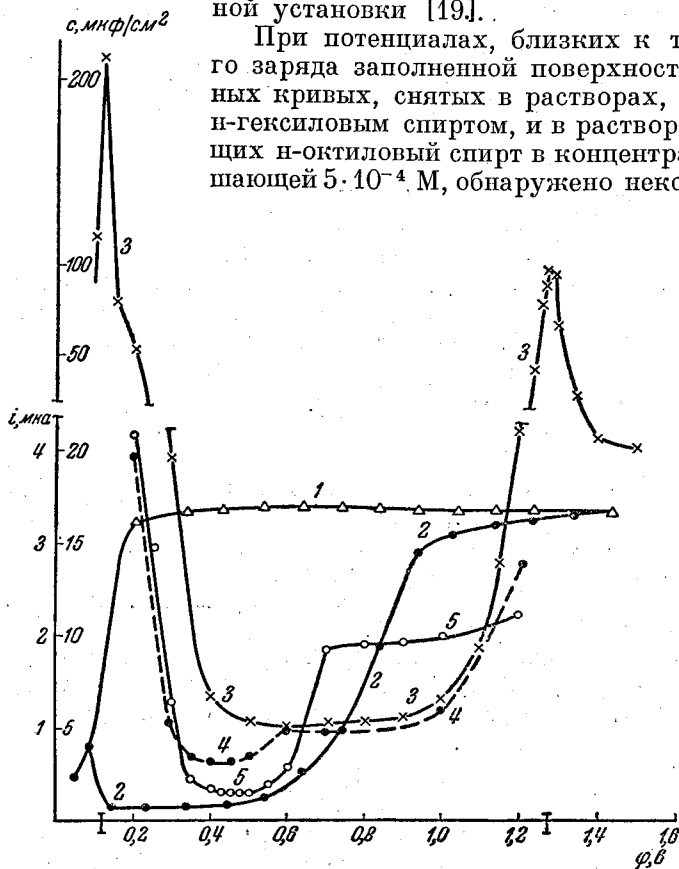


Рис. 4. Поляризационные кривые и кривые дифференциальной емкости, полученные с капельным ртутным электродом:

1 — поляризационная кривая в растворе 1 н. $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 1 \cdot 10^{-4}$ н. CuSO_4 ; 2 — поляризационная кривая того же раствора, но насыщенного *n*-амиловым спиртом; 3 — кривая дифференциальной емкости в растворе 1 н. KCl , насыщенного *n*-амиловым спиртом; 4 — кривая дифференциальной емкости в растворе 1 н. BaCl_2 , насыщенном *n*-гексильовым спиртом; 5 — кривая емкости в растворе 1 н. BaCl_2 насыщенном *n*-октиловым спиртом

нительное понижение значений емкости по сравнению со значениями, соответствующими монослою (см. рис. 4, кривые 4 и 5). Измерения, проведенные в разбавленных растворах электролитов, насыщенных *n*-октиловым спиртом в присутствии и отсутствии поливалентных катионов, показали, что появление этого минимума в значениях емкости (1,5—2 мкф/см² вместо 5) вызвано образованием полимолекулярных слоев.

Измерения емкости, проведенные в нормальных растворах HCl , LiCl , MgCl_2 , CaCl_2 , BaCl_2 и AlCl_3 показали, что ионы водорода и лития проникают в полислои лучше других ионов.

Из рис. 4 видно, что область потенциалов малой емкости в известной мере совпадает с областью потенциалов торможения реакции восстановления ионов меди в присутствии *n*-амилового спирта.

Природа постороннего электролита играет очень большую роль в процессе торможения реакции. Описанные выше явления торможения реакции восстановления ионов меди наблюдаются в присутствии SO_4^{2-} , NO_3^- , ClO_4^- в качестве постороннего электролита. Торможение заметно уменьшается при увеличении концентрации ионов нитрата и полностью прекращается в 5 н. растворе.

В присутствии Cl^- и Br^- в качестве постороннего электролита торможение реакции *n*-амиловым спиртом практически не происходит, например в присутствии 0,01 н. KCl. Если же, кроме ионов хлора, в растворе присутствуют ионы SO_4^{2-} , то действие ионов хлора, устраняющее торможение, значительно ослабевает. В растворах, в которых общая концентрация ионов равна однонормальной, концентрацию ионов хлора необходимо довести до 0,3 н., чтобы торможение молекулами *n*-амилового спирта практически полностью прекратилось (то, что достигалось в 0,01 н. растворе KCl в отсутствии ионов SO_4^{2-}).

То же самое наблюдается в присутствии ионов брома, только все эффекты происходят при значительно меньших концентрациях Br^- ; например, прекращение торможения реакции в присутствии ионов сульфата, при общей концентрации 1 н., наблюдается при концентрации ионов Br^- 0,05 н.

Объяснение резкого уменьшения торможения реакции разряда ионов меди при потенциалах, близких к потенциалу максимальной адсорбции, можно искать в двух направлениях.

1. Предположив, что при некотором потенциале происходит изменение строения адсорбированной на поверхности электрода пленки органического вещества. Пленка, построенная иным образом, становится более проницаемой для ионов меди.

В защиту этой точки зрения как будто бы можно привести результаты измерений емкости, проделанные с *n*-гексильовым и *n*-октиловым спиртами. Измерения показали, что происходит образование полислоев в области потенциалов, довольно хорошо совпадающей с областью торможения реакции. Однако измерения, проделанные непосредственно с *n*-амиловым спиртом, не дали определенного указания на существование полислоев, более трудно проницаемых для ионов и в этом случае, даже при концентрациях, близких к насыщению.

2. На основании сказанного, кажется более вероятным, что в присутствии адсорбированного слоя амилового спирта разряд ионов Cu^{++} происходит с большим перенапряжением. Количество адсорбированного спирта, равновесное с находящимся в растворе, изменяется с потенциалом, проходя через максимум при $-0,6$ в. При увеличении поляризации происходит снижение энергии активации реакции; одновременно с ростом отрицательного потенциала увеличивается количество адсорбированного вещества. В некоторой области потенциалов вызванное последней причиной замедление реакции перекрывает эффект снижения энергии активации и сила тока падает. Однако при потенциале $\sim -0,5$ в возрастание адсорбированного количества с увеличением поляризации сильно замедляется, и ток вследствие продолжающегося снижения энергии активации начинает увеличиваться. При потенциалах, отрицательнее $-0,6$ в, начинается уменьшение адсорбируемого количества вещества с потенциалом. Одно это обстоятельство должно при данной энергии активации облег-

чить разряд и повести к увеличению тока. На самом деле с ростом поляризации падает и энергия активации и эти два фактора — уменьшение количества адсорбированного вещества и уменьшение энергии активации — приводят к быстрому возрастанию тока в довольно узкой области потенциалов.

С этой точки зрения, вероятно, возможно будет истолковать и антагонистическое действие таких ионов, как хлор и SO_4^{2-} .

Мы надеемся, что дальнейшее исследование в этой области, наряду с исследованиями других авторов, позволит полностью разобраться в явлениях торможения электрохимических реакций пленкой адсорбированного органического вещества.

ЛИТЕРАТУРА

1. D. Ilkovič. Collection Czechoslov. Chem. Commun., 6, 498 (1934).
2. В. Г. Левич. ЖФХ, 22, 721 (1948).
3. А. Н. Фрумкин и В. Г. Левич. ЖФХ, 19, 576 (1945); 21, 953 (1947); 21, 1183 (1947).
4. Т. А. Крюкова. ЖФХ, 20, 1179 (1946); 23, 819 (1949); 24, 437 (1950).
5. М. К. Баранаев. ЖФХ, 9, 69 (1937).
6. Н. И. Глазов. ЖФХ, 11, 484 (1938).
7. С. И. Скляренко и М. К. Баранаев. ЖФХ, 12, 271 (1938); 18, 447 (1944).
8. П. А. Ребиндер и Е. К. Венстрем. Koll. Zt., 53, 145 (1930).
9. А. С. Хейнман. ЖФХ, 14, 118 (1940).
10. С. И. Скляренко, М. К. Баранаев и А. И. Межуева. ЖФХ, 14, 839 (1940).
11. Rideal. J. Phys. Chem., 29, 1585 (1925).
12. J. Langmuir a. D. Langmuir. J. Phys. Chem., 31, 1719 (1927).
13. R. P. Bell. J. Phys. Chem., 33, 99 (1929).
14. С. Л. Пупко и М. А. Проскурнин. ЖФХ, 4, 623 (1933).
15. J. Sebba a. H. V. A. Briscoe. J. Chem. Soc., 106 (1940).
16. J. M. Kolthoff a. C. Barnum. J. Am. Chem. Soc., 63, 520 (1941).
17. М. А. Лошкарев. ЖФХ, 22, 815 (1948); ДАН СССР, 62, 97 (1948); ЖФХ 23, 209 (1949); ДАН СССР, 72, № 4, 729 (1950).
18. Т. А. Крюкова. ДАН СССР 65, 517 (1949).
19. В. И. Мелик-Гайказян и П. И. Долин. ДАН СССР, 66, 409 (1949).

Институт физической химии
АН СССР
Москва