

ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ ВОДОРОДА НА СВИНЦЕ В ПРИСУТСТВИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Л. Ванюкова и Б. Кабанов

Влияние поверхностно-активных ионов на перенапряжение водорода на ртути было недавно количественно исследовано [1] в той же лаборатории, из которой вышла настоящая работа. В качестве поверхностно-активного катиона был взят четырехзамещенный аммоний. Влияние ионов на перенапряжение было объяснено на основе теории А. Фрумкина, связывающей величину перенапряжения со структурой двойного электрического слоя.

Влияние молекулярных органических соединений на перенапряжение до сих пор систематически и количественно почти не изучалось и не могло получить удовлетворительного объяснения, хотя наблюдения качественного и полуколичественного характера уже давно указывали на значительное и разнообразное влияние органических веществ на перенапряжение [2]. Так, Глестон нашел, что перенапряжение на свинце понижается при прибавлении к воде хорошо растворимых органических веществ — метилового и этилового спирта и уксусной кислоты, тогда как масляная кислота, бугиловый и амиловый спирты повышают перенапряжение, особенно в малых концентрациях. Лесли и Батлер нашли, что пиридин повышает перенапряжение на платине, но не влияет на перенапряжение на свинце. Отдельные измерения с поверхностно-активными веществами в последнее время были произведены школой Гейровского полярографическим методом на ртутном электроде [3]. Так, например, Герасименко и Шлендик исследовали влияние хинина, а Пеш — влияние кодеина и морфина. Было найдено, что эти вещества увеличивают перенапряжение водорода. Однако, как известно [4], полярографический метод не вполне пригоден для количественных измерений перенапряжения водорода, в виду осложнений, возникающих из-за непрерывного изменения величины электрода и др. Кроме того, некоторые из этих веществ неустойчивы против катодного восстановления; в этих случаях осталось невыясненным, сами ли эти вещества влияют на перенапряжение или какие-либо из продуктов их восстановления.

К вопросу о влиянии органических веществ на перенапряжение тесно примыкает тоже мало изученный вопрос о влиянии природы растворителя. Точные измерения Левиной и Зильберфарб [5] показали, что в растворе хлористого водорода в этиловом спирте перенапряжение водорода на ртути почти на 0,2 V ниже, чем в соответствующем водном растворе.

Вопрос о влиянии природы растворителя на перенапряжение до сих пор еще не получил теоретического разрешения.

Мы задались целью произвести систематическое изучение влияния индивидуальных органических поверхностно-активных веществ¹ различных классов на перенапряжение водорода. Исследовались преимуще-

¹ Здесь разумеются вещества, сильно адсорбирующиеся на границе металл-водный раствор.

ственно мало растворимые вещества. Измерения производились на свинцовых электродах, покрытых свинцовой губкой.

Методика

Перенапряжение измерялось в атмосфере водорода в приборе, описанном в предыдущей статье [6]. Ток к свинцовому электроду подводился через впаянную в стекло платиновую проволоку, к которой припаивалась ножка электрода. Спай с платиной находился в 5—6 см от поверхности раствора. Электроды приготавливались продолжительной попеременной анодной и катодной поляризацией пластинок из дважды электролитически рафинированного свинца. Измерения емкости двойного слоя [7] показали, что такие электроды имели истинную поверхность, увеличенную в десятки раз против видимой. Соответственно этому перенапряжение, при расчете плотности тока на единицу видимой поверхности, оказывалось пониженным, примерно на 0,2 V против перенапряжения на гладком свинце той же степени чистоты. Большая величина истинной поверхности таких электродов облегчала проведение измерений, так как влияние случайных загрязнений раствора и деполяризации тем меньше, чем больше истинная поверхность электрода относительно объема раствора.

Измерения производились в 2 N и 8 N растворах серной кислоты. Растворы перед опытами подвергались многочасовой катодной поляризации с дополнительным свинцовым катодом для освобождения от следов кислорода и металлов, загрязняющих раствор. Исследованные органические вещества были фирмы Кальбаум. Хлориды переводились в сульфаты действием сернокислого серебра с последующим удалением избытка соли серебра электролизом.

Измерения производились при комнатной температуре. Для каждого опыта с новым органическим соединением изготовлялся новый электрод. Перед измерением перенапряжения в присутствии какого-либо органического соединения производилось измерение на том же электроде в чистом растворе кислоты.

Плотность тока изменялась в большинстве опытов от 10^{-5} до 10^{-2} А/см² видимой поверхности.

Результаты эксперимента

Было исследовано перенапряжение водорода на свинце в растворах серной кислоты, в присутствии органических соединений следующих классов: предельных кислот, спиртов и эфиров, ароматических сульфокислот, α -аминокислот, сернокислых солей четырехзамещенных аммониев, производных анилина, пиридина, этилендиамина и др. Из этих классов выбирались преимущественно соединения, которые, согласно электрокапиллярным данным (Гуи [8] и др.), хорошо адсорбируются на границе металл-раствор при небольшой концентрации в растворе.

Таблица 1

Повышение перенапряжения $\Delta\eta$ при плотности тока $3 \cdot 10^{-4}$ А/см² в 8 N H₂SO₄ при прибавлении четырехзамещенных аммониев

Радикал	Концентрация (M)	$\Delta\eta$
Проил . .	0,01	0,15
Бутил . . .	0,001	0,26
Изоамил . .	0,002	0,46

Таблица 2

Повышение перенапряжения при плотности тока $3 \cdot 10^{-4}$ А/см² в 2 N H₂SO₄ в зависимости от концентрации тетрабутиламмония

Концентрация соли	$\Delta\eta$
0,025	0,48
0,001	0,41
0,0001	0,07

Кривые зависимости перенапряжения от логарифма плотности тока, полученные в присутствии органических веществ, идут по большей части параллельно кривым, полученным в чистом растворе серной кислоты, т. е. имеют наклон 0,10—0,13 V. Лишь в некоторых случаях при малых плотностях тока первые имеют увеличенный наклон.

вает незначительное влияние на перенапряжение. Также и лейцин в концентрации, отличной от насыщения, не оказал влияния на перенапряжение. Насыщенный раствор капроновой кислоты и фенил-гликоколя дает заметное увеличение перенапряжения.

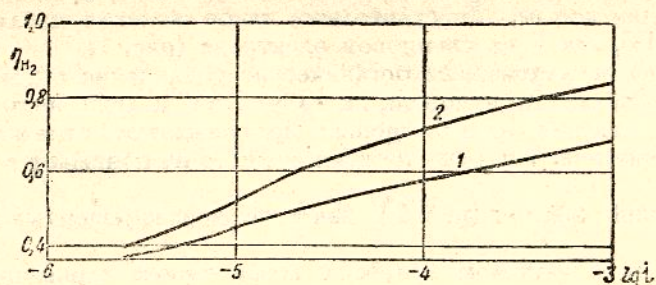


Рис. 1. Перенапряжение водорода на свинце: 1 — в $8N H_2SO_4$; 2 — в $8N H_2SO_4 + 0,01M$ сернокислый тетрапропиламмоний

На рис. 1 и 2 приведены примеры кривых перенапряжения водорода на свинцовых электродах, покрытых свинцовой губкой, в чистых растворах серной кислоты и в присутствии поверхностно-активных веществ.

Таблица 5

Сульфокислоты в $2N H_2SO_4$

Соединения	Концентрация	$\Delta \eta$
Этил-толуол-сульфокислота	Насыщ.	0,25
Амино-нафталин-сульфокислота (нафтионовая) ¹	"	0,06

Обсуждение результатов

В интервале применявшихся плотностей тока перенапряжение в присутствии поверхностно активных веществ изменялось примерно от $-0,4$ до $-1,2V$. Кабанов и Иофа [9] показали, что в этой области лежит потенциал, при котором заряд поверхности свинца равен нулю. В $8N H_2SO_4$ значение потенциала нулевого заряда равно приблизительно $-0,65V$, в $2N$ кислоте $-0,6V$ против водородного электрода в том же растворе. Как известно из электрокапиллярных измерений на ртути, в области несколько отрицательнее нулевого заряда наблюдается максимальная адсорбция на металле таких поверхностно-активных веществ, как спирты, четырехзамещенные аммонии и др. В области максимальной адсорбции должно быть и максимальное действие на перенапряжение. Адсорбция на ртути распространяется на область потенциалов примерно в $1,3V$. Надо полагать, что и на свинце адсорбция протекает аналогично. В таком случае следовало ожидать, что молекулярные соединения (например спирты) будут влиять на перенапряжение водорода на свинце в области потенциалов, примерно, от $-0,2$ до $-1,5V$ против водородного электрода, т. е. во всей той области потенциалов, в которой практически возможны измерения перенапряжения.

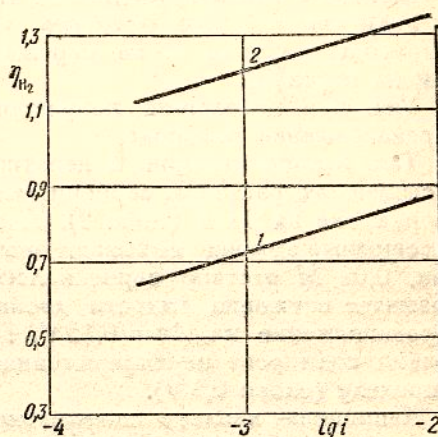


Рис. 2. Перенапряжение в $2N H_2SO_4$; 2 — в $2N H_2SO_4 + 0,025M$ сернокислый тетрабутиламмоний

¹ Константа диссоциации $= 2 \cdot 10^{-3}$

Соединения, содержащие поверхностно-активный катион, дают на ртути почти неизменную адсорбцию в значительной области потенциалов, отрицательнее потенциала нулевого заряда. Следовательно, надо ожидать, что и влияние их на перенапряжение в широких пределах потенциалов окажется одинаковым. Действительно, такое явление наблюдалось как на ртутном [3], так и на свинцовом электроде (рис. 1).

Почти все исследованные органические соединения вызывают увеличение перенапряжения водорода на 0,05—0,5 V и лишь немногие (в концентрациях, далеких от насыщения) не оказывают заметного влияния на перенапряжение. Ни одно из этих веществ не понижает перенапряжение.

Наибольший эффект до 0,5 V дают четырехзамещенные аммониевые соли.

В согласии с правилом Траубе, с возрастанием длины цепи влияние тетраасолей на перенапряжение увеличивается. Как было показано в цитированной работе [3], влияние тетраасоли на перенапряжение объясняется специфической адсорбцией органического катиона, в результате которой, согласно электрокапиллярным данным и теории Штерна, скачок потенциала в диффузной части двойного электрического слоя ψ меняет свой знак с отрицательного на положительный и получает большую величину.

Величина перенапряжения по теории А. Н. Фрумкина [10], зависит от величины ψ . Надо отметить, что при одной и той же концентрации тетраасоли, влияние ее на перенапряжение на свинце в 4 раза больше, чем на ртути [3].

Уже при небольшой концентрации тетраасоли сильно увеличивают перенапряжение водорода.

Так, в концентрации, в десятки раз отличающейся от концентрации насыщенного раствора, сернокислый тетрабутиламмоний повышает перенапряжение на 0,4 V (табл. 2). Уже при небольшой адсорбции, четырехзамещенные аммонии вызывают значительное увеличение перенапряжения. Так, 0,02 M раствор сернокислого тетрапропиламмония в 8 N H_2SO_4 вызывает снижение емкости двойного слоя лишь на 20%, а повышает перенапряжение на $\Delta\eta = 0,15$ V. При дальнейшем увеличении концентрации соли рост перенапряжения замедляется и $\Delta\eta$, видимо, стремится к пределу (около 0,5 V).

Капроновая кислота значительно повышает $\Delta\eta$ только в концентрации, близкой к насыщению. При разбавлении действие этого вещества быстро снижается. Это можно поставить в связь с его молекулярной природой в отличие от ионной природы тетраасолей. Адсорбированная молекула не создает вокруг себя электрического поля, препятствующего адсорбции H^+ , как это делает катион, а экранирует практически только ту часть поверхности, которую сама занимает. Влияние поверхностно-активных молекулярных органических веществ на перенапряжение так же, как влияние их на емкость двойного слоя, можно объяснить увеличением толщины двойного слоя и связанным с этим увеличением энергии активации разряда иона водорода [11]. Это касается, конечно, только той части поверхности, которая действительно покрыта адсорбционным слоем.

Помимо этого на перенапряжение водорода некоторое влияние может быть оказывает изменение ψ потенциала при адсорбции дипольных молекул. Этот эффект, вероятно, в некоторых случаях имеет знак, противоположный первому эффекту.

Москва
Физико-химический институт
им. Карпова
Лаборатория поверхностных
явлений

Поступило в редакцию
13 июля 1940 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. З. Иофа, Б. Кабанов, Е. Кучинский и Ф. Чистяков, Журнал физич. химии, **13**, 341, 1939.
2. Glasston, Trans. Farad. Soc., **21**, 36, 1925; Onoda, Z. anorg. Chem., **165**, 93, 1927; Leslie a. Butler, Trans. Farad. Soc., **32**, 989, 1936; Carrara, Z. Phys. Chem., **69**, 75, 1939.
3. Herasymenko a. Slendyk, Coll. Cz. Chem. Comm., **6**, 204, 1934; Pech, там же, **6**, 190, 1934; Brdicka, Coll. Trav. chim. Tchéc., **8**, 366, 1936.
4. З. Иофа и А. Колычев, Журнал физич. химии, **14**, 58, 1940.
5. С. Левина и М. Зильберфарб, Acta Physicochimica URSS, **4**, 275, 1936.
6. Кабанов, Филиппов, Ванюкова, Иофа и Прокофьева, Журнал физич. химии, **13**, 341, 1939.
7. Кабанов и Юдкевич, Журнал физич. химии, **13**, 814, 1939.
8. Gouy, Ann. chim. phys. (7), **29**, 145, 1903.
9. Кабанов и Иофа, Acta Physicochimica URSS, **10**, 617, 1939.
10. A. Frumkin, Z. Phys. Chem., **164**, 121, 1933; Acta Physicochimica URSS, **7**, 475, 1937.
11. Horviti u. Polanyi, Acta Physicochimica URSS, **2**, 505, 1935.