ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ КАМФАРЫ НА ЭЛЕКТРОКАПИЛЛЯРНЫЕ КРИВЫЕ НА РТУТИ И НА ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ НА КАДМИЕВОМ АМАЛЬГАМНОМ КАПЕЛЬНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

*А. Г. Стромберг и Л. С. Загайнова**

По вопросу о механизме влияния добавок органических веществ на электродные процессы в опубликованных за последние годы работах нет единого мнения. В настоящее время большинство исследователей сходится на том, что влияние органических веществ на электродные процессы во многих изученных случаях связано с их адсорбцией на границе поверхность электрода — раствор электролита. На наличие адсорбции особенно убедительно указывают результаты опытов по влиянию этих органических веществ в тех же самых растворах на электрокапиллярные кривые и на емкость двойного электрического слоя.

Но влияние этой пленки адсорбированного органического вещества на электродный процесс может быть связано с разными причинами [1]. Во-первых, с замедленным проникновением ионов сквозь адсорбционную пленку поверхностно-активного вещества к поверхности электрода [2]. Во-вторых, с замедленным процессом разряда-ионизации. Механизм влияния поверхностно-активных веществ на скорость процесса разряда-ионизации также трактуется по-разному. В случае поверхностно-активных веществ ионного типа опытные данные, по крайней мере, качественно получают удовлетворительное объяснение в предположении влияния перестройки двойного электрического слоя на величину ψ_1-потенциала [3,4]. В некоторых случаях удается получить даже полуколичественные результаты. Так, например, опыт [3,5] дает, что при увеличении концентрации ионов тетрабутиламмония в растворе между изменением перенапряжения водорода на ртути и изменении ψ_1-потенциала, определяемом из электрокапиллярных измерений, имеется прямая пропорциональность. При этом коэффициент пропорциональности равен 0,60 [3] или 0,75 [5] вместо 1,00 согласно теории замедленного разряда ионизации (при $\alpha=\beta=0{,}5$). Действие поверхностно-активных молекул обычно объясняют тем, что при их внедрении в двойной слой увеличивается расстояние между обкладками двойного слоя и уменьшается напряженность электрического поля, что затрудняет процесс разряда-ионизации [5,6].

Целью данной работы является попытка показать, что и для органических веществ молекулярного типа (камфары) их действие на электродный процесс связано, наряду с другими факторами, также и с изменением ψ_1-потенциала, как и для веществ ионного типа. Изучение электродных процессов проводилось в данной работе на амальгамном капельном электроде, так как на этом электроде можно одновременно изучать анодный и катодный процессы [7]. Кроме того, опытные данные по электродным процессам на амальгамном капельном электроде допускают достаточно ясную и однозначную теоретическую трактовку [8—10].

В предыдущих статьях [11—13] нами показано, что влияние камфары на электродные процессы на амальгамном капельном электроде может быть полуколичественно объяснено на основе теории замедленного разряда-иони-

* В экспериментальной части работы принимала участие Г. Л. Лепаловская.

зации, несмотря на ряд упрощающих предположений. Здесь существенно отметить, что одно из упрощающих предположений заключалось в том, что поверхностная плотность камфары, а следовательно, и ψ_1-потенциал остаются постоянными при разных потенциалах в том интервале потенциала, где происходит ее адсорбция. В данной работе мы отказываемся от этого упрощающего предположения. Поверхностную плотность камфары при разных потенциалах и различных концентрациях камфары в растворе мы определяли из электрокапиллярных измерений.

АППАРАТУРА И МЕТОДЫ РАБОТЫ

Электролитическая ячейка для поляризационных измерений состоит из двух электролизеров *. В верхнем электролизере на ртутном капельном электроде непрерывно готовится амальгама кадмия нужной концентрации [(2—3)·10^{-3} *г-атом/л*]и накапливается на дне этого электролизера. Эта амальгама через капилляр,впаянный в дно верхнего электролизера (амальгамный капельный электрод), вытекает каплями в нижний электролизер, где находится испытуемый раствор. При помощи одного насыщенного каломельного электрода амальгамный капельный электрод поляризуется от внешнего источника тока. При помощи другого насыщенного каломельного электрода измеряется потенциал электрода. Для измерения электродного потенциала служил потенциометр типа Рапса. Сила тока измерялась при помощи зеркального гальванометра типа М-21/2 с максимальной чувствительностью около 10^{-9} А */мм/м*. Шкала гальванометра при разных шунтах градуировалась в микроамперах по магазину сопротивлений.

Опыты проводились в растворе состава: $5\cdot10^{-3}$ *M* $CdSO_4$; 1,0 *M* NH_4OH; 1,0 *M* Na_2SO_3; *x* (в долях насыщения) камфары и 0,01 % желатины, при температуре 19—20° С.

Выбор камфары в качестве поверхностно-активного вещества связан с тем, что это органическое вещество на основании литературных данных [2] и наших предыдущих исследований [11—13] оказывает сильное влияние на электродные процессы. Кроме того, камфара восстанавливается на ртутном электроде при очень отрицательных потенциалах (потенциал полуволны — 2,75 V) (насыщенный 1,6 каломельный электрод), так что в изученном нами интервале потенциалов (от 0 до —16 V) камфара не принимает участия в электродном процессе. Сульфит натрия выбран в качестве индифферентного электролита, так как он поглощает растворенный кислород воздуха, мешающий поляризационным измерениям. Желатина устраняет тангенциальные движения ртути и подавляет полярографические максимумы, искажающие полярографические волны**.

Электрокапиллярные кривые снимались на ртути при помощи обычного капиллярного электрометра [14] в растворах состава: 1,0 *M* NH_4OH; 1,0 *M* Na_2SO_3 (в долях насыщения) камфары и 0,01% желатины при 19—20° С.

Все реактивы и материалы тщательно очищались: соли перекристаллизовывались, аммиак перегонялся, камфара перегонялась с паром, ртуть перегонялась в вакууме. Раствор сернокислого кадмия готовился из точной навески металлического кадмия. Все растворы готовились на бидестиллате. Растворы с различной концентрацией камфары (в долях насыщения) готовились путем смешения в разных пропорциях раствора без камфары и раствора, насыщенного камфарой ***.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

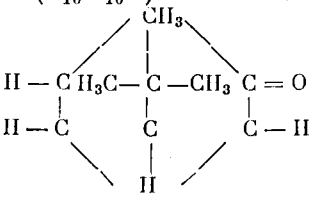
На рис. 1 представлены электрокапиллярные кривые при шести различных концентрациях камфары: 0,0; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25; 0,50 и 1,00 (в долях насыщения). Из рисунка видно, что с увеличением концентрации камфары от 0,0 до 1,0 (в долях насыщения) максимумы электрокапиллярных кривых (обозначены на рисунке вертикальными стрелками) сдвигаются в положительную сторону от значения — 0,48 до—0,26 V (насыщенного каломельного электрода). Это соответствует изменению адсорбционного ψ_1-потенциала камфары от 0,00 до +0,22 V.

* Конструкция этого электролизера будет подробно описана в другом месте.

** В предыдущих статьях [11—13], а также в предварительных опытах мы установили, что 0,01 % желатины (без камфары) не влияет на обратимость процесса разряда кадмия и на электрокапиллярные кривые. В присутствии 0,01 % желатины влияние камфары на электродные процессы слабее, чем при отсутствии желатины. Но так как во всех опытах по поляризационным и электрокапиллярным измерениям в растворе всегда присутствовало 0,01 % желатины, то мы полагаем, что это влияние желатины можно рассматривить как некоторый постоянный фактор. При этом мы считаем как некоторое упрощение что адсорбция желатины на ртути (или амальгаме) остается постоянной при данном потенциале и разных концентрациях камфары в растворе.

*** Насыщенный раствор камфары в воде при 25° содержит $5{,}6\cdot10^{-3}$ *моль/л* [12].

Положительное значение ψ_1-потенциала легко объяснить, если учесть, что в молекуле камфары ($C_{10}H_{16}O$):



имеется полярная карбонильная группа $>C=O$ с дипольным моментом 2,95 [15], причем избыточный отрицательный заряд сдвинут в сторону кислорода. Поверхность ртути обладает гидрофобными свойствами. Поэтому молекула камфары на границе раздела ртуть — раствор ориентирована полярной частью, т. е. карбонильной группой, в сторону раствора, а углеводородной частью молекулы* в сторону ртути [17]. Таким образом отрицательный заряд диполя $>C=O$ расположен дальше от поверхности ртути, чем положительный заряд, и, следовательно, адсорбционный ψ_1-потенциал камфары имеет положительное значение.

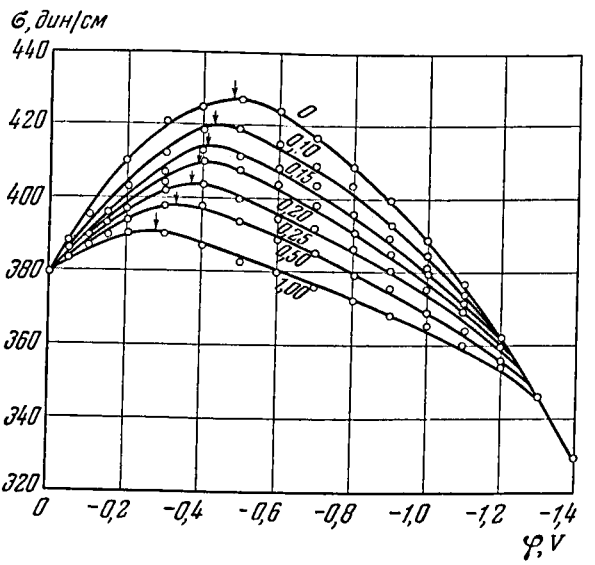


Рис. 1. Электрокапиллярные кривые на ртути в растворе состава: 1*M* Na_2SO_3; 1*M* NH_4OH; 0,01% желатины, x — камфары. Концентрация камфары в долях насыщения (при 20° С) указана около соответствующих кривых. Стрелками указаны максимумы электрокапиллярных кривых

По этим электрокапиллярным кривым и при помощи формулы Гиббса: $\Gamma=-(c/RT)(\partial\sigma/\partial c)_\varphi$, вычислены графическим методом поверхностные плотности камфары (Γ, *моль/см*^{2}) и построены графики в координатах Γ и c при 11 значениях потенциала φ, а затем графики в координатах Γ и φ при семи концентрациях камфары (C=0,05; 0,10; 0,20; 0,40; 0,60; 0,80; 1,00 доли насыщения; σ *дин/см* — поверхностное натяжение; T=293°K; R — универсальная газовая постоянная). На рис. 2 изображены полученные таким путем усредненные значения поверхностной плотности камфары Γ на границе ртуть — раствор электролита как функция потенциала электрода. Точность таких графических расчетов можно оценить $\pm$ 10 отн. % [18], т. е. $\pm 0{,}50\cdot10^{-10}$ *моль/см*^{2}.

Из рис. 2 видно, что максимум этих кривых при всех концентрациях камфары расположен при потенциале нулевого заряда ртути в этом растворе без камфары. При отклонении потенциала в обе стороны от этого

* Следует отметить, что атомы углерода в молекуле камфары расположены не в одной плоскости, как это изображается формальной структурной формулой, а в пространстве [16] так, что углеводородная часть молекулы камфары имеет форму не пластинки, а, скорее, форму, близкую к сфере или кубу. Дело в том, что два атома углерода, к которым присоединен мостик (см. структурную формулу камфары), не находится в одной плоскости с четырьмя другими атомами углерода в шестичленном кольце, а мостик с двумя метильными группами вынесен еще дальше в сторону.

значения поверхностная плотность камфары уменьшается и падает до нуля при достижении потенциалов десорбции около 0,0 —1,4V (насыщенный каломельный электрод). Прямыми крестиками на этих кривых (пунктирная кривая AB на рис. 2) отмечены значения максимумов электрокапиллярных кривых (ψ_1-потенциалы) при соответствующих концентрациях камфары в растворе.

На рис. 3 представлена зависимость адсорбционного ψ_1-потенциала* камфары от поверхностной плотности камфары в обычных (кривая *1*) и логарифмических координатах (кривая *2*), построенная по данным рис. 2. Как видно из рис. 3, в логарифмических координатах эта зависимость изображается прямой линией с угловым коэффициентом около двух. Следовательно, эта зависимость в аналитической форме может быть записана уравнением:

$$\psi_1 = B\Gamma^2, \qquad (1)$$

где $B=7\cdot10^{-17}$ (если ψ_1 выражено в вольтах и Γ — в *моль/см*^{2}).

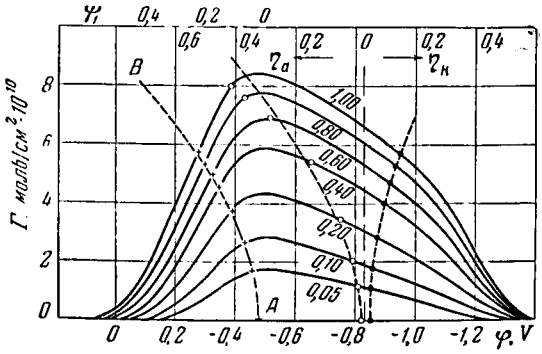


Рис. 2. Зависимость поверхностной плотности камфары от потенциала ртутного электрода при разных концентрациях камфары в растворе. Концентрация камфары в долях насыщения (при 20° С) указана около соответствующих кривых. Прямые крестики — потенциалы нулевого заряда ртути. Белые и черные кружки — анодные и катодные потенциалы полуволн кадмия

В связи со сказанным ранее об ориентации молекул камфары на границе ртуть — раствор можно было бы думать, что между величинами ψ_1 и Γ должна иметься прямая пропорциональность. Отсутствие такой пропорциональности, однако, легко объяснить, если учесть, что при небольшой степени заполнения поверхности ртути молекулы камфары могут «лежать» на поверхности ртути, как схематически изображено на рис. 4,*а*. С увеличением степени заполнения молекулы «приподнимаются» (рис. 4,*б*) и, наконец, при заполнении поверхности располагаются почти нормально к границе раздела (рис. 4,*в*). Эти соображения подкрепляются опытными данными М. А. Геровича [19], который установил, что молекулы ароматических соединений на границе ртуть — раствор располагаются более плоско, чем на границе раствор — воздух. Легко видеть, что при сделанном выше предположении ψ_1-потенциал при малых степенях заполнения границы ртуть — раствор молекулами камфары будет возрастать медленно с увеличением поверхностной плотности камфары, а при больших степенях заполнения — быстрее, в соответствии с опытными данными (рис. 3).

Предположим, что расположение молекул камфары на границе ртуть — раствор зависит только от степени заполнения поверхности ртути молекулами камфары (рис. 4) и не зависит от наличия или отсутствия на границе раздела ионного (обменного) двойного электрического слоя. Из этого предположения следует, что адсорбционный ψ_1-потенциал зависит от поверхностной плотности камфары (Γ) согласно графику на рис. 3 [или согласно формуле (1)] при любых потенциалах ртутного(или амальгамного) электрода. Следовательно, можно вычислять по графикам на рис. 2 и 3 адсорбционный ψ_1-потенциал при любых потенциалах ртутного (или амальгамного) электрода и при любых концентрациях камфары в растворе и, таким образом, проверить уравнения теории замедленного разряда-иони-

* Адсорбционные ψ_1-потенциалы определяются из рис. 2, как сдвиг максимума электрокапиллярной кривой при данной концентрации камфары в растворе по сравнению с максимумом электрокапиллярной кривой при отсутствии камфары в растворе.

зации для амальгамного капельного электрода для случая влияния поверхностно-активных веществ на электродные процессы.

Одним из нас показано [9], что уравнение теории замедленного разряда ионизации на амальгамном капельном электроде с учетом ψ_1-потенциала имеет вид:

$$\frac{i}{i_0} e^{-\frac{\beta}{b'}(\psi_{1p}-\psi_1)} = \frac{I_к - i}{I_к} e^{\frac{\alpha}{b'}\eta} - \frac{I_а + i}{I_а} e^{-\frac{\beta}{b'}\eta}, \qquad (2)$$

где i — сила тока при поляризации η (в этом уравнении i и η считаются положительными при катодной поляризации и отрицательными при анодной поляризации); $I_а$ и $I_к$ — анодный и катодный предельные токи; α и β — коэффициенты разряда и ионизации ($\alpha+\beta=1$); $b'=RT/zF$; z — число электронов, участвующих в электродном процессе на один ион; ψ_1 и $\psi_{1,p}$ — это ψ_1-потенциалы *, при данном и при равновесном потенциалах; i_0 — ток обмена, т. е. количество элек-

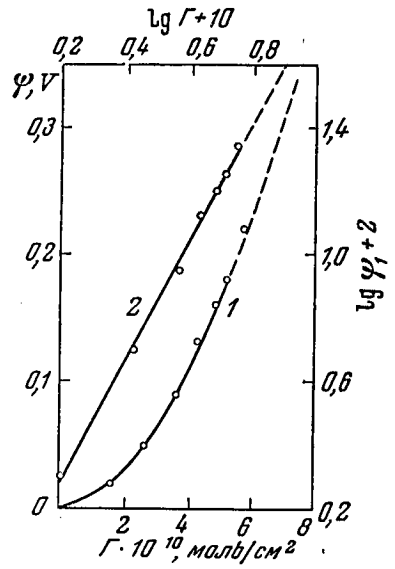


Рис. 3

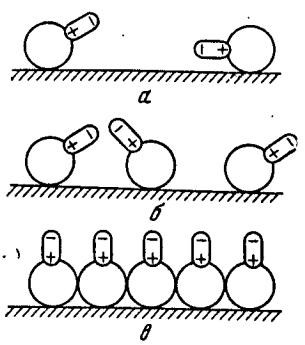


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость адсорбционного ψ_1-потенциала от поверхностей плотности камфары на границе ртуть—раствор. *1* — в координатах $\psi_1 - \Gamma\cdot10^{10}$ (*моль/см²*); *2* — в координатах $(\lg\psi_1+2)-(\lg\Gamma+10)$

Рис. 4. Схематическое изображение молекул камфары в адсорбционном слое на границе ртуть — раствор при разных степенях заполнения поверхности

трического, участвующее в единицу времени в электродной реакции при равновесном потенциале.

При достаточно большой поляризации ** можно без большой ошибки (например, меньше 1%) пренебречь скоростью обратного процесса, и тогда для катодной и анодной поляризаций получаем уравнения:

$$\eta'_к = \eta_к + \frac{\beta}{\alpha}(\psi_{1,p} - \psi_{1,к}) = \frac{b}{\alpha}\lg\frac{I_к}{i_0} + \frac{b}{\alpha}\lg\frac{i}{I_к - i} \qquad (3)$$

и

$$\eta'_а = \eta_а - (\psi_{1,а} - \psi_{1,p}) = \frac{b}{\beta}\lg\frac{I_а}{i_0} + \frac{b}{\beta}\lg\frac{i}{I_а - i}, \qquad (4)$$

* ψ_1-потенциал — это, в общем случае, потенциал на расстоянии ионного радиуса от поверхности электрода [14]. В рассматриваемом нами случае можно считать, что это — только адсорбционный ψ_1-потенциал, так как диффузный ψ_1-потенциал должен быть очень мал из-за большой концентрации (около $2M$) электролита в растворе.

** Оценка численного значения минимального значения этой поляризации рассматривается нами ниже в этой статье.

где $\eta'_к$ и $\eta'_а$ можно назвать эффективными катодной и анодной поляризациями; это — такие поляризации, которые наблюдались бы при условии постоянства ψ_1-потенциала ($\psi_1 = \psi_{1,р}$) или при его отсутствии ($\psi_1 = 0$).

Из уравнений (3) и (4) получаем связь между ψ_1-потенциалом и катодным или анодным потенциалами полуволн ($\eta_{1/2,к}$ и $\eta_{1/2\,а}$) и разницей анодного и катодного потенциалов полуволн ($\Delta\varphi_{1/2\,ак}$):

$$\eta_{1/2\,к} = \frac{b}{\alpha}\lg\frac{I_к}{i_0^*} + \frac{\beta}{\alpha}\psi_{1,\,1/2\,к} = \text{const}_к + \frac{\beta}{\alpha}\psi_{1,\,1/2\,к}, \tag{5}$$

$$\eta_{1/2\,а} = \frac{b}{\beta}\lg\frac{I_а}{i_0^*} + \psi_{1/2\,а} = \text{const}_а + \psi_{1,\,1/2\,а} \tag{6}$$

и

$$\Delta\varphi_{1/2\,ак} = \eta_{1/2\,к} + \eta_{1/2\,а} = \text{const}_{ак} + \frac{1}{\alpha}(\beta\psi_{1,\,1/2\,к} + \alpha\psi_{1,\,1/2\,а}), \tag{7}$$

где i_0 — ток обмена при $\psi_1 = 0$, т. е. при отсутствии камфары в растворе.

Из уравнений (5), (6) и (7) получаем далее после небольших преобразований выражения для вычисления коэффициента ионизации (β) и тока обмена (i_0):

$$\beta = \frac{\Delta\varphi_{1/2\,к}}{\Delta\varphi_{1/2\,ак} - (\psi_{1,\,1/2\,а} - \psi_{1,\,1/2\,к})}, \quad \alpha = 1 - \beta \tag{8}$$

и

$$\lg\bar{i}_0 = \lg I_к^{\beta} I_а^{\alpha} - \frac{\alpha\beta}{b}\Delta\varphi'_{1/2\,ак}, \tag{9}$$

где

$$\Delta\varphi'_{1/2\,ак} = \eta'_{1/2\,к} + \eta'_{1/2\,а} = \Delta\varphi_{1/2\,ак} + \frac{\beta}{\alpha}(\psi_{1,р} - \psi_{1,\,1/2\,к}) - (\psi_{1,\,1/2\,а} - \psi_{1,р}) \tag{10}$$

и

$$\Delta\varphi_{1/2\,к} = \varphi_{1/2\,обр} - \varphi_{1/2\,к}; \quad \varphi_{1/2\,обр} = \varphi_р - b\lg\frac{I_к}{I_а};$$

$\varphi_{1/2\,обр}$ — потенциал полуволны обратимой анодно-катодной волны; $\psi_{1,\,1/2\,к}$ и $\psi_{1,\,1/2\,а}$ — ψ_1-потенциалы при катодном и анодном потенциалах полуволн; $\Delta\varphi'_{1/2\,ак}$ — эффективная разница анодного и катодного потенциалов полуволн при $\psi_1 = \text{const}$.

Посмотрим теперь, в какой мере можно объяснить влияние камфары на электродный процесс на кадмиевом амальгамном капельном электроде на основе выведенных выше уравнений теории замедленного разряда-ионизации, предполагая, что изменение этого влияния с потенциалом и концентрацией камфары связано в основном с изменением адсорбционного ψ_1-потенциала. При этом численные значения адсорбционного ψ_1-потенциала будем вычислять графическим путем из рис. 2 и 3, вычерченных на основе наших опытных данных по электрокапиллярным измерениям (см. выше).

Нами получены поляризационные кривые (анодно-катодные волны) на кадмиевом амальгамном капельном электроде в растворе указанного выше состава при 18 различных концентрациях камфары от 0, до 1,0 доли насыщения (через 0,05 доли насыщения). Поляризационные кривые при четырех концентрациях камфары приведены в качестве примера на рис. 5. Из рисунка видно, что при отсутствии камфары в растворе кадмий дает общую обратимую анодно-катодную волну (кривая *1*) [9]. С увеличением концентрации камфары в растворе процесс делается все более необратимым из-за уменьшения тока обмена [10], и анодная и катодная волны раздвигаются. На рис. 6 представлен характер зависимости от кон-

центрации камфары анодного и катодного потенциалов полуволн и их разницы. Из рисунка видно, что равновесный потенциал не меняется с концентрацией камфары, как и следовало ожидать на основе теории замедленного разряда-ионизации [9], так как строение двойного слоя не влияет на величину обратимого термодинамического потенциала [14]; катодный потенциал полуволны меняется с концентрацией по слегка вогнутой кривой (от —0,84 до — 0,96V) и анодный потенциал полуволны меняется по S-образной кривой (от—0,81 до —0,39 V). Эти значения по-

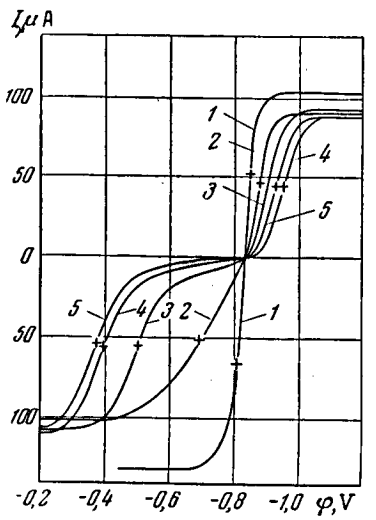


Рис. 5

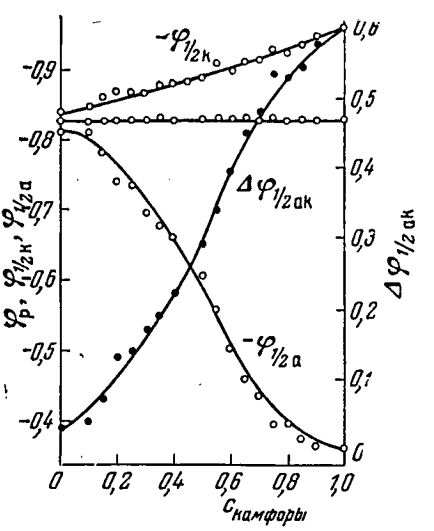


Рис. 6

Рис. 5. Поляризационные кривые на кадмиевом амальгамном капельном электроде в растворе состава: $5\cdot10^{-3}$ *M* $CdSO_4$; 1 *M* Na_2SO_3; 1 *M* NH_4OH; 0,01% желатины, *x* — камфары. *1* —0,00; *2* —0,30; *3* —0,60; *4* —0,80; *5* —1,00 доли насыщения камфары. Прямыми крестиками отмечены анодные и катодные потенциалы полуволн

Рис. 6. Зависимость от концентрации камфары равновесного потенциала ($\varphi_р$), анодного и катодного потенциалов полуволн ($\varphi_{1/2а}$ и $\varphi_{1/2к}$) и разницы анодного и катодного потенциалов полуволн ($\Delta\varphi_{1/2ак}$) на кадмиевом амальгамном капельном электроде

тенциалов полуволн отмечены (черными и белыми кружками) на соответствующих кривых Г — φ на рис. 2. Из рис. 2 видно, что в интервале потенциалов от —0,81 до 0,39 V кривые Г — φ проходят через максимум, чем и можно объяснить сложный характер кривой $\varphi_{1/2а}$—*c* на рис. 6 (*c* — концентрация камфары в долях насыщения). Действительно, если вычислить по графикам на рис. 2 и 3 значения ψ_1-потенциалов, соответствующие значениям поверхностной плотности камфары при измеренных потенциалах полуволн*, и построить графики в координатах $\eta_{1/2}$—ψ_1 для катодного и анодного потенциалов полуволн (рис. 7), то получаются прямые линии с угловыми коэффициентами 0,3 и 1,1. Из теории замедленного разряда-ионизации следует [см. уравнения (5) и (6)], что графики в координатах $\eta_{1/2}$—ψ_1 должны изображаться прямыми линиями с угловыми коэффициентами β/α и 1,0 соответственно для катодного и анодного процессов. Таким образом это требование теории замедленного разряда-ионизации количе-

* Например, при концентрации камфары *c* = 0,40 доли насыщения, анодный потенциал полуволны равен $\varphi_{1/2}$ = —0,67 V и $\eta_{1/2}$ = —0,67 + 0,86 = —0,19 V (рис. 6). По графику на рис. 3 находим соответствующее значение поверхностной плотности камфары Г = $5{,}4\cdot10^{-10}$ *моль/см*^{2} и по кривой на рис. 2 или 3 находим значение ψ_1 = = 0,18 V и т. д.

ственно подтверждается нашими опытными данными при значении коэффициентов разряда и ионизации $\alpha=0{,}77$ и $\beta=0{,}23$.

Подчеркнем здесь еще раз, что значения ψ_1-потенциалов для графика (рис.7) мы вычисляли при тех же потенциалах, при которых на опыте измерялись поляризации. Если же в качестве ψ_1-потенциалов использовать непосредственно величину сдвига максимума электрокапиллярной кривой при данной концентрации камфары, то расчет дает для угловых коэффициентов значения 2,8 и 0,5, которые сильно отличаются от теоре-

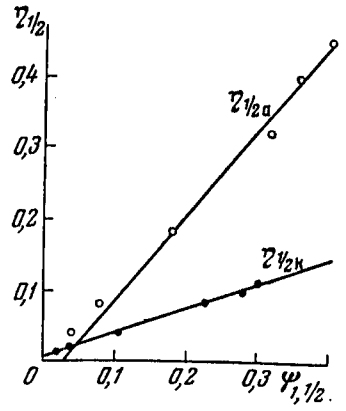


Рис. 7

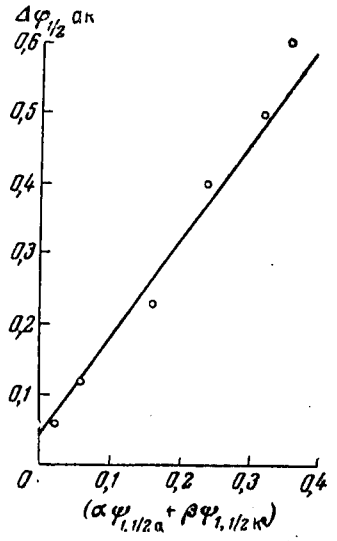


Рис. 8

Рис. 7. Зависимость между анодным и катодным потенциалами полуволн и адсорбционным ψ_1-потенциалом при данном потенциале. Проверка теоретических уравнений (5) и (6)

Рис. 8. Зависимость между разницей анодного и катодного потенциалов полуволн и адсорбционными ψ_1-потенциалами при соответствующих потенциалаxx полуволн. Проверка теоретического уравнения (7)

тических значений 1,0 и 0,3 по формулам (6) и (5). Мы полагаем, что отклонение углового коэффициента прямой от теоретического значения $\beta/\alpha=1{,}0$ (при $\alpha=\beta=0{,}5$) на графике в кординатах η (катодная поляризация водорода при данной силе тока) и ψ_1(сдвиг максимума электрокапиллярной кривой) при разных концентрациях в растворе иона тетрабутиламмония в работах других авторов [3,5] и объясняется как раз тем, что в этих работах поляризация и ψ_1-потенциал сравнивались при разных поляризациях.

Особенно большой теоретический интерес, по нашему мнению, имеет тот факт, что опытный угловой коэффициент (1,1) для анодного потенциала

$-\varphi_{1/2}$ а, вольты	$\eta_{1/2}$ а[1], вольты	$\psi_{1,1/2}$ а[2] вольты	$\Gamma_{1/2}$ а·10^{10}[3], моль/см²	Концентрация камфары в долях насыщения	
				вычисленная[4]	опытная[5]
0,75	0,11	0,11	3,8	0,25	0,22
0,70	0,16	0,16	4,7	0,35	0,32
0,65	.0,19	0,19	5,3	0,40	0,40
0,60	0,26	0,26	6,3	0,50	0,48
0,50	0,36	0,36	6,8	0,62	0,60

[1] $\eta_{1/2\,a}=\varphi_{1/2\,a}-\varphi_p$; $\varphi_p=-0{,}86$; [2] по формуле (6) $\eta_{1/2\,a}=\psi_{1,1/2a}$ при const a = 0; [3] по графику на рис. 2; [4] по графику на рис. 3; [5] по графику на рис. 6

полуволн в координатах $\eta_{1/2a} - \psi_{1/2a}$, полученный в данной работе (рис. 7), хорошо согласуется с теоретическим коэффициентом (1,0) в формуле (6), так как этот теоретический коэффициент не зависит от каких-либо других величин, выбор численного значения которых допускает некоторый произвол [как это имеет место, например, в формуле (5) для катодной поляризации]. Легко видеть, что это обстоятельство дает возможность вычислять теоретически, не делая поляризационного опыта, анодные потенциалы полуволн для данного металла на амальгамном капельном электроде при разных концентрациях поверхностно-активного вещества, если известен вид графиков рис. 2 и 3, полученных из электрокапиллярных кривых, равновесный потенциал металла, а также ток обмена без поверхностно-активных веществ и коэффициент разряда из каких-либо дополнительных соображений [для вычисления константы в формуле (6)*].

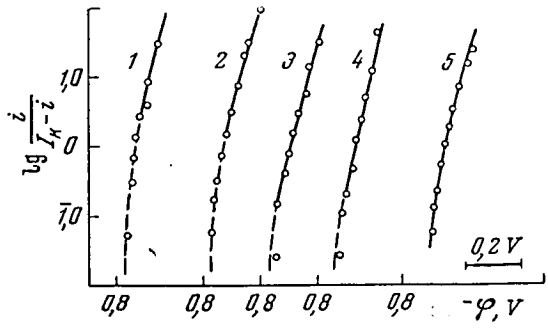


Рис. 9. Катодные волны кадмия в координатах $\lg \frac{i}{I_к - i}$ и $(-\varphi)$ при разных концентрациях камфары в растворе. *1* —0,20; *2* —0,30; 3 —0,65; *4* — 0,90; *5* — 1,00 доли насыщения камфары

Результаты такого расчета по нашим опытным данным приведены в таблице, принимая численное значение константы в формуле (6) равным нулю. При этом практически удобнее задаться величиной потенциала полуволны, а затем вычислить по формуле (6) и графикам на рис. 2 и 3 теоретическое значение концентрации камфары и сравнить его с опытным значением из графика на рис. 6. Как видно из таблицы, получается хорошее согласие вычисленных и опытных значений концентрации камфары.

Из рис. 8 видно, что график в координатах $\Delta\varphi_{1/2\,ак}$ и $(\beta\psi_{1,1/2\,к} + \alpha\psi_{1/2\,а})$ также изображается прямой линией. При этом его угловой коэффициент хорошо согласуется с теоретическим значением $1/\alpha = 1/0{,}77 = 1{,}3$ в соответствии с уравнением (7). Следовательно, сложный вид графиков в координатах $(-\varphi_{1/2a}) - c -$ и $\Delta\varphi_{1/2\,ак} - c$ на рис. 6 объясняется тем, что в этой области потенциалов адсорбционный ψ_1-потенциал сложным образом меняется с концентрацией желатины и потенциалом электрода.

Можно было бы пытаться дать и другое теоретическое толкование графикам на рис. 7 и 8. Действительно, прямолинейность графиков на рис. 7 и 8 в сочетании с формулой (1) приводит к эмпирическим соотношениям:

$$\left.\begin{aligned} &\eta_{1/2\,к} = k_1 + k_2\,\Gamma^2_{1/2\,к}; \quad \eta_{1/2\,а} = k_3 + k_4\,\Gamma^2_{1/2\,а}; \\ &\Delta\varphi_{1/2\,ак} = k_5 + k_6\,(k_7\,\Gamma_{1/2\,к} + \Gamma_{1/2\,а}). \end{aligned}\right\} \qquad (11)$$

При этом, очевидно, в координатах $\eta_{1/2\,к} - \Gamma^2_{1/2\,к}$, $\eta_{1/2\,а} - \Gamma^2_{1/2\,а}$ и $\Delta\varphi_{1/2\,ак} - (k_7\Gamma^2_{1/2\,к} + \Gamma^2_{1/2\,а})$ должны также получаться прямые линии. Таким образом опытные данные, представленные рис. 6, 7 и 8, могут служить, вообще говоря, подтверждением любой теории влияния поверхностно-активных веществ, которая сможет установить влияние поверхностной плотности адсорбированных веществ на анодный и катодный потенциалы полуволны в соответствии с формулами (11). Эта зависимость получается из теории замедленного разряда-ионизации [9, 10] в результате подста-

* Константу в формуле (6) можно определить также из поляризационного опыта при одной концентрации камфары.

новки формулы (1) в формулы (5), (6) и (7). Возможно, что ее можно получить и из других теоретических соображений.

Расчет коэффициента ионизации β по формуле (8) дает постоянное значение около 0,30 при разных концентрациях камфары. Расчет β по формуле (8) без учета изменения ψ_1-потенциала ($\psi_{1,\,1/2a} = \psi_{1,\,1/2к} = \psi_{1,\,p} = \text{const}$) дает также приблизительно постоянное значение β при разных концентрациях камфары, равное 0,20. Таким образом расчет β по формуле (8) дает значение, близкое к значению 0,23, найденному из графиков на рис. 7 и 8, но несколько завышенное. Это расхождение может быть связано с некоторыми неточностями с вычислениями ψ_1-потенциала из графиков на рис. 2 и 3.

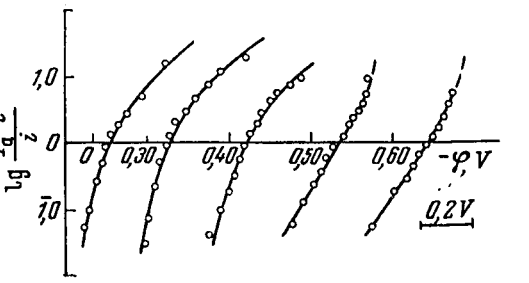


Рис. 10. Анодные волны кадмия в координатах $\lg \frac{I_a - i}{i}$ и $(-\varphi)$ при разных концентрациях камфары в растворе. Кривая *1* —0,20; *2* —0,30; *3* —0,65; *4* —0,90; *5* —1,00 доли насыщения камфары

Из теории замедленного разряда-ионизации без учета изменения ψ_1-потенциала с величиной потенциала электрода следует [10], что графики необратимой катодной и анодной волны при достаточно большой поляризации, когда можно пренебречь скоростью обратного процесса, должны изображаться прямыми линиями соответственно в координатах

$$\lg \frac{i}{I_к - i} - (-\varphi) \quad \text{и} \quad \lg \frac{I_a - i}{i} - (-\varphi).$$

На рис. 9 и 10 приведено несколько кривых для катодных и анодных волн в этих координатах, вычисленных по нашим опытным данным, при разных концентрациях камфары. Из этих рисунков видно, что графики, построенные по опытным данным, не являются прямыми линиями, причем для анодных волн при больших концентрациях графики искривлены особенно сильно.

Можно указать на две причины, вызывающие отклонение графиков на рис. 9 и 10 от прямолинейности. Первой причиной может являться слишком малая величина поляризации в некоторых опытах, чтобы можно было пренебречь скоростью обратного процесса. Минимальная величина катодной поляризации, при которой можно пренебречь скоростью обратного процесса в уравнении (2) с ошибкой меньше 1%, определится, очевидно, из системы уравнений (считая при этом для простоты $\psi_1 = \psi_{1,\,p} = \text{const}$:

$$\frac{I_к - i}{I_к} e^{\frac{\alpha}{b'}\eta} = 100 \frac{I_a + i}{I_a} e^{-\frac{\beta}{b'}\eta} \quad \text{и} \quad \frac{i}{i_0} = 0{,}99 \frac{I_к - i}{I_к} e^{\frac{\alpha}{b'}\eta}. \qquad (12)$$

Аналогичные соотношения можно получить также и для анодной поляризации. Как видно из рис. 5, эта причина должна иметь более существенное значение для катодной поляризации при малых концентрациях камфары. Численная оценка этого минимального значения поляризации показывает, что значительная часть опытных точек на кривых *1*, *2* и *3* (рис. 9) не удовлетворяет условию (11). Эти участки кривых проведены пунктиром и, как видно из рис. 9, являются криволинейными.

Второй причиной, вызывающей отклонение графиков на рис. 9 и 10 от прямолинейности, является изменение ψ_1-потенциала. Эта причина имеет более существенное значение для анодной поляризации при больших концентрациях камфары. Из рис. 10 видно, что как раз для этого случая кривые (*3*, *4* и *5*) являются особенно сильно искривленными. На рис. 11 сопоставлены поляризационные кривые (*1* и *2*) с кривыми поверхностной плотности камфары (*5* и *6*) при двух концентрациях камфары. Пунктирные прямые *3* и *6* изображают теоретические* прямые в координатах $(\varphi_a - \psi_{1,a} + \psi_{1,p})$ и $\lg \frac{I_a - i}{i}$. Из рис. 11 видно, что при малой концентрации камфары (0,30 доли насыщения) анодная поляризационная кривая *1* расположена в области, где ψ_1-потенциал монотонно увеличивается (кривая *5*). С этим связано постепенное небольшое отклонение кривой *1* от теоретической прямой *3*. Поляризационная кривая *2* при большой концентрации камфары (0,80 доли насыщения) расположена в области, где ψ_1-потенциал проходит через максимум (кривая *6*). Поэтому кривая *2* с из-

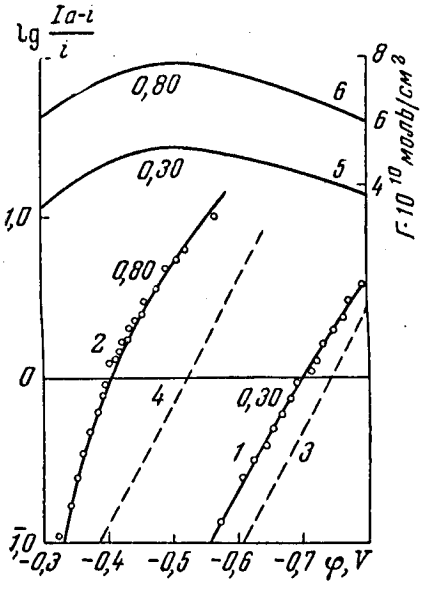


Рис. 11

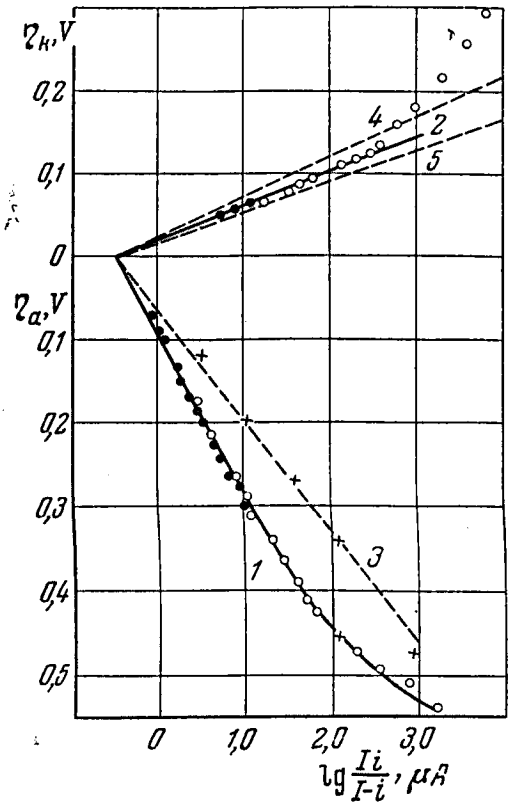


Рис. 12

Рис. 11. Сопоставление анодных волн кадмия на кадмиевом амальгамном капельном электроде и поверхностной плотности камфары на границе ртуть — раствор при двух концентрациях камфары в растворе: 0,30 и 0,80 доли насыщения

Рис. 12. Анодная и катодная волны кадмия на кадмиевом амальгамном капельном электроде в координатах η и $\lg \frac{Ii}{I-i}$ при концентрации камфары 0,85 доли насыщения. Кривые *1* и *2* — опытные кривые; *3* и *4* — с поправкой на изменение ψ_1-потенциала; *5* — теоретическая кривая при $\alpha = 0{,}77$

---

* Пунктирные прямые *3* и *4* проведены на графике через точки $\varphi_{1/2a} - \psi_{1,1/2a} + \psi_{1,p}$ с угловым коэффициентом $b/\beta = 0{,}0296/0{,}23 = 0{,}13$ в соответствии с формулами (3) и (4).

менением потенциала в положительную сторону сначала отклоняется от теоретической прямой, а потом опять приближается к ней, что и приводит к сильному искривлению кривой *2*.

Влияние изменения ψ_1-потенциала на вид поляризационной кривой можно наглядно видеть также при рассмотрении графика в координатах $\lg \frac{Ii}{I-i}$ и η для катодной и анодной поляризаций (рис. 12).

Из уравнений (3) и (4) следует, что при ψ_1=const графики катодной и анодной поляризационных кривых в этих координатах должны изображаться прямыми линиями, пересечения этих прямых при $\eta = 0$ должно давать величину тока обмена, а угловые коэффициенты прямых равны b/α и b/β [9, 10]. Из рис. 12 видно, что график анодной поляризации изображается кривой линией, которая только при поляризациях меньше 0,3 V может рассматриваться как прямая линия. Из расчетов по формулам (3) и (4) получаем: $i_0 = 0{,}32$ μA, $\alpha = 0{,}70$ и $\beta = 0{,}16$ (при ψ_1 = const). Из формулы (9) получаем значения тока обмена $i_0 = 0{,}05$ μA (полагая $\alpha = 0{,}77$, $\beta = 0{,}23$ и ψ_1 = const). Таким образом расчет по формулам (3) и (4) и по формуле (9) дает сильно отличающиеся значения тока обмена, если не учитывать изменения ψ_1-потенциала с поляризацией.

Из формул (3) и (4) следует, что прямые линии должны получиться на графике в координатах η' и $\lg \frac{Ii}{I-i}$. После введения поправки на изменение ψ_1-потенциала получим пунктирные прямые *3* и *4*. Соответствующие расчеты по формулам (3) и (4) дают $i_0 = 0{,}32$ μA*, $\alpha = 0{,}64$ и $\beta = 0{,}23$, и из формулы (9) получаем $i_0 = 0{,}20$ μA (при $\alpha = 0{,}77$ и $\beta = 0{,}23$), т. е. при правильном учете изменения ψ_1-потенциала это кажущееся несовпадение вычисленных значений тока обмена в присутствии поверхностно-активных веществ в растворе устраняется.

Таким образом сделанное нами предположение, что причиной влияния камфары на процесс разряда-ионизации кадмия на амальгамном капельном электроде является уменьшение скорости разряда-ионизации (уменьшение тока обмена), причем наряду с другими причинами существенное значение имеет изменение адсорбционного ψ_1-потенциала, — позволяет полуколичественно, а в некоторых случаях даже количественно объяснить наблюденные нами опытные факты. Это позволяет думать, что и в других случаях одной из причин влияния поверхностно-активных веществ молекулярного типа на электродные процессы является изменение адсорбционного ψ_1-потенциала.

ВЫВОДЫ

1. Изучены электрокапиллярные кривые на ртути в растворах с разной концентрацией камфары. Графическим путем рассчитаны кривые зависимости поверхностной плотности камфары на границе ртуть — раствор от потенциала.

2. Показано, что адсорбционный ψ_1-потенциал меняется пропорционально квадрату поверхностной плотности камфары на границе ртуть — раствор. Предложен метод графического определения адсорбционного ψ_1-потенциала при разных концентрациях поверхностно-активного вещества в растворе и при любых потенциалах электрода.

3. При помощи теории замедленного разряда-ионизации выведены теоретические уравнения, учитывающие влияние изменения ψ_1-потенциала на поляризационные кривые на амальгамном капельном электроде.

---

* Значение тока обмена, найденное графическим методом по пересечению поляризационных прямых при $\eta = 0$ (рис. 12), не меняется при введении поправки на ψ_1-потенциал, так как эта поправка стремится к нулю при уменьшении поляризации [см. формулы (3) и (4)].

4. Изучены поляризационные кривые кадмия на амальгамном капельном электроде при 18 различных концентрациях камфары в растворе. Показано, что опытные графики зависимости анодного и катодного потенциалов полуволн от ψ_1-потенциала при разных концентрациях камфары изображаются прямыми линиями с угловыми коэффициентами 1,1 и 0,30 в соответствии с выведенными теоретическими уравнениями.

5. Показано согласие теории замедленного разряда-ионизации с опытом при рассмотрении ряда других опытных данных по поляризационным кривым. Приведенная работа показывает, что влияние органических веществ молекулярного типа на электродные процессы может быть связано наряду с другими факторами с изменением адсорбционного ψ_1-потенциала.

Уральский государственный
университет им. А. М. Горького
Свердловск

Поступила
9.IV.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Фрумкин, ДАН 85, 373, 1952.
2. М. А. Лошкарев и А. А. Крюкова, Журн. физ. химии, 23, 209, 221, 1949; 26, 731, 1952 и др.
3. З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Е. В. Кучинский и Ф. Чистяков, Журн. физ. химии, 13, 1105, 1939.
4. А. Н. Мартиросян и Т. А. Крюкова, Журн. физ. химии, 27, 851, 1953.
5. Л. В. Ванюкова и Б. Н. Кабанов, Журн. физ. химии, 14, 1620, 1940.
6. Е. Н. Андреева, Журн. физ. химии, 29, 699, 1955.
7. А. Г. Стромберг и А. И. Зелянская, Труды Комиссии по анал. химии, 4(7), 5, 1952.
8. А. Г. Стромберг, Журн. физ. химии, 27, 1287, 1953.
9. А. Г. Стромберг, Журн. физ. химии, 29, 409, 1955.
10. А. Г. Стромберг, Журн. физ. химии, 29, 2152, 1955.
11. А. Г. Стромберг и М. С. Гутерман, Журн. физ. химии, 27, 993, 1953.
12. А. Г. Стромберг и Л. С. Загайнова, ДАН, 97, 107, 1954.
13. Л. С. Загайнова, и А. Г. Стромберг, ДАН, 105, 747, 1955.
14. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа и Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд-во МГУ, Москва, 1952.
15. Справочник химика, I, 859, 1951.
16. J. Bredt, Studie über die räumliche Konfiguration des Camphers und einiger seiner Derivate, Leipzig, 1905; W. Huckel, Lieb, Ann., 455, 123, 1927; Mohr, Journ. Phys. Chem., (2), 98, 315, 1918.
17. П. И. Жуков, Коллоидная химия, 1949, стр. 231.
18. Р. С. Майзлиш, И. П. Твардовский и А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 28, 87, 1954.
19. М. А. Герович, ДАН, 105, 1278, 1955.

EFFECT OF CAMPHOR CONCENTRATION ON THE MERCURY ELECTROCAPILLARY CURVE AND ON THE ELECTRODE PROCESSES AT A CADMIUM AMALGAM DROPPING ELECTRODE

A. G. Stromberg and *L. S. Zagainova*

(*Sverdlovsk*)

Summary

A study has been made of the electrocapillary curves of mercury in solutions with diverse concentrations of camphor. The dependence of the camphor surface density at the mercury-solution interface has been calculated with the aid of a graphical method. The adsorption potential ψ_1 has been found to change proportionally to the square of this

surface density. A graphical method has been proposed for determining ψ_1 for different concentrations of the surface active substance in the solution and any given electrode potential.

With the aid of the slow discharge-ionization theory an equation has been derived, taking into account the effect of the change in the ψ_1 potential on the polarization at the amalgam dropping electrode.

The polarization curves of cadmium on the amalgam dropping electrode have been studied for eighteen different concentrations of camphor. It has been shown that the experimental plots of the cathodic and anodic half wave potentials in relation to the ψ_1 potential at varying camphor concentrations are described by straight lines with slopes of 1.1 and 0.30, in conformity with the theoretical equations.

The agreement between the slow discharge-ionization theory and experiment has also been demonstrated on analysis of a number of other experimental results concerning the polarization curves. The study showed that the effect of molecular type organic compounds on electrode processes, besides other factors, may be associated with change in the adsorption ψ_1 potential.