

ВЛИЯНИЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТОЧКИ НУЛЕВОГО ЗАРЯДА НА ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ АНИОНА $S_2O_8^{--}$ НА КАПЕЛЬНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Т. В. Калиш и А. Н. Фрумкин

Как было показано в более ранних работах, при электровосстановлении анионов при возрастании катодной поляризации в ряде случаев наблюдается уменьшение скорости катодного процесса вблизи точки нулевого заряда. Вопрос о положении точки начала спада поляризационной кривой по отношению к точке нулевого заряда был подробнее разобран и уточнен нами в предшествующем сообщении [1]. Зависимость положения точки спада поляризационной кривой от положения нулевой точки была обнаружена на опыте в случае восстановления $S_2O_8^{--}$ на свинцовом и кадмиевом вращающихся катодах [2]. Представлялось интересным проверить существование той же зависимости для случая восстановления $S_2O_8^{--}$ на различных капельных электродах. С этой целью в первую очередь было использовано поведение амальгамы таллия, поскольку введение таллия в ртуть вызывает значительный сдвиг точки нулевого заряда [3]. Измерения проводились с 40 % амальгамой таллия в растворе $0,01 N Na_2SO_4 + 10^{-4} M K_2S_2O_8$ (рис. 1).

Приготовление амальгамы таллия из спектрально чистого металлического таллия и измерения поляризационных кривых амальгамного электрода производились по методике, описанной в работе И. А. Багоцкой [4]. Потенциал капли измерялся компенсационным способом при помощи сифона, конец которого был подведен к самой поверхности капли. Капельный электрод поляризовался при помощи выносного электрода, ячейка которого была отделена от измерительной ячейки краном. Для того чтобы предотвратить окисление амальгамы и накопление ионов таллия в растворе, вытекание ее из капилляра в измерительную ячейку допускалось после тщательного удаления кислорода воздуха из последней. Раствор электролита насыщался водородом в вспомогательной ячейке, откуда затем передавливался в ячейку с капельным электродом. По окончании измерений амальгама, скопившаяся на дне измерительной ячейки, собиралась в резервуар, через который длительное время пропускался водород. Период капания в наших опытах колебался от 6,5 до 3 сек. Величина $m^{2/3}/t^{1/6}$ при потенциале $\varphi = -0,75 V$ равнялась 1,8. Поправка тока на изменение этой величины не вводилась.

Кривая 3 на рис. 1 выражает процесс восстановления $S_2O_8^{--}$ на катоде из 40 % амальгамы Тl. Кривая 3 исправлена на анодный ток растворения амальгамы и ток заряжения (кривая 1). Исправления производились графически так же, как в работе [1]. Точность измерений не позволила с достоверностью определить ход кривой 3 при более положительных потенциалах и, в частности, установить, имеется ли на ней доступная измерению восходящая ветвь. Поэтому исправленная кривая 3 приводится нами только начиная с площадки диффузионного тока. На поляризационной кривой имеется ясно выраженный минимум, хотя и менее глубокий, чем в случае ртутного капельного электрода в том же растворе. Точка начала спада лежит при $-0,86$ по н. в. э., в то время как в случае ртутного электрода в том же растворе она лежит при $-0,36$ (кривая 2 на рис. 3). Смещение этой точки при переходе от ртути к 40 % амальгаме таллия составляет таким образом около $0,5 V$, в то время как по данным А. Н. Фрумкина и А. В. Городецкой [3] сдвиг нулевой точки при переходе от ртути к 41,5%

амальгаме таллия в $1\text{ N Na}_2\text{SO}_4$ составляет $0,45\text{ V}$. Начало спада поляризационной кривой в этих растворах лежит как в случае ртути, так и в случае амальгамы таллия заметно отрицательнее (на $0,1\text{--}0,2\text{ V}$) точки нулевого заряда.

Нулевая точка заряда ртути может быть смещена также введением в раствор поверхностно-активных веществ; так, в растворах алифатиче-

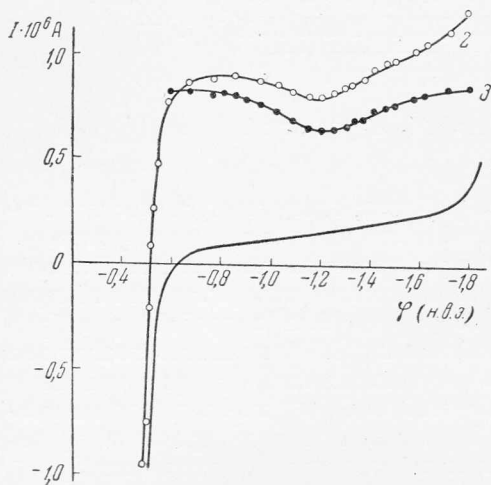


Рис. 1. Поляризационные кривые на капельном электроде из 40% амальгамы таллия: 1 — в растворе $10^{-2}\text{ N Na}_2\text{SO}_4$, 2 — в растворе $10^{-2}\text{ N Na}_2\text{SO}_4 + 10^{-4}\text{ M K}_2\text{S}_2\text{O}_8$; 3 — в растворе $10^{-2}\text{ N Na}_2\text{SO}_4 + 10^{-4}\text{ M K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, исправленная на ток заряжения и анодный ток растворения амальгамы

ских спиртов она смещена в сторону более положительных потенциалов. В этом случае можно, однако, ожидать более сложной картины явлений при исследовании электровосстановления анионов, так как адсорбция поверхностно-активных веществ тормозит эту реакцию и независимо от влияния на положение нулевой точки. Последнее вытекает из опытов Т. А. Крюковой [5], исследовавшей влияние алифатических спиртов на восстановление $\text{S}_2\text{O}_8^{--}$ в растворах, содержащих высокую концентрацию электролита, т. е. в условиях, когда уже не наблюдается снижение силы тока при переходе к отрицательным зарядам поверхности. В настоящей работе было изучено действие нормального октилового спирта на восстановление $\text{S}_2\text{O}_8^{--}$ на капельном ртутном электроде в $0,01\text{ N Na}_2\text{SO}_4$. Такой выбор состава раствора позволяет наблюдать как эффекты,

непосредственно связанные с адсорбцией органического вещества, так и последствия вызванных этой адсорбцией изменений строения двойного слоя. Измерения производились в приборе, применявшемся нами ранее при изучении влияния поверхностно-активных анионов на кинетику восстановления $\text{S}_2\text{O}_8^{--}$ [1]. Поскольку *n*-октиловый спирт в водном растворе в присутствии кислорода с течением времени заметно окисляется, растворы нужной концентрации спирта готовились непосредственно перед измерениями поляризационной кривой: к известному объему раствора $10^{-4}\text{ M K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 10^{-2}\text{ N Na}_2\text{SO}_4$, предварительно насыщенному водородом в измерительной ячейке, добавлялось несколько капель спирта из микропипетки с оттянутыми концами. О количестве введенного спирта мы судили по разности веса пипетки до и после введения спирта в раствор. После введения спирта раствор перемешивался водородом. Измерения поляризационной кривой мы начинали, когда на поверхности раствора уже не было заметно капель спирта. Результаты этих измерений приведены на рис. 2 (кривые исправлены на ток заряжения в растворе $0,01\text{ N Na}_2\text{SO}_4$ с добавкой спирта соответствующей концентрации). Для истолкования полученных данных целесообразно сопоставить их с измерениями дифференциальной емкости в растворах октилового спирта, так как последние позволяют определить границы области потенциалов, в которой на поверхности раздела ртуть/электролит существует адсорбированный слой алифатического спирта. Как известно, этим границам на кривой дифференциальной емкости соответствуют два резких максимума [6]. К сожалению, имеющиеся данные В. И. Мелик-Гайказяна [7] по дифференциальным емкостям растворов октилового спирта относятся к растворам, содержащим в качестве фона не $0,01\text{ N Na}_2\text{SO}_4$, а N KCl . На рис. 3 сопоставлены поляриза-

ционная кривая восстановления $10^{-4} M K_2S_2O_8$ на фоне $10^{-2} N Na_2SO_4 + 6,5 \cdot 10^{-4} M C_8H_{17}OH$ с кривой дифференциальной емкости раствора $N KCl + 5 \cdot 10^{-4} M C_8H_{17}OH$, заимствованной из работы В. И. Мелик-Гайказяна. Для того чтобы можно было определить область потенциалов, в которой октиловый спирт влияет на скорость электрохимического процесса, на том же рисунке приведена часть поляризационной кривой $10^{-4} M K_2S_2O_8 + 10^{-2} N Na_2SO_4$ в отсутствие октилового спирта. Как

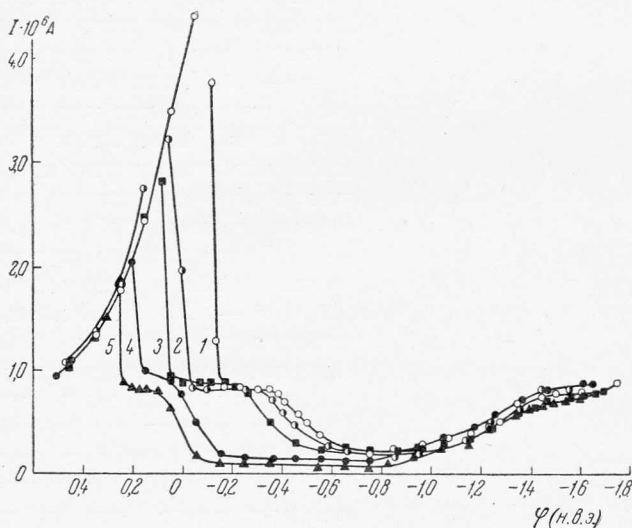


Рис. 2. Поляризационные кривые восстановления $10^{-4} M K_2S_2O_8$ на ртутном капельном электроде на фоне $10^{-2} N Na_2SO_4$ в присутствии н-октилового спирта различной концентрации: 1 — $10^{-2} N Na_2SO_4$; 2 — $10^{-2} N Na_2SO_4 + 5 \cdot 10^{-5} M C_8H_{17}OH$; 3 — $10^{-2} N Na_2SO_4 + 10^{-4} M C_8H_{17}OH$; 4 — $10^{-2} N Na_2SO_4 + 6,5 \cdot 10^{-4} M C_8H_{17}OH$; 5 — $10^{-2} N Na_2SO_4 + 1,25 \cdot 10^{-3} M C_8H_{17}OH$

видно из кривой дифференциальной емкости, монослой октилового спирта появляется на поверхности ртути при возрастании катодной поляризации, когда величина φ делается равной 0,02 V (первый «пик» на кривой емкости). Почти точно при том же потенциале, а именно при $\varphi = 0,03 V$ наблюдается начало спада поляризационной кривой в присутствии $C_8H_{17}OH^*$. При $\varphi = -0,84 V$, судя по кривой дифференциальной емкости, происходит десорбция спирта (второй «пик» на кривой емкости). В соответствии с этим, примерно при $\varphi = -0,85 V$, исчезает снижение силы тока в растворе, содержащем октиловый спирт, по сравнению с раствором, не содержащим такового. Таким образом в случае указанного значения концентрации октилового спирта границы области торможения реакции практически совпадают с границами области существования адсорбированного моно-

* Присутствие октилового спирта приводит к частичному подавлению полярографического максимума первого рода, сильно искажающего поляризационную кривую восстановления $S_2O_8^{--}$ в $0,01 N Na_2SO_4$. Подавляющее тангенциальное движение спирта проявляется при потенциале на 0,15 V более положительном, чем тот, при котором возникает монослой адсорбированного вещества. В случае сильно адсорбирующихся веществ, как это следует из теории торможения тангенциальных движений для подавления полярографического максимума достаточно весьма малых поверхностных концентраций адсорбированных молекул, которые почти не влияют на величину дифференциальной емкости.

слоя*. Было бы неправильно, однако, сделать отсюда вывод, что в этом случае весь эффект торможения определяется наличием адсорбированного монослоя органического вещества, заполняющего поверхность, и что знак заряда поверхности электрода не оказывает влияния на кинетику процесса. Действительно, как это видно из кривой дифференциальной емкости на рис. 3, при потенциалах несколько более отрицательных, чем

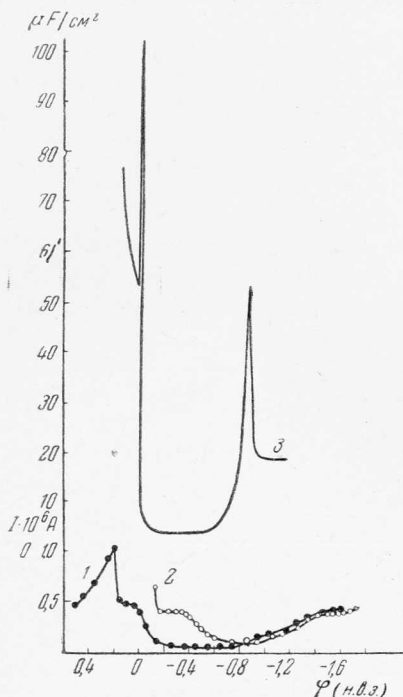


Рис. 3. Поляризационные кривые восстановления $10^{-4} M K_2S_2O_8$ на ртутном капельном электроде на фоне $10^{-2} N Na_2SO_4$; кривая 1 — в присутствии $6,5 \cdot 10^{-5} M C_8H_{17}OH$; кривая 2 — в отсутствие спирта. Кривая 3 — зависимость дифференциальной емкости ртутного электрода от потенциала в растворе $1 N KCl + 5 \cdot 10^{-5} M C_8H_{17}OH$

лечения $S_2O_8^{--}$ практически не зависит от потенциала, она определяется уже не скоростью самой реакции, а скоростью проникновения ионов $S_2O_8^{--}$ в адсорбированный слой молекул спирта.

ВЫВОДЫ

Показано, что начало спада поляризационной кривой при проведении электровосстановления $S_2O_8^{--}$ на капельном электроде из 40% амальгамы таллия сдвигается на 0,5 В в сторону более отрицательных потенциалов по сравнению с ртутным электродом, что находится в соответствии с положением точки нулевого заряда амальгамы таллия. Показано, что в растворах, содержащих н-октиловый спирт, торможение реакции восстановления

потенциал возникновения адсорбированного слоя (около $-0,08 V$), величина адсорбции достигает своего предельного значения, и при переходе к значениям более отрицательным, чем $\varphi = -0,3 V$, начинает несколько убывать, что приводит к некоторому возрастанию емкости. Однако скорость процесса восстановления при возрастании катодной поляризации в интервале от 0 (появление адсорбированного слоя) до $-0,2V$ существенно уменьшается, оставаясь затем практически постоянной до $\varphi = -0,75 V$. Указанное падение скорости может быть объяснено лишь замедляющим реакцию действием отрицательных зарядов поверхности. Таким образом замедляющее действие отрицательных зарядов поверхности в присутствии спирта накладывается на непосредственное влияние адсорбции молекул, причем, как это видно из положения кривых на рис. 2, действие отрицательных зарядов проявляется и при таких потенциалах, при которых в отсутствие спирта поверхность ртути несла бы еще положительный заряд. Последнее обстоятельство объясняется тем, что адсорбция спирта приводит к сдвигу нулевой точки в положительную сторону.

Возможно, что в интервале потенциалов, в котором при относительно высоких концентрациях октилового спирта скорость процесса восстановления

* Это же имеет место и при более высоких концентрациях октилового спирта. При меньших концентрациях последнего адсорбция спирта сама по себе не приводит еще к достаточному снижению силы тока, и видимый спад поляризационной кривой получается только в результате наложения действия адсорбции и отрицательных зарядов поверхности.

$S_2O_8^{--}$ на ртутном электроде определяется, в первую очередь, процессом адсорбции молекул спирта, на действие которого накладывается влияние отрицательных зарядов поверхности.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
8.VII.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. В. Калиш и А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 28, 473, 1954.
2. Н. В. Николаева, Н. С. Шаниро и А. Н. Фрумкин, ДАН, 86, 581, 1952.
3. А. Н. Фрумкин, А. В. Городецкая, Z. phys. Chem., 136, 451, 1928.
4. И. А. Багоцкая, Журн. физ. химии, 27, 362, 1953.
5. Т. А. Крюкова, Журн. физ. химии, 24, 437, 1950.
6. М. А. Проскурнин, А. Н. Фрумкин, Trans. Farad. Soc., 31, 110, 1935.
7. В. И. Мелик-Гайказян, Журн. физ. химии, 26, 560, 1952.