

Академик А. Н. ФРУМКИН, О. А. ПЕТРИЙ и Н. В. НИКОЛАЕВА-ФЕДОРОВИЧ

КРИВЫЕ ТОК—ВРЕМЯ ПРИ ВОССТАНОВЛЕНИИ АНИОНОВ НА КАПЕЛЬНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Определение зависимости тока I на растущую каплю от времени t является удобным методом исследования влияния адсорбции на кинетику электродных процессов. До настоящего времени были изучены $I-t$ -кривые процессов восстановления, скорость которых уменьшается при адсорбции нейтральных органических веществ и органических катионов (¹⁻³)*. Известно, однако, что скорость некоторых реакций резко возрастает при адсорбции катионов. Так, катионы тетрабутиламмоний (ТБА), тетраамил-аммоний (ТАА), тетрагексиламмоний (ТГА) и La^{3+} увеличивают скорость восстановления анионов $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ и $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ (^{5, 6}). Указанные катионы являются эффективными в таких малых концентрациях C , при которых их количество на поверхности растущей капли определяется диффузией (⁸). Вместе с тем, скорость восстановления анионов на полностью закрытой органическими катионами поверхности в ряде случаев остается настолько большой, что процесс лимитируется диффузией восстанавливающихся частиц к поверхности электрода.

Нами были изучены $I-t$ -кривые при восстановлении анионов $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ и $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ на капельном ртутном электроде в присутствии катионов ТБА, ТАА, ТГА, La^{3+} и при восстановлении аниона PtCl_4^{2-} в присутствии катиона ТАА. Измерения $I-t$ -кривых проводились с помощью осциллографического полярографа ЦЛА модели 01 (⁹). Значения потенциалов φ приведены в вольтах по н. к. э.

В растворе $10^{-3} N \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 5 \cdot 10^{-3} N \text{Na}_2\text{SO}_4$ при $\varphi = -0,55$, при котором на $I-\varphi$ -кривой наблюдается предельный ток диффузии I_d , ток пропорционален $t^{1/2}$. В присутствии различных концентраций $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]\text{Br}$ $I-t$ -кривая при этом потенциале не изменяется. При потенциале минимума $I-\varphi$ -кривой $\varphi = -1,1$ ток пропорционален $t^{2/3}$, т. е. имеет чисто кинетическую природу (рис. 1, 1). $I-t$ -кривые, измеренные при $\varphi = -1,1$ в присутствии различных концентраций ТБА, представлены на рис. 1. Из этого рисунка видно, что начальные участки $I-t$ -кривых в присутствии ТБА практически совпадают с кривой, полученной без добавки ТБА. Далее наблюдается резкое возрастание тока при сравнительно небольшом росте времени. Ток достигает значений, превышающих величину предельного тока диффузии, и, пройдя через максимум, начинает падать, приближаясь к I_d . Аналогичные $I-t$ -кривые наблюдаются также при восстановлении $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ в присутствии ТАА, ТГА и La^{3+} . На рис. 2а представлена $I-t$ -кривая, измеренная в растворе $10^{-3} N \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 5 \cdot 10^{-3} N \text{Na}_2\text{SO}_4 + 5 \cdot 10^{-5} N [(\text{C}_6\text{H}_{13})_4\text{N}]\text{Br}$ при $\varphi = -1,1$, а

* Волковой (⁴) получены I, t -кривые в случае, когда происходит ускорение восстановления адсорбирующимся веществом. Однако эффект ускорения изученных ею реакций выражен сравнительно слабо.

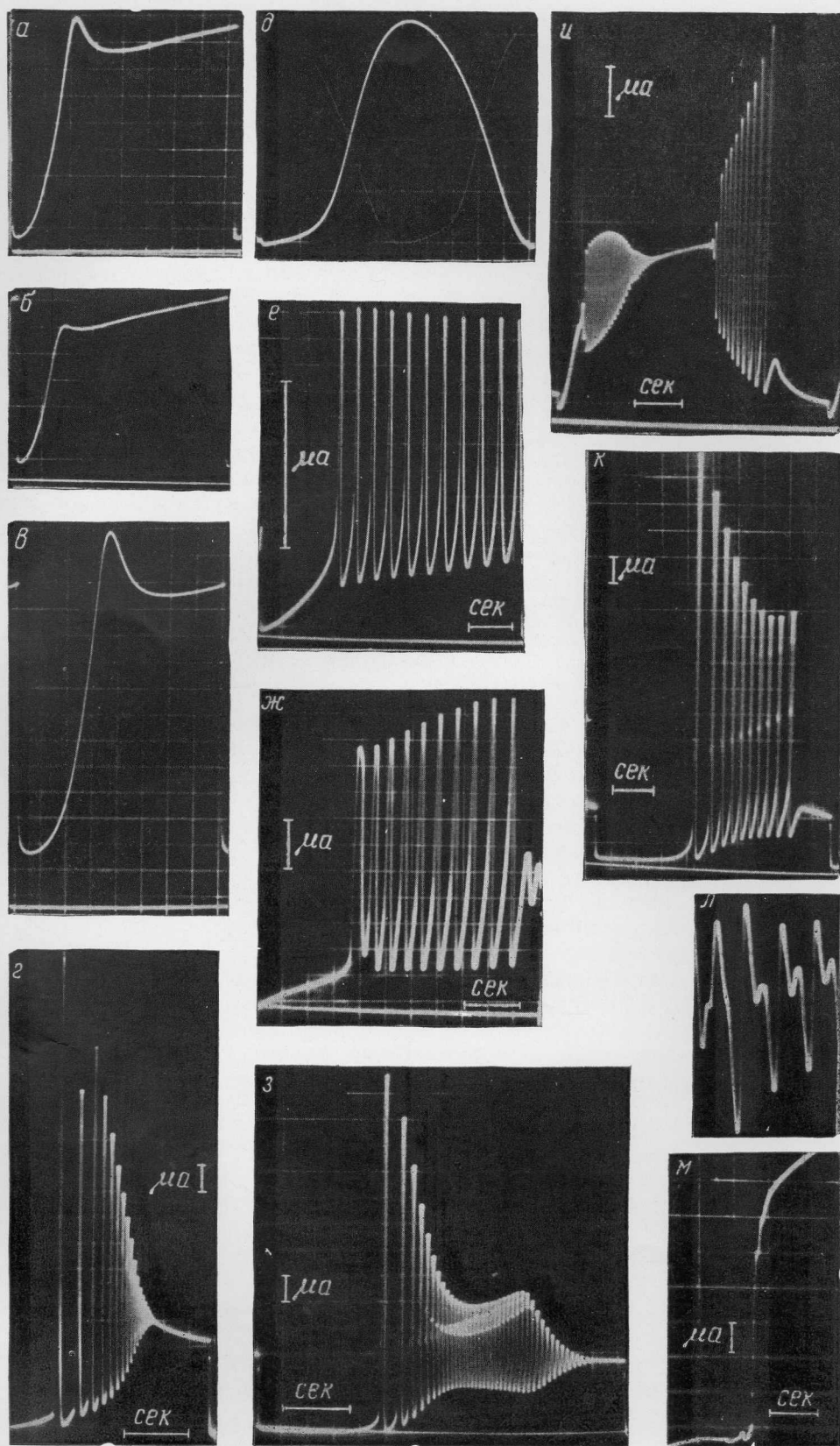


Рис. 2. Осциллограммы $I - t$ -кривых

на рис. 2б $I-t$ -кривая в растворе $10^{-3} N K_2S_2O_8 + 2 \cdot 10^{-3} N Na_2SO_4 + 5 \cdot 10^{-5} N La_2(SO_4)_3$ при $\varphi = -1,45$ в*.

Измерения $I-t$ -кривых в растворе $10^{-3} N K_3Fe(CN)_6$ показывают, что при $\varphi = -0,5$ ток пропорционален $t^{1/6}$, а при потенциалах минимума $I-\varphi$ -кривой протекает кинетический ток, пропорциональный $t^{3/2}$. На основании $I-t$ -кривых, измеренных в этом растворе при различных φ и исправленных на ток заряжения, была построена зависимость мгновенного тока $I_{мгн}$ от φ для $t = 3,3$ сек. На полученной таким образом $I-\varphi$ -кривой имеется плоский минимум. Таким образом, прямые измерения подтверждают вывод о форме кривой восстановления аниона $Fe(CN)_6^{3-}$, сделанный в работе (10). В присутствии катионов ТБА, ТАА и ТГА при потенциалах минимума $I-\varphi$ -кривой наблюдается такая же зависимость тока от времени, как и при восстановлении $S_2O_8^{2-}$. На рис. 2в приведена $I-t$ -кривая, измеренная в растворе $10^{-3} N K_3Fe(CN)_6 + 5 \cdot 10^{-5} N [(C_4H_9)_4 N]J$ при $\varphi = -1,4$. Влияние катионов La^{3+} на зависимость $I-t$ при восстановлении аниона $Fe(CN)_6^{3-}$ аналогично влиянию органических катионов и La^{3+} на восстановление $S_2O_8^{2-}$ (рис. 3).

Полная количественная теория $I-t$ -кривых для капельного электрода еще не создана. Разобран случай процесса электровосстановления, скорость которого линейно зависит от степени заполнения поверхности веществом, которое может как замедлять, так и ускорять реакцию (2). При объяснении формы $I-t$ -кривых, наблюдаемой при торможении реакций электровосстановления катионов, в (3) сделан вывод о необходимости учитывать, помимо заполнения поверхности, также и влияние изменения ψ_1 -потенциала, которое, согласно уравнению Фрумкина и Флорианович (7), приводит к экспоненциальной зависимости I от адсорбированного количества. В этом случае, однако, было рассмотрено лишь замедление процесса и количественная теория дана только для начального участка $I-t$ -кривой.

Рис. 3. $I-t$ -кривые при восстановлении $Fe(CN)_6^{3-}$ в растворе $10^{-3} N K_3Fe(CN)_6$ при $\varphi = -1,6$ в присутствии $La_2(SO_4)_3$ в концентрациях: 1—0; 2— $10^{-5} N$; 3— $2 \cdot 10^{-5} N$; 4— $3 \cdot 10^{-5} N$; 5— $5 \cdot 10^{-5} N$; 6— $10^{-3} N$

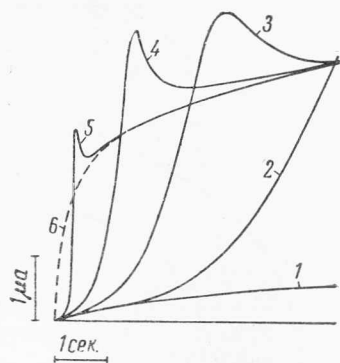
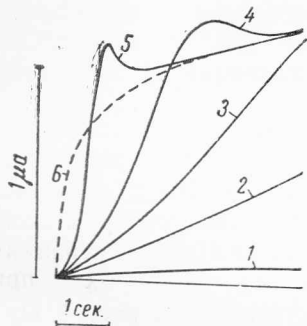


Рис. 1. $I-t$ -кривые при восстановлении $S_2O_8^{2-}$ в растворе $10^{-3} N K_2S_2O_8 + 5 \cdot 10^{-3} N Na_2SO_4$ при $\varphi = -1,1$ в присутствии $[(C_4H_9)_4 N]J$ в концентрациях: 1—0; 2— $2 \cdot 10^{-5} N$; 3— $3 \cdot 10^{-5} N$; 4— $5 \cdot 10^{-5} N$; 5— $10^{-4} N$; 6— $10^{-3} N$

Качественно наблюдаемую зависимость тока при восстановлении анионов, в частности появление максимумов $I_{мгн}$, превышающих обычный предельный ток диффузии по Ильковичу, можно объяснить следующим образом. В отсутствие катализатора (органических катионов или La^{3+}) восстановление $S_2O_8^{2-}$ и $Fe(CN)_6^{3-}$ протекает

очень медленно, так что концентрация анионов в околоэлектродном слое в начальный период роста капли сохраняется практически постоянной и равной концентрации этих частиц в объеме раствора. Поэтому к тому времени, когда на поверхности электрода накапливается достаточное для ускорения реакции

* Спад тока, наблюдаемый в самый начальный период роста капли на многих осциллограммах рис. 2, зависит от нефарадеевского (емкостного) тока, пропорционального $t^{-1/2}$ и сходящего на нет при росте t . В $I-t$ кривых рис. 1 и 3 были внесены исправления на емкостный ток.

количество катионов, концентрация анионов вблизи электрода остается еще большой. Это приводит к возникновению токов восстановления, превышающих значения I_d . В дальнейшем, однако, вещество вблизи электрода расходуется, ток падает и, когда концентрация анионов у поверхности падает до нуля, он приближается к значению I_d . По-видимому, заметное превышение $I_{\text{мгн}}$ над I_d может наблюдаться лишь при условии экспоненциальной зависимости скорости восстановления анионов от степени заполнения электрода катионами.

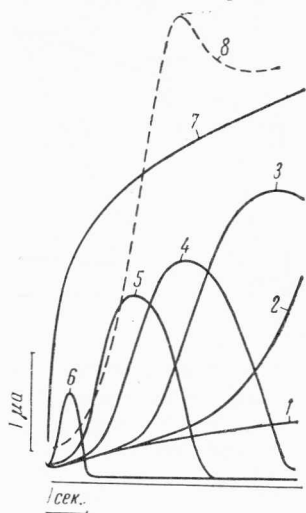


Рис. 4. $I-t$ -кривые при восстановлении PtCl_4^{2-} в растворе $10^{-3} \text{ N K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 4 \cdot 10^{-3} \text{ N Na}_2\text{SO}_4$ при $\phi = -0,87 \text{ в}$ присутствии $[(\text{C}_5\text{H}_{11})_4\text{N}]\text{Br}$ в концентрациях: 1—0; 2— $2 \cdot 10^{-5} \text{ N}$; 3— $3 \cdot 10^{-5} \text{ N}$; 4— $4 \cdot 10^{-5} \text{ N}$ (оциллограмма на рис. 2г); 5— $5 \cdot 10^{-5} \text{ N}$; 6— 10^{-4} N ; 7—зависимость I_d от t при восстановлении PtCl_4^{2-} ; 8— $I-t$ -кривая в растворе $10^{-3} \text{ N K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 5 \cdot 10^{-3} \text{ N Na}_2\text{SO}_4 + 3 \cdot 10^{-5} \text{ N } [(\text{C}_5\text{H}_{11})_4\text{N}]\text{Br}$ при $\phi = -1,1$

тормозит этот процесс. Результаты измерения $I-t$ -кривых при восстановлении PtCl_4^{2-} в присутствии ТАА представлены на рис. 4. При небольших концентрациях ТАА на поверхности наблюдается ускорение восстановления PtCl_4^{2-} и начальные участки $I-t$ -кривых, полученных в этом случае, напоминают начальные участки $I-t$ -кривых, описанных выше. Однако, когда на поверхности электрода накапливается достаточно большое количество ТАА, процесс восстановления PtCl_4^{2-} замедляется. Сопоставление кривых 3 и 8 рис. 4 показывает, что ТАА ускоряет восстановление PtCl_4^{2-} значительно слабее, чем восстановление $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. Причины этого были разобраны в (5). Для объяснения полученных в настоящей работе данных, по-видимому, недостаточно использовать только развитые ранее представления о влиянии органических катионов на восстановление анионов (5), но, вероятно, нужно учитывать и закрытие поверхности адсорбированными катионами, ведущее к торможению реакции. Когда ускорение процесса катионами выражено относительно слабо, при больших степенях заполнения наступает торможение реакции.

При определенных условиях $I-t$ -кривые, измеряемые в разбавленных растворах при потенциалах падающей характеристики $I-\phi$ -кривой, иска-

В работе (7) было обнаружено, что влияние катионов La^{3+} на восстановление $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ и $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ уменьшается, а при достаточно низких значениях концентрации La^{3+} , например $1,2 \cdot 10^{-5} \text{ N}$, совершенно исчезает при сильно отрицательных ϕ , и высказано предположение, что причиной этого является уменьшение периода капания ртутного электрода, в результате которого La^{3+} не успевает адсорбироваться. По $I-t$ -кривым, измеренным при восстановлении $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ и $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ в присутствии La^{3+} при различных значениях ϕ , нами была построена зависимость $I_{\text{мгн}}-\phi$ при постоянном t . Оказалось, что катионы La^{3+} при $C = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ N}$ ускоряют восстановление анионов как при менее, так и при более отрицательных ϕ , однако эффективность их действия в первом случае выше. Это явление, по-видимому, вызвано тем, что в указанных условиях измерений концентрация La^{3+} на поверхности электрода одинакова при различных ϕ и эффективность их действия должна быть выше при слабых зарядах поверхности, когда концентрация K^+ в двойном слое ниже.

Ранее было установлено измерениями $I-\phi$ -кривых (5), что ТАА в малых концентрациях ускоряет восстановление PtCl_4^{2-} при потенциалах ниспадающей ветви поляризационной кривой, а в больших концентрациях

жаются колебаниями тока. Впервые автоколебания при восстановлении $S_2O_8^{2-}$ на ртути были обнаружены (¹¹). На рис. 2г представлена $I-t$ -кривая, полученная нами в растворе $10^{-3} N K_2S_2O_8 + 3 \cdot 10^{-5} N [(C_4H_9)_4N]J$ при напряжении на ячейке $U = -1,29$ в (анод — Hg в том же растворе). Автоколебания наблюдаются также в $10^{-3} N K_3Fe(CN)_6$ при подключении к ячейке сопротивления $R = 47$ ком (рис. 2е, $U = -0,8$ в). Автоколебания в растворе $10^{-3} N K_2PtCl_4 + 3 \cdot 10^{-5} N [(C_4H_9)_4N]J$ приведены для $U = -1,09$ в на рис. 2з и для $U = -1,10$ в на рис. 2к. В растворе $10^{-3} N K_2PtCl_4 + 5 \cdot 10^{-5} N [(C_4H_9)_4N]J + 10^{-1} N Na_2SO_4$ при $U = -1,2$ в удается наблюдать колебания тока для различных моментов жизни капли (рис. 2и, $R = 30$ ком). Наблюдение колебаний в этом случае представляет интерес также и потому, что на $I-\phi$ -кривой в исследованном растворе имеется падающая характеристика, но отсутствует полярографический максимум первого рода. Колебания наблюдаются при восстановлении аниона CrO_4^{2-} , для которого $I-\phi$ -кривая имеет падающую характеристику (¹²), в растворе $10^{-3} N K_2CrO_4 + 3 \cdot 10^{-5} N (C_4H_9)_4NJ$ при $U = -0,97$ в (рис. 2ж). Зависимость частоты и амплитуды автоколебаний от напряжения в изученных случаях находится в соответствии с результатами работы (¹¹) и, по-видимому, связана с различным состоянием приэлектродного слоя в начальный момент колебаний. Форма колебаний совпадает с описанной в (¹¹), хотя в некоторых случаях наблюдались более сложные колебания (на рис. 2л представлены некоторые из колебаний рис. 2з в увеличенном в 16 раз масштабе по t). В $10^{-3} N K_2S_2O_8$, $10^{-3} N K_2PtCl_4$ и $10^{-3} N HgCl_2$ без добавок колебания в условиях, в которых проводились данные исследования, не наблюдаются, а происходят перескоки тока до значений I на полярографическом максимуме. Однако в первых двух случаях при переходе на максимум наблюдаются характерные зигзагообразные задержки, описанные в (¹¹) (показаны стрелками на рис. 2м, $10^{-3} N K_2S_2O_8$, $U = -1,1$ в) *. Из проведенных опытов следует, что колебания исчезают при уменьшении сопротивления в цепи, поэтому в основной части работы измерения производились с растворами, содержащими Na_2SO_4 в небольших концентрациях.

Кафедра электрохимии
Московского государственного университета
им. М. В. Ломоносова

Поступило
22 XI 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ P. Delahay, I. Trachtenberg, J. Am. Chem. Soc., **78**, 2355 (1957); **80**, 2094 (1958); R. Schmid, C. Reilley, J. Am. Chem. Soc., **80**, 2087 (1958). ² J. Weber, J. Koutecký, J. Koryta, Zs. Elektrochem., **63**, 583 (1959). ³ J. Kůta, J. Weber, J. Koutecký, Coll. Czechoslov. chem. Commun., **25**, 2376 (1960). ⁴ V. Volková, Nature, **185**, 743 (1960). ⁵ A. Frumkin, Trans. Farad. Soc., **55**, 156 (1959); Н. В. Николаева-Федорович, Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий, Coll. Czechoslov. chem. Commun., **25**, 2982 (1960). ⁶ Т. А. Крюкова, ДАН, **65**, 517 (1949). ⁷ А. Н. Фрумкин, Г. М. Флорианович, ДАН, **80**, 907 (1951); ЖФХ, **29**, 1827 (1955). ⁸ А. Н. Фрумкин, Б. Б. Дамаскин, ДАН, **129**, 862 (1959). ⁹ С. Б. Цфасман, Электронные полярографы, М., 1960. ¹⁰ А. Н. Фрумкин, О. А. Петрий, Н. В. Николаева-Федорович, ДАН, **128**, 1006 (1959). ¹¹ А. Я. Гохштейн, А. Н. Фрумкин, ДАН, **132**, 388 (1960). ¹² L. Gierst, Cinétique d'approche et réactions d'électrodes irréversibles, Bruxelles, 1958.

* Тот факт, что колебания лучше наблюдаются в присутствии небольших добавок ТБА, связан, вероятно, с влиянием катионов на $I-\phi$ -кривую, в частности, с появлением на ней небольшого участка предельного тока, разделяющего полярографический максимум первого рода и падающую ветвь $I-\phi$ -кривой. Вместе с тем, колебания, которые наблюдаются в присутствии La^{3+} или небольших (порядка $10^{-4} N$) добавок Na_2SO_4 , все же отличаются по частоте и амплитуде от колебаний, получающихся при добавках ТБА.