

С. Г. МАЙРАНОВСКИЙ, Л. Д. КЛЮКИНА и академик А. Н. ФРУМКИН

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ ДВОЙНОГО СЛОЯ НА ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЕ ПОВЕРХНОСТНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЛНЫ ВОДОРОДА

В буферных растворах заряд доноров протонов (кислотных компонентов) всегда на единицу выше заряда сопряженных с ними оснований, поэтому вблизи отрицательно заряженной поверхности электрода отношение концентрации кислот к концентрации сопряженных оснований должно превышать ее значение в массе раствора (1). Кислоты и основания в растворе находятся между собой в протолитическом равновесии, причем отношение между концентрациями кислоты и сопряженного с ней основания, вне зависимости от присутствия в растворе других кислот и оснований, определяется величиной константы диссоциации данной кислоты и концентрацией ионов водорода. Увеличение отношения концентраций кислота : основание вблизи катода, отвечающее сдвигу протолитического равновесия, можно поэтому выразить через уменьшение рН в прикатодной области по сравнению с объемом раствора.

Величина сдвига рН под действием поля электрода достигает максимального значения на поверхности электрода и по мере удаления от нее в раствор быстро уменьшается. Поэтому, если рассматривать электродные процессы с предшествующей химической протонизацией деполяризатора, нетрудно убедиться, что чем тоньше реакционный слой, в пределах которого протекает предшествующая реакция протонизации, тем сильнее на нее оказывает влияние поле электрода (2). Максимальное действие поля, очевидно, должно проявляться для процессов протонизации, протекающих на самой поверхности электрода с участием адсорбированных веществ, т. е. в случае «поверхностных» предшествующих реакций (3). Увеличение концентрации ионов водорода у поверхности электрода по сравнению с объемом раствора зависит от величины падения потенциала в диффузионной части двойного электрического слоя, обозначаемого обычно как ψ_1 -потенциал, и определяется (4):

$$[H^+]_s = [H^+]_0 e^{-\psi_1 F/RT}, \quad (1)$$

где $[H^+]_s$ и $[H^+]_0$ — концентрация ионов водорода у поверхности электрода и в глубине раствора соответственно.

В настоящей работе исследовалось влияние концентрации и природы индифферентных электролитов, изменяющих величину ψ_1 -потенциала, на «поверхностные» каталитические волны водорода. Объектом изучения служила вторая волна, вызываемая хинином (точнее, его гидрированным производным (5)) в боратных растворах с постоянной аналитической концентрацией борной кислоты (0,04 М) при постоянном рН 9,5 (добавление LiOH, NaOH или KOH соответственно) в присутствии различных количеств хлоридов щелочных металлов: Li, Na, K, Rb, Cs. Полярограммы снимались на регистрирующем полярографе ПЭ-312 в термостатированной ячейке с выносным анодом при 25°. Капельный электрод с принудительным отрывом капель имел характеристики: $m = 1,98$ мг/сек, $t = 0,28$ сек. Для внесения поправок на остаточный ток для каждого из исследуемых растворов снималась кривая фона. Кислород воздуха из растворов удалялся продуванием азота. По сравнению с (3) условия опытов в настоящей работе были выбраны такими, чтобы увеличить долю поверхностного слагаемого в общем значении каталитического тока (более высокие рН, меньшие концентрации катализатора и электролитов). О низком значении объемного тока в условиях опытов данной работы свидетельствует почти полное исчезновение каталитической волны при достаточном повышении концентрации солей.

Форму поверхностных каталитических волн приближенно можно выразить совокупностью уравнений (6):

$$E = E_{1/2}^0 - \frac{RT}{\alpha F} \ln \frac{i^0}{i_{\text{пр}}^0 - i^0}; \quad (2) \quad i/i^0 = e^{-a\varphi}, \quad (3)$$

причем (2) показывает зависимость тока i^0 , который имел бы место в отсутствие десорбции катализатора, от потенциала, а (3) учитывает изменение тока, происходящее вследствие уменьшения количества адсорбированного катализатора с ростом потенциала (7). Согласно А. Н. Фрумкину (7), $a = (c - c') : 2RT\Gamma_{\infty}$, где c и c' — соответственно интегральные емкости двойного слоя в отсутствие поверхностноактивного вещества и при полном покрытии им поверхности электрода, φ — потенциал, измеренный относительно потенциала максимальной адсорбции.

На рис. 1 в качестве примера приведены (точками) значения каталитических токов в $3 \cdot 10^{-6}$ М растворе хинина в присутствии различных количеств хлористого натрия; кривые построены по уравнениям (2) и (3). Данные, использованные при построении этих кривых, приведены в табл. 1. Величины c растворов солей NaCl и KCl находились графическим интегрированием кривых дифференциальной емкости (8) с последующей интерполяцией

Рис. 1. Каталитические волны хинина в боратном буферном растворе (рН 9,5) с $3 \cdot 10^{-6}$ М хинина при различных концентрациях Na^+ : 1—0,040; 2—0,045; 3—0,05; 4—0,055; 5—0,060; 6—0,070; 7—0,080 М

полученных значений для соответствующих концентраций солей. Все величины c взяты для $E = -1,85$ в (нас. к. э.), для c' во всех случаях принималось $5,0 \text{ } \mu\text{F}/\text{см}^2$. Вследствие необратимости «поверхностной» каталитической волны (9), величины $E_{1/2}^0$ с ростом концентрации соли становились положительнее на величину изменения ψ_1 -потенциала (см. табл. 1) (4).

Как видно из рис. 1, с ростом концентрации ионов натрия высота каталитической волны уменьшается. Для поверхностных токов, близких к предельному, можно написать (6),

$$i_{\text{пр}}^0 = sF\rho_s\Gamma^0 \text{ и } i_{\text{пр}} = sF\rho_s\Gamma, \quad (4)$$

где Γ^0 и Γ — поверхностная концентрация адсорбированного катализатора в данном растворе при потенциале максимальной адсорбции и при данном потенциале соответственно $\rho_s = k_1 [\overline{\text{DH}}_1^+]_s + k_2 [\overline{\text{DH}}_2^+]_s + \dots$ — суммарная константа скорости протонизации катализатора под действием различных кислот $[\text{DH}^+]$ в растворе.

Таблица 1

Влияние концентрации NaCl и KCl на каталитические волны в растворе хинина

Общая конц. М+	NaCl					KCl				
	$-\psi_1$, мВ расщ.	$i_{\text{пр}}^0$, μA	i_M , μA	$E_{1/2}^0$, В оп.	a , В ⁻²	$i_{\text{пр}}^0$, μA	i_M , μA	$E_{1/2}^0$, В оп.	a , В ⁻²	
0,040	157,6	106,0	1,18	1,85	8,5	154,0	1,52	1,81	9	
0,045	154,4	92,8	1,10	1,845	8,5	121,5	1,38	1,80	9	
0,050	151,8	76,8	0,93	1,84	8,55	107,5	1,22	1,80	9	
0,055	149,3	69,7	0,83	1,84	8,6	—	—	—	—	
0,060	147,2	61,3	0,73	1,835	8,6	70,0	0,88	1,79	9	
0,070	142,7	42,5	0,535	1,83	8,7	50,2	0,608	1,79	9,1	
0,080	139,5	35,1	0,43	1,83	8,8	—	—	—	—	

Пренебрегая протонодонорным действием воды по сравнению с действием H^+ и H_3BO_3 , можно написать:

$$r_s = k_{H^+} [H^+]_s + k_{BK} [H_3BO_3]_s = k [H^+]_s, \quad (5)$$

так как изменение эффективной $[H_3BO_3]_s$ пропорционально $[H^+]_s$ ⁽¹⁰⁾.

При дальнейших рассуждениях будем считать, что $k = \text{const}$, пренебрегая небольшими по величине солевыми эффектами (изменением констант диссоциации и скорости реакций при изменении ионной силы раствора).

Из (4), принимая во внимание (1) и (5), получаем

$$i_{\text{пр}}^0 \approx s F k \Gamma^0 [H^+]_0 e^{-\psi_1 F / RT}. \quad (6)$$

На рис. 2 приведена зависимость $i_{\text{пр}}^0$ от $e^{-\psi_1 F / RT}$ для растворов, содержащих Na^+ (1) и K^+ (2). Величины ψ_1 рассчитывались по теории диффузного двойного слоя в предположении постоянной емкости гельмгольцевского слоя $c = 18 \mu F / \text{см}^2$ ⁽¹¹⁾.

Прямолинейный характер зависимости $i_{\text{пр}}^0$ от $e^{-\psi_1 F / RT}$ (прямые 1 и 2) свидетельствует о справедливости уравнения (6). На том же рис. 2 кривые 1' и 2' представляют изменение наблюдаемого каталитического тока в максимуме волны i_m в виде функции $e^{-\psi_1 F / RT}$. Как видно из рис. 2, пропорциональность между i_m и $e^{-\psi_1 F / RT}$ не сохраняется. Это и следовало ожидать, так как при увеличении концентрации солей вследствие роста емкости c повышается значение коэффициента a в (3), что означает более быстрое падение адсорбируемости катализатора при увеличении отрицательного потенциала ⁽⁷⁾.

Оценка влияния различных факторов по изменению i_m имеет лишь приближенный характер, так как i_m отвечает не предельному току $i_{\text{пр}}^0$, а току на подъеме волны ⁽³⁾. На ток i_m , таким образом, влияет не только скорость прямой реакции $r_s \Gamma$, но в известной степени и обратной реакции $r_{s\sigma} \sigma_s \Gamma^+$, приводящей к депротонизации катализатора. С ростом ионной силы раствора константа равновесия на поверхности $\sigma_s = [BH]_s / [BH^+]_s = K_A / [H^+]_s$ повышается и, следовательно, при потенциалах, при которых еще не достигается $i_{\text{пр}}^0$ (в частности, в области i_m), увеличивается влияние обратной реакции, приводящее к большему, чем для $i_{\text{пр}}^0$, снижению i_m . Таким образом, наблюдаемые каталитические токи с ростом ионной силы раствора уменьшаются как из-за падения отрицательного ψ -потенциала, приводящего к уменьшению концентрации доноров протонов у электрода, так и из-за понижения адсорбируемости катализатора.

Большое влияние на поверхностные волны оказывает и природа катиона индифферентного электролита. Недавно было показано ^(8, 12, 13), что катионы щелочных металлов с большими радиусами показывают сверхэквивалентную адсорбцию на поверхности электрода. Следствием этого является уменьшение абсолютной величины ψ -потенциала и повышение емкости двойного слоя в растворах солей щелочных металлов от лития к цезию ^(12, 13).

Влияние природы катионов видно из данных табл. 2. Изменение ψ -потенциала при переходе от Li^+ к K^+ приводит, согласно (6), к уменьшению $i_{\text{пр}}^0$. С другой стороны, повышение c , а следовательно, и a увеличивает крутизну спада на наблюдаемых волнах и снижает значение их i_m . Еще заметнее

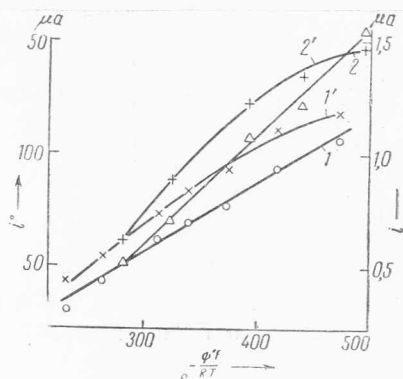


Рис. 2. Зависимость $i_{\text{пр}}^0$ от $e^{-\psi_1 F / RT}$ для каталитических волн в растворе с различной концентрацией: 1 — Na^+ ($C_{\text{хин}} = 3 \cdot 10^{-6} M$), 2 — K^+ ($C_{\text{хин}} = 6 \cdot 10^{-6} M$); 1', 2' — та же зависимость для i_m

Сравнительное влияние природы катиона индифферентного электролита на каталитические волны хинина в растворе 0,04 N $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$

Добавл. соль	Конц. соли	$i^0_{\text{пр}}$, μA	i_m , μA набл.	$E^0_{1/2}$ оп'в	$\bar{C}$, $\mu\text{F}/\text{cm}^2$	a , в^{-2}
—	—	300	2,8	1,9	18,00	8,35
LiCl	$5 \cdot 10^{-3}$	278	2,6	1,9	18,00	8,35
LiCl	$1 \cdot 10^{-2}$	242	2,5	1,89	18,10	8,40
NaCl	$5 \cdot 10^{-3}$	248	2,55	1,87	18,25	8,50
NaCl	$1 \cdot 10^{-2}$	196	2,40	1,87	18,25	8,50
KCl	$5 \cdot 10^{-3}$	222	2,2	1,87	19,00	9,00
KCl	$1 \cdot 10^{-2}$	172	1,7	1,87	19,00	9,00
RbCl	$5 \cdot 10^{-3}$	183	1,64	1,86	19,8	9,5
CsCl	$1 \cdot 10^{-3}$	182	1,86	1,85	20,02	9,6
CsCl	$5 \cdot 10^{-3}$	27,7	0,4	1,80	20,02	9,6

снижение каталитических токов проявляется при введении в раствор солей Rb^+ и Cs^+ . В табл. 2 приведены результаты опытов, когда при неизменной концентрации хинина ($3 \cdot 10^{-6} \text{ M}$) в 0,04 M

раствор борнокислого лития (pH 9,5) вводились дополнительно соли щелочных металлов. Из данных табл. 2 видно, что действие солей на $i^0_{\text{пр}}$ и i_m каталитических волн заметно возрастает от Li^+ к Cs^+ . Так, доведение раствора до $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ по CsCl превышает по действию $1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ раствор NaCl, а $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ раствор RbCl оказывает значительно большее действие, чем $1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ LiCl.

При построении теоретических кривых по уравнениям (2) и (3) (например, кривых рис. 1) из-за громоздкости расчетов мы принимали, что $a = \text{const}$. В действительности же вследствие увеличения c , особенно при потенциалах, близких к $-1,9 \div -2,0$ в (нас. к. э.) величина a несколько возрастает с увеличением катодного потенциала (вследствие увеличения c). Если

учесть изменение a с потенциалом

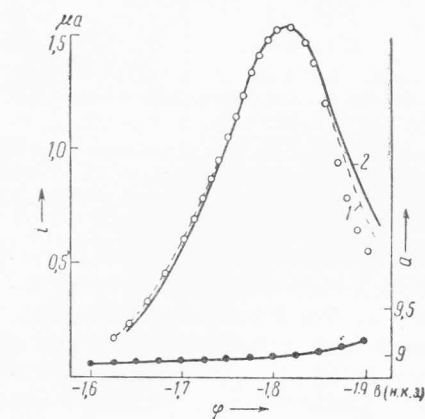


Рис. 3. 1 — каталитическая волна, построенная с учетом изменения a с потенциалом. 2 — построенная в предположении, что $a = \text{const}$; точки — экспериментальные значения токов для $6 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ раствора хинина в 0,04 N $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Нижняя кривая — зависимость a от E

(кривая 3 рис. 3), то теоретически построенная кривая лучше согласуется с экспериментальной (см. рис. 3).

Институт электрохимии
Академии наук СССР

Поступило
1 VII 1961

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Фрумкин, Zs. phys. Chem., (A), **164**, 121 (1933).
- ² M. Breiter, M. Kleinerman, P. Delahay, J. Am. Chem. Soc., **80**, 5111 (1958); L. Gierst, H. Nurgwitz, Zs. Elektrochem., **64**, 36 (1960); Z. Grabowski, E. Bartel, Roczn. chem., **34**, 611 (1960); С. Г. Майрановский, Я. Коутецкий, В. Гануш, ЖФХ (в печати).
- ³ С. Г. Майрановский, ДАН, **132**, 1352 (1960).
- ⁴ А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, М., 1952, стр. 176.
- ⁵ J. Bartek, M. Chernoch, F. Sontavy, Coll., **19**, 605 (1954).
- ⁶ С. Г. Майрановский, ДАН, **133**, 162 (1960).
- ⁷ А. Н. Фрумкин, Тр. Физ.-химич. инст. им. Карпова, **5**, 3 (1926).
- ⁸ Б. Б. Дамаскин, Канд. диссертация, М., 1959; D. Graham, J. Electrochem. Soc., **98**, 344 (1951).
- ⁹ С. Г. Майрановский, ДАН, **120**, 1294 (1958).
- ¹⁰ С. Г. Майрановский, ДАН (в печати).
- ¹¹ В. С. Багоцкий, ДАН, **58**, 1387 (1947).
- ¹² А. Н. Фрумкин, Б. Б. Дамаскин, Н. В. Николаева-Федорович, ДАН, **115**, 751 (1957).
- ¹³ Б. Б. Дамаскин, Н. В. Николаева-Федорович, А. Н. Фрумкин, ДАН, **121**, 129 (1958).