

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

ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ АНИОНОВ И ЯВЛЕНИЯ АДСОРБЦИИ НА КАПЕЛЬНОМ ЭЛЕКТРОДЕ ИЗ АМАЛЬГАМЫ ТАЛЛИЯ

Согласно теории замедленного разряда различие в скоростях процесса при одинаковом потенциале электродов при отсутствии специфической адсорбции исходного вещества и продукта реакции возникает из-за различия в величинах ψ_1 -потенциалов, которые зависят от положения т. н. з. ⁽¹⁾. При сдвиге т. н. з. в отрицательную сторону ψ_1 -потенциалы становятся более положительными, что должно приводить к увеличению скорости восстановления анионов. Как следует из измерений на твердых электродах ⁽³⁾, а также на капельном электроде из амальгамы таллия ⁽⁴⁾, т. н. з. которой может быть сильно смещена в отрицательную сторону ⁽⁵⁾, расположение I , ϕ -кривых восстановления аниона $S_2O_8^{2-}$ для различных катодов определяется последовательностью т. н. з. Изучение восстановления анионов на электроде из амальгамы таллия привело Делахей и Клайнермана ⁽⁶⁾ к выводу об удовлетворительном согласии наблюдаемого при увеличении содержания Тl в амальгаме эффекта ускорения реакций с теорией замедленного разряда.

Нами было исследовано электровосстановление анионов $S_2O_8^{2-}$ и $Fe(CN)_6^{3-}$ на капельном электроде из амальгам таллия концентрации 40; 26; 9 и 1% и аниона $PtCl_4^{2-}$ на 40% Тl(Hg)*. Приготовление амальгам (существенного различия в опытах с амальгамами из спектрально чистого и химически чистого Тl не обнаружено) и их анализ проводились по методике, описанной в ⁽⁷⁾. Т. н. з. 40% Тl(Hg), определенная по минимуму на кривой дифференциальной емкости C в $10^{-2} N$ NaF, оказалась равной $-0,925$ в, в согласии с ^(5,7). Для амальгам других концентраций т. н. з. не определялись и использовались их значения из ⁽⁵⁾. Потенциалы в работе даны в вольтах по н.к.э. Как следует из проведенных измерений, в соответствии со сдвигом т. н. з., спад тока на I , ϕ -кривых изученных анионов смещается в отрицательную сторону при увеличении содержания Тl в амальгаме.

Скорость восстановления анионов возрастает при сдвиге т. н. з. в отрицательную сторону. Минимум на I , ϕ -кривой практически исчезает при добавке $4 \cdot 10^{-3} N$ CsCl к $10^{-3} N$ $K_2S_2O_8$ (тогда как на ртути для устранения минимума необходимо добавить $\sim 5 \cdot 10^{-2} N$ CsCl). Из полученных данных также следует, что скорость восстановления $S_2O_8^{2-}$ резко возрастает при увеличении радиуса катионов фона. С другой стороны, измерение C , ϕ -кривых в растворах KCl и CsCl показывает увеличение C при замене K^+ на Cs^+ при отрицательных ϕ , как и на ртути.

Из приведенного на рис. 1 сопоставления исправленных на концентрационную поляризацию по теории Меймана — Багоцкого кривых восстановления $S_2O_8^{2-}$ на 40% Тl (Hg) с соответствующими кривыми для Hg следует, что эффект ускорения реакции при переходе к амальгаме в сильной степени зависит от потенциала и при больших ϕ делается мало заметным. На 9% Тl (Hg) скорость восстановления $S_2O_8^{2-}$ при $\phi > -1,45$ в практически совпадает со скоростью реакции на ртути. Качественно это явление можно понять, если учесть отрицательную адсорбцию атомов

* При измерениях на 40% Тl (Hg) было обнаружено, что катионы щелочных металлов выделяются при ϕ , более отрицательных, чем на Hg. По-видимому, это связано со сдвигом стационарного потенциала амальгам щелочных металлов при переходе от Hg к 40% Тl (Hg). Подробно это явление не было изучено.

Tl на поверхности амальгамы при отрицательных φ , в результате которой концентрация Tl в поверхностном слое падает с ростом $-\varphi$, а в случае амальгам с концентрацией Tl $< 10\%$ при больших $-\varphi$ делается равной нулю (5). Расчет кривых зависимости заряда поверхности от φ по данным работы (7) в сравнении с данными для ртути показывает, что кривые заряда для обоих электродов сближаются с увеличением $-\varphi$ и для 9% Tl (Hg), начиная с $\sim -1,5$ в, практически совпадают.

Аналогичный эффект ускорения, убывающий с $-\varphi$, наблюдается также при восстановлении на Tl(Hg) анионов $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ и PtCl_4^{2-} . Торможение восстановления PtCl_4^{2-} полностью снимается в присутствии 1N KCl, тогда как на ртути в аналогичных условиях сохраняется узкий и глубокий минимум. Определение заряда реагирующей частицы по методу, предложенному в (2), на 40% Tl (Hg) приводит к $n_1 = -2$ в случае $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ и к значениям, промежуточным между -1 и -2 для аниона PtCl_4^{2-} , как на ртутном электроде на фоне CsCl.

Для количественного сопоставления полученных данных с теорией замедленного разряда необходимо знание зависимости ψ_1 от φ и концентрации фона. В простейшем случае можно принять, что $\psi_1 = \psi_0$. Расчет ψ_0 -потенциалов был выполнен с использованием C, φ -кривых для ртути и амальгам Tl, полученных в (7). При таком расчете автоматически учитывается и влияние отрицательной адсорбции Tl на ψ_0 , поскольку последняя влияет на величину C . Найденные ψ_0 были использованы для расчета и.т.з. (8), которые были сопоставлены с кривыми для ртути. При количественном согласии теории с опытом должно наблюдаться совпадение кривых, относящихся к электродам из различных металлов.

Для аниона $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ исправленные кривые совпадают со ртутными в пределах 20—25% при отрицательных φ как для 40% (рис. 2), так и для 9% Tl (Hg). Различия при φ , близких к т. н. з. амальгам, по-видимому, вызваны, как и отклонение тафелевских зависимостей от прямолинейности, специфической адсорбцией аниона $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.

При восстановлении $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ и PtCl_4^{2-} и.т.з. по форме и наклону совпадают с полученными на ртути. Однако они лежат ниже, чем кривые для ртути. Это означает, что на опыте ускорение восстановления $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ и PtCl_4^{2-} при переходе к Tl(Hg) оказывается несколько меньше, чем следовало бы ожидать при $\psi_1 = \psi_0$. Возможно, что в случае PtCl_4^{2-} причиной этого являются различные условия адсорбции продукта реакции — Pt — на поверхности ртути и амальгамы.

Если предположить, что центр заряда в переходном состоянии локализован во внутренней части двойного слоя, то и.т.з. расположатся заметно ниже ртутных уже при расположении центра на расстояниях, составляющих $\sim 4\text{--}5\%$ от толщины плотного слоя. Таким образом, ре-

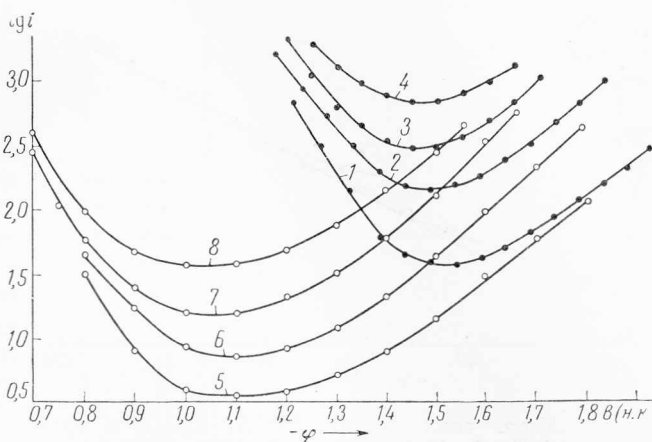


Рис. 1. Зависимость скорости восстановления $10^{-3}N$ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ от потенциала на 40% амальгаме таллия (1—4) и на Hg (5—8) в присутствии KCl в концентрациях: 1, 5—0; 2, 6— $10^{-3}N$; 3, 7— $2 \cdot 10^{-3}N$; 4, 8— $4 \cdot 10^{-3}N$

зультаты сопоставления теории с опытом, как и определение α ⁽⁸⁾, в высокой степени зависят от допущений о положении центра активированного комплекса в плотном слое. С другой стороны, при вынесении центра заряда за внешнюю плоскость Гельмгольца в глубь раствора на расстояния до ~ 1 Å не происходит заметного нарушения вывода о согласии теории с опытом*.

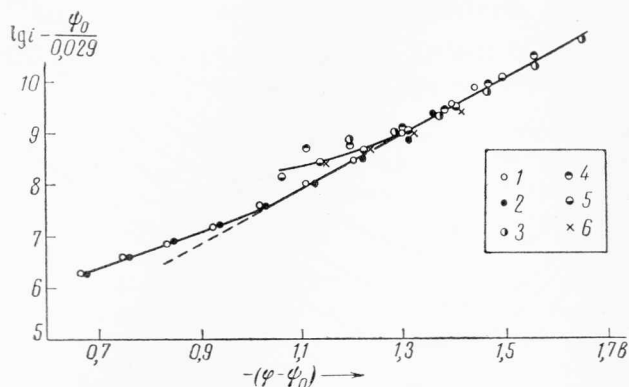


Рис. 2. И.т.з. восстановления $10^{-3} N$; $K_2S_2O_8$ в присутствии KCl: $2 \cdot 10^{-3} N$ (1) и $4 \cdot 10^{-3} N$ (2) на Hg и 0 (3), $10^{-3} N$ (4) $2 \cdot 10^{-3} N$ (5) и $4 \cdot 10^{-3} N$ (6) на 40% амальгаме Tl

Таким образом, если предположить, в соответствии с теорией замедленного разряда, что и.т.з. для различных электродов должны совпадать, то можно сделать вывод, что при отрицательных ϕ центр заряда при восстановлении анионов должен располагаться близко к внешней плоскости Гельмгольца или на небольших расстояниях от нее в диффузном слое. Нами было изучено также влияние органических катионов $[C_4H_9)_4N]^+$,

$[(C_5H_{11})_4N]^+$ и $[(C_6H_{13})_4N]^+$ на восстановление $S_2O_8^{2-}$, $Fe(CN)_6^{3-}$ и $PtCl_4^{2-}$ на амальгаме таллия, закономерности которого оказались полностью аналогичными обнаруженным ранее на ртути ⁽⁹⁾. Из кинетических измерений на 40% Tl(Hg) вытекало, однако, что область потенциалов адсорбции катионов, несмотря на сдвиг т. н. з. в отрицательную сторону, остается примерно такой же, как и на ртути ⁽⁹⁾. Для подтверждения этого были выполнены измерения C , ϕ -кривых в $10^{-2} N Na_2SO_4$ с различными добавками органических катионов. Кроме того, для изучения влияния природы электрода на адсорбцию органических веществ измерены C , ϕ -кривые в $0,1 N$ KCl, содержащем различные концентрации n - $C_6H_{13}OH$, десорбция которого наблюдается при менее отрицательных потенциалах, чем для органических катионов (рис. 3). Потенциалы десорбционных пиков ϕ_d и соответствующие им заряды поверхности ϵ_d в растворах без добавок органических веществ представлены в табл. 1.

Таблица 1

Фон	Адсорбирующееся вещество		Hg		40% Tl(Hg)	
			$-\phi_d$	$-\epsilon_d$	$-\phi_d$	$-\epsilon_d$
0,1N KCl	n - $C_6H_{13}OH$	$5 \cdot 10^{-3} M$	1,0	9,75	1,18	6,9
		$10^{-2} M$	1,09	11,20	1,24	8,4
		насыщ.	1,32	14,90	1,45	13,2
$10^{-2} N$ Na_2SO_4	$[(C_4H_9)_4N]^+$	$10^{-4} N$	1,75	21,0	1,80	20,55
		$10^{-3} N$	1,80	21,95	1,85	21,45
	$[(C_5H_{11})_4N]^+$	$10^{-4} N$	1,75	21,0	1,81	20,6
		$10^{-3} N$	1,82	22,35	1,87	21,85
	$[(C_6H_{13})_4N]^+$	$10^{-4} N$	1,79	21,7	1,84	21,25

Полученные данные показывают, что ϕ_d сдвигаются в отрицательную сторону значительно меньше, чем т.н.з. Такой же результат вытекает из измерений электрокапиллярных кривых в присутствии i - $C_5H_{11}OH$ ⁽⁵⁾ и был

* При восстановлении $Fe(CN)_6^{3-}$ при удалении центра от поверхности электрода совпадение исправленных кривых с ртутными улучшается и одновременно происходит их спрямление ⁽⁸⁾. Однако для истолкования полученного результата требуется дальнейшее исследование.

отмечен для смеси тимола, β -нафтола и дифениламина (¹⁰). Это явление может быть объяснено уменьшением энергии адсорбции органических веществ при переходе к 40% Tl(Hg). На этот эффект указывает значительно меньшее снижение C вблизи т. н. з. в присутствии $n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$ на амальгаме, чем в случае ртути, причем различие особенно отчетливо выражено для малых концентраций добавок. Следствием этого являются также значительно большие значения ϵ_d ртути.

При адсорбции органических катионов Φ_d имеют большие отрицательные значения, при которых наблюдается значительная отрицательная адсорбция Tl. Поэтому ϵ_d на Tl(Hg) практически совпадают с ϵ_d для ртути.

Отрицательная адсорбция Tl является также причиной того, что Φ , при которых величины C в 0,1 N KBr и KJ совпадают с величинами C в 0,1 N KCl, составляют на 40% Tl(Hg) соответственно $\sim -1,30$ и $\sim -1,45$ в, т.е. сдвинуты по сравнению с ртутным электродом в отрицательную сторону на 350 мВ в первом случае и на 250 мВ во втором при сдвиге т.н.з. на 450 мВ.

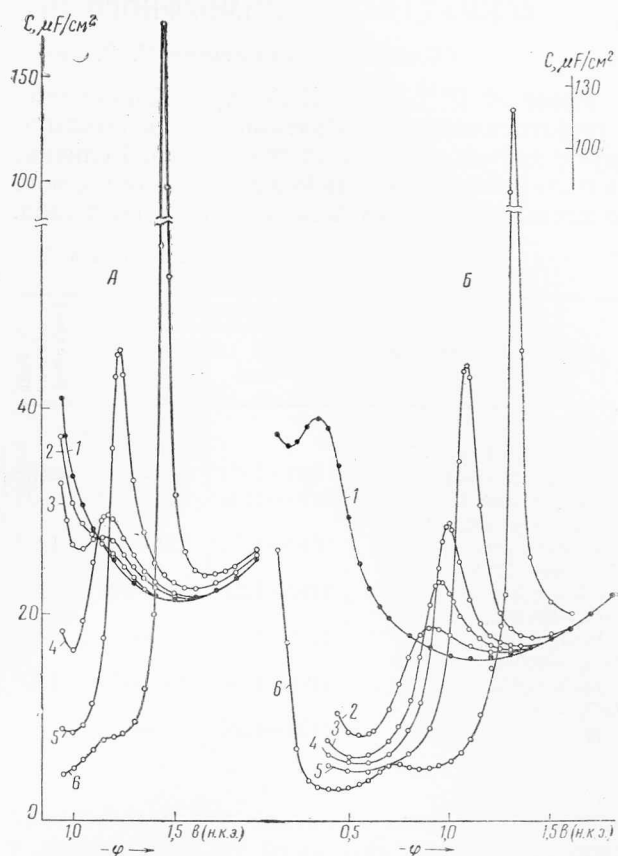


Рис. 3. Кривые дифференциальной емкости на ртутном капельном электроде (Б) и на капельном электроде из 40% Tl(Hg) (А) в 0,1 N растворе KCl (1) и в присутствии $n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$ в концентрациях: 2— 10^{-3} N; 3— $3,5 \cdot 10^{-3}$ N; 4— $5 \cdot 10^{-3}$ N; 5— 10^{-2} N; 6—насыщенный раствор

Институт электрохимии Академии наук СССР
Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
18 VII 1962

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Фрумкин, Тр. 4-го совещания по электрохимии, 1956, Изд. АН СССР, 1959, стр. 21.
- ² А. Н. Фрумкин, О. А. Петрий, ДАН, **147**, № 2 (1962).
- ³ Н. В. Николаева, Н. С. Шапиро, А. Н. Фрумкин, ДАН, **86**, 581 (1952); А. А. Дьяков, ДАН, **93**, 685 (1953); Н. В. Николаева, А. А. Гросман, ДАН, **95**, 1013 (1954); А. Н. Фрумкин, Zs. Elektrochem., **59**, 807 (1955).
- ⁴ Т. В. Калиш, А. Н. Фрумкин, ЖФХ, **28**, 801 (1954).
- ⁵ А. Frumkin, A. Gorodetzkaia, Zs. phys. Chem., **136**, 451 (1928).
- ⁶ P. Delahay, M. Klei-
nertman, J. Am. Chem. Soc., **82**, 4509 (1960).
- ⁷ Л. И. Богуславский, Б. Б. Дамаскин, ЖФХ, **34**, 2099 (1960).
- ⁸ О. А. Петрий, А. Н. Фрумкин, ДАН, **146**, № 5 (1962).
- ⁹ Н. В. Николаева-Федорович, Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий, Coll. Czechoslov. Commun., **25**, 2982 (1960).
- ¹⁰ М. Лошкарёв, А. Кривцов, А. Крюкова, ЖФХ, **23**, 221 (1949).