

НЕРАВНОВЕСНЫЕ ЭЛЕКТРОКАПИЛЛЯРНЫЕ КРИВЫЕ β -ИОД- И β -БРОМПРОПИОНИТРИЛОВ

Г. П. Гирина, А. Н. Фружкин, Л. Г. Феоктисов

Институт электрохимии Академии наук СССР, Москва

С помощью капиллярного электрометра Гуи в 1 N водном растворе Na_2SO_4 получены электрокапиллярные кривые (ЭКК) β -иодпропионитрила (ИПН) и β -бромпропионитрила (БПН). Сопоставление ЭКК БПН с его i - ϕ кривой приводит к выводу о том, что при концентрациях БПН выше 10^{-2} M происходит переход от процесса двухэлектронного восстановления, наблюдаемого в полярографии, к процессу одноэлектронного восстановления по типу ИПН. ЭКК ИПН с двумя максимумами объяснена как результат взаимного наложения ЭКК ИПН, I^- , дицианэтилртути и, возможно, иодида цианэтилртути при изменяющейся с потенциалом концентрации и поверхностной активности I^- и других компонентов системы. Дана обобщенная трактовка наблюдаемых в случае ИПН электрокапиллярных явлений, исходя из представлений о полном и свободном заряде электрода в редокс-системе.

В предыдущем сообщении [1] мы упоминали о некоторых особенностях электрокапиллярных кривых (ЭКК) β -иодпропионитрила (ИПН). На ЭКК этого соединения, полученной при помощи капиллярного электрометра Гуи при обновлении поверхности ртути перед каждым отсчетом, имеются два максимума, а ее отрицательная ветвь в изученной области потенциалов не обнаруживает тенденции к слиянию с ЭКК фона — 1 N Na_2SO_4 (рис. 1). В то же время ЭКК β -хлорпропионитрила при всех концентрациях и ЭКК β -бромпропионитрила (БПН) при концентрациях, не превышающих $1,3 \cdot 10^{-2}$ M , имеют обычный вид. Однако при концентрациях БПН больших, чем $1,3 \cdot 10^{-2}$ M , отрицательные ветви его ЭКК так же, как и в случае ИПН, не сливаются с ЭКК фона (рис. 2).

Ранее нами [1] сообщалось о высокой поверхностной активности дицианэтилртути (ДЦЭР) — продукта одноэлектронного восстановления ИПН на ртути [2, 3]. Восстановление ИПН начинается достаточно рано ($\phi_{1/2} \approx -1$ в) [4], причем восстановление подвергается исходное соединение, а не иодид цианэтилртути (ИЦЭР) ($\phi_{1/2} \approx -0,4$ в) — продукт химического превращения ИПН на поверхности ртути [3, 5]. Первая волна ИПН отвечает образованию ДЦЭР, так что естественно связать с образованием ДЦЭР тот факт, что отрицательные ветви ЭКК ИПН не сливаются с ЭКК фона.

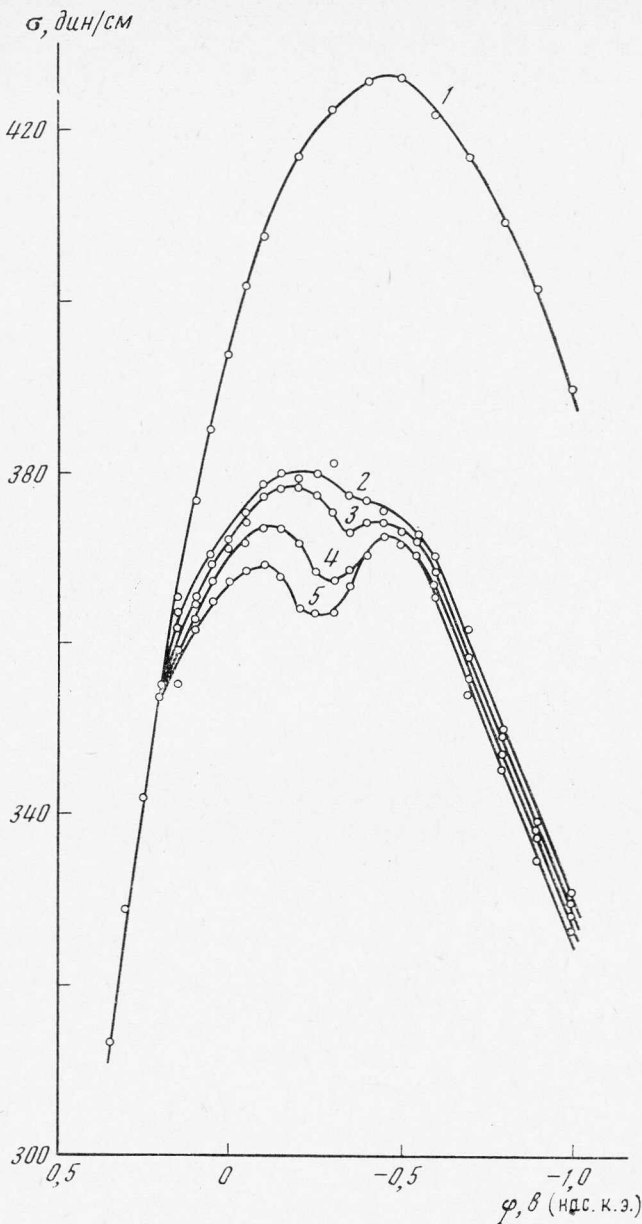


Рис. 1. Электрокапиллярные кривые подпронионитрила при концентрации $2,84 \cdot 10^{-2} M$ на фоне $1 N Na_2SO_4$ в зависимости от промежутка времени с момента обновления поверхности ртути до момента отсчета ($\Delta\tau$): 2 — 1; 3 — 2; 4 — 5; 5 — 10 мин (фон — кривая 1)

Восстановление БПН в обычных полярографических условиях протекает при потенциалах, почти на 1 в более отрицательных, чем потенциалы восстановления ИПН [4]. Однако при концентрациях БПН выше $10^{-2} M$ заметные токи восстановления БПН на ртутном каплевом электроде протекают уже при потенциалах около $-1,0$ в, то есть в той области, где на ЭКК наблюдается изменение наклона, указывающее на увеличение поверхностной активности БПН. По-видимому, и в этом случае отсутствие слияния ЭКК БПН с ЭКК фона связано с образованием ДЦЭР. Следует отметить, что измерение ЭКК позволяет обнаружить переход от процесса двух-электронного восстановления БПН, наблюдаемого в обычных полярографи-

ческих условиях, к процессу одноэлектронного восстановления по типу ИПН, предполагавшегося в [4], благодаря сильному различию адсорбционных свойств исходного вещества и продукта его восстановления и накоплению последнего на поверхности электрода. Накопление ДЦЭР приводит к постепенному снижению σ в этой области потенциалов в присутствии БПН.

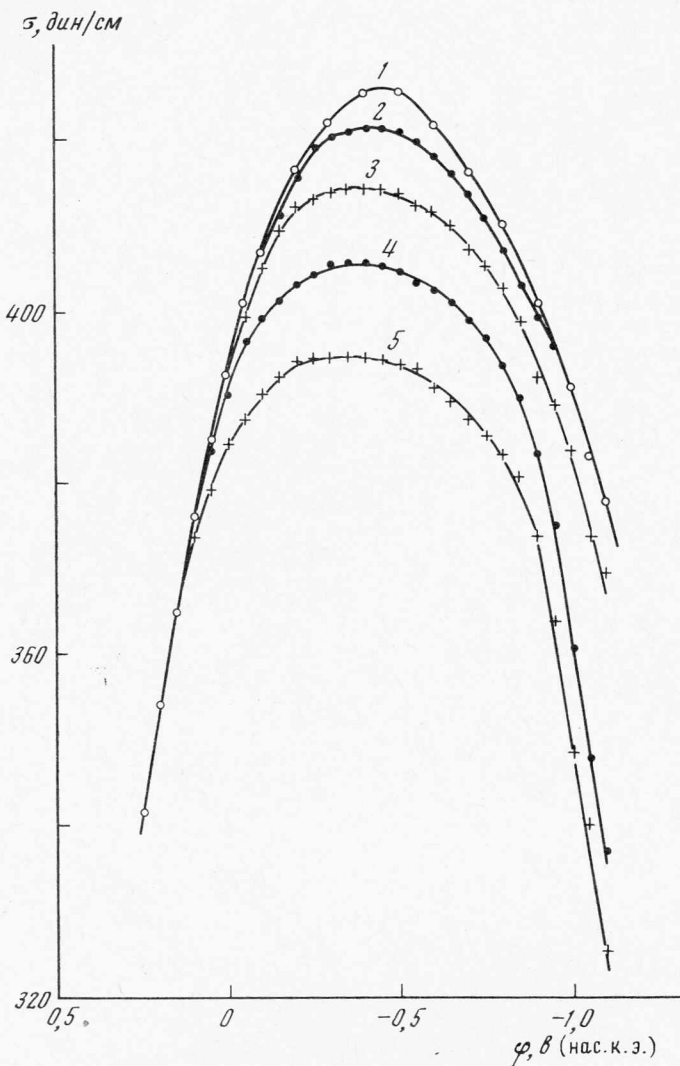


Рис. 2. Электрокапиллярные кривые бромпропионитрила при концентрациях: 1 — 0; 2 — $1,29 \cdot 10^{-2}$; 3 — $2,59 \cdot 10^{-2}$; 4 — $5,17 \cdot 10^{-2}$; 5 — $1,03 \cdot 10^{-1}$ M; фон — 1 N Na_2SO_4 , $\Delta\tau = 2$ мин

Рассматривая возможные причины появления двух максимумов на ЭКК ИПН, следует учесть, что при его восстановлении образуются иодид-ионы, весьма поверхностно активные на положительной ветви ЭКК. Источником I^- может быть либо ИПН, либо ИЦЭР, который восстанавливается раньше, чем ИПН (разница потенциалов полуволн достигает 0,6 в [3]). В отличие от условий полярографии, при снятии ЭКК с помощью электрометра Гуи следует считаться с возможностью протекания поверхностной реакции образования ИЦЭР, поскольку время контакта ИПН со ртутью возрастает в десятки и сотни раз. Неудивительно поэтому, что в капилляре появляются иодид-ионы уже при потенциалах около $-0,2$ в. Чем более

отрицателен потенциал, тем выше скорость восстановления и, следовательно, выше концентрация I^- . Соответственно, становится меньше величина пограничного натяжения, что приводит к появлению левого максимума на ЭКК ИПН. Так как диффузия в капилляре затруднена, количество иодида на поверхности ртути растет во времени, и снижение пограничного натяжения тем больше, чем больше промежуток времени от момента обновления

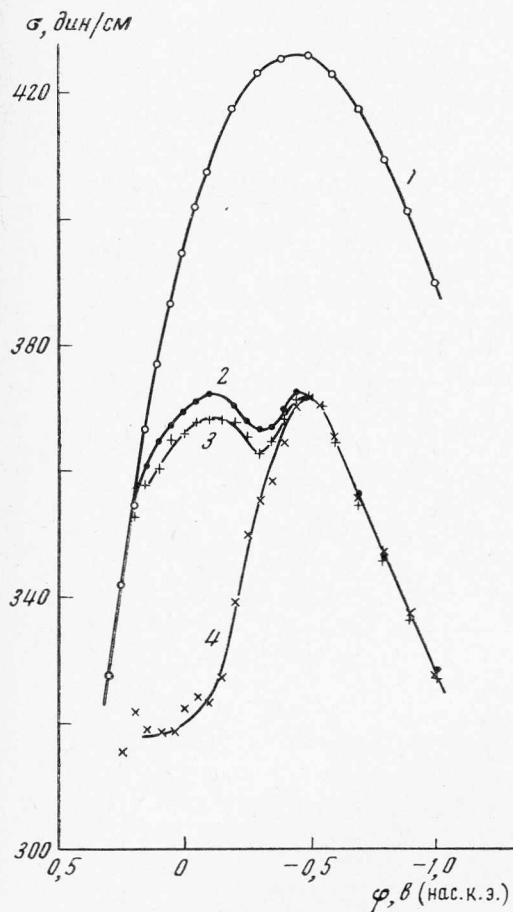


Рис. 3

Рис. 3. Влияние добавок KI на электрокапиллярные кривые иодпропионитрила на фоне $1\text{ N Na}_2\text{SO}_4$ ($\Delta t = 5\text{ мин}$): 1 — фон; 2 — с добавкой $2,84 \cdot 10^{-2}\text{ M}$ ИПН; 3 — то же, что 2, с добавкой $1 \cdot 10^{-4}\text{ N}$ KI; 4 — то же, что 2, с добавкой $1,5 \cdot 10^{-3}\text{ N}$ KI

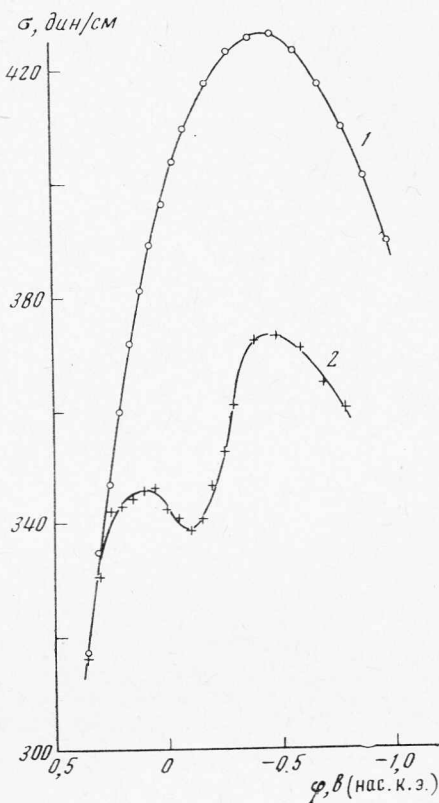


Рис. 4

Рис. 4. Электрокапиллярная кривая (2) $1,25 \cdot 10^{-2}\text{ M}$ иодпропионитрила на фоне $1\text{ N Na}_2\text{SO}_4$ на необновляющейся поверхности ртути при наложении потенциала от отрицательных к положительным значениям (кривая 1 — фон)

поверхности до момента измерения (рис. 1). По мере приближения к потенциалу $-0,5\text{ в}$ поверхностная активность I^- снижается, и, несмотря на увеличение его концентрации, пограничное натяжение начинает возрастать, что приводит к появлению второй восходящей ветви, а, следовательно, и правого максимума на ЭКК ИПН.

Дополнительными аргументами в пользу такого объяснения могут служить следующие факты. При добавлении KI к раствору ИПН на ЭКК ИПН правый максимум остается, в то время как левый исчезает, поскольку в растворе имеется постоянная концентрация I^- (рис. 3). На ЭКК ИПН, снятой на необновляющейся поверхности ртути при изменении потенциала от $-0,8\text{ в}$ в положительную сторону, правый максимум значительно выше ле-

ного из-за того, что образовавшийся при отрицательных потенциалах I^- частично остается в капилляре при переходе к более положительным потенциалам, хотя его концентрация и уменьшается за счет диффузии из капилляра (рис. 4).

Таким образом, полученная нами ЭКК ИПН с двумя максимумами может быть объяснена взаимным наложением ЭКК ИПН, ДЦЭР, I^- и, возможно, ИЦЭР при изменяющейся с потенциалом концентрацией и поверхностной активности I^- и других компонентов системы.

Можно дать следующую обобщенную трактовку наблюдаемых в случае подпропионитрила электрокапиллярных явлений, исходя из представлений, развитых в работах [6-8]. Обозначим компоненты редокс-системы так, что $O \equiv ICH_2CH_2CN + \frac{1}{2}Hg$, $R \equiv I^- + \frac{1}{2}(CNCH_2CH_2)_2Hg$, и будем считать, что выполняется условие $[O] + \gamma[R] = \text{const}$, где в данном случае $\gamma \approx D_R/D_O$; для простоты положим $\gamma = 1$. Обозначим далее через $\alpha = \frac{[O]}{[O] + [R]}$ мольную

долю окс-компоненты в приэлектродном (но не в адсорбционном) слое. Для принятых нами условий приближенно применимо уравнение (46a) из работ [7, 8] *.

$$\frac{\partial \sigma}{\partial (-\varphi)} = (1 - \alpha)Q'' + \alpha Q', \quad (1)$$

где Q' — полный заряд при постоянстве химического потенциала окс-компоненты, Q'' — полный заряд при постоянстве химического потенциала ред-компоненты редокс-системы **. Так как Q' и Q'' связаны со свободным зарядом электрона ε и поверхностными избытками ред- и окс-компонент A_R и A_O соответственно соотношениями $Q' = \varepsilon - A_R$ и $Q'' = \varepsilon + A_O$, то из (1) следует

$$\frac{\partial \sigma}{\partial (-\varphi)} = \varepsilon + (1 - \alpha)A_O - \alpha A_R. \quad (2)$$

При наиболее положительных потенциалах, когда $\alpha = 1$ (в растворе первоначально имеется лишь окс-компонента), производная $\partial \sigma / \partial (-\varphi) = \varepsilon > 0$, что означает нормальный рост с уменьшением положительного значения φ . По мере дальнейшего уменьшения φ в растворе появляется ред-компонента ($\alpha < 1$), адсорбционная способность которой до потенциала $-0,5$ в определяется в основном иодид-ионами, а при более отрицательных потенциалах ДЦЭР, адсорбирующей более слабо по сравнению с I^- . Сдвиг потенциала в отрицательную сторону приводит сначала к убыли ε , росту $(1 - \alpha)A_O$ и резкому росту αA_R , в результате чего производная $\partial \sigma / \partial (-\varphi)$ убывает и, пройдя через нуль, делается отрицательной; потенциал, при котором $\partial \sigma / \partial (-\varphi) = 0$, отвечает левому максимуму ЭКК. При дальнейшем сдвиге потенциала в отрицательную сторону из-за вызванного началом десорбции ионов I^- уменьшения αA_R при положительных значениях ε величина $\varepsilon + (1 - \alpha)A_O - \alpha A_R$ во второй раз обращается в нуль (что соответствует минимуму на ЭКК), после чего начинает расти (второй восходящий участок ЭКК). Положительное значение производной $\partial \sigma / \partial (-\varphi)$ на втором восходящем участке определяется положительным (хотя и убывающим) значением ε при уменьшающемся из-за уменьшения α и A_R (десорбция I^-) значении члена αA_R . Убывание (и перемена знака) ε приводит однако к тому, что при еще более отрицательных φ значение $\partial \sigma / \partial (-\varphi)$

* Это грубое приближение, так как предположение об обратимости редокс-системы, использованное при выводе уравнения (1), не выполняется в рассматриваемом случае. Кроме того, из рис. 1 хорошо видно, что в системе протекают медленные нестационарные процессы.

** В уравнении (46a) в примечании к работам [7, 8] в результате описок перепутаны индексы при Q'' и Q' , как легко убедиться при сопоставлении уравнений (46a) и (46). Следует также переставить буквы O и R в предпоследней строчке примечания.

вновь проходит через нуль (правый максимум) и делается отрицательным (вторая нисходящая ветвь ЭКК). Более детальный разбор возможных изменений величин $\partial\sigma/\partial(-\varphi)$ и ε в обратимой редокс-системе с изменением φ дан в работах [9, 10].

Поступила
15 мая 1974 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Фрумкин, Г. П. Гирина, Л. Г. Феоктистов, Электрохимия, 9, 652 (1973).
2. А. П. Томилов, Ю. Д. Смирнов, С. Л. Варшавский, Ж. общ. химии, 35, 391 (1965).
3. А. П. Томилов, Ю. Д. Смирнов, Ж. Всес. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева, 10, 101 (1965).
4. Л. Г. Феоктистов, С. И. Жданов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 2127 (1962).
5. Л. Г. Феоктистов, Г. П. Гирина, Л. П. Шамис, Электрохимия, 8, 46 (1972).
6. А. Н. Фрумкин, О. А. Петрий, Б. Б. Дамаскин, Электрохимия, 6, 614 (1970).
7. A. Frumkin, O. Petry, B. Damaskin, J. Electroanalyt. Chem., 27, 81 (1970).
8. А. Н. Фрумкин, О. А. Петрий, Б. Б. Дамаскин, Сб. «Двойной слой и адсорбция на твердых электродах» — II, Изд-во Тартуск. ун-та, 1970, стр. 5.
9. A. Frumkin, N. Polianovskaya, B. Damaskin, J. Electroanalyt. Chem., 39, 123 (1972).
10. A. Frumkin, N. Polianovskaya, B. Damaskin, O. Os'kina, J. Electroanalyt. Chem., 49, 7 (1974).