

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЕ МАКСИМУМЫ ТРЕТЬЕГО РОДА. VI

Е. В. Стенина, А. Н. Фрумкин, И. В. Осипов,
Н. В. Федорович

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Как было установлено ранее в работах [1-4], поляррографические максимумы третьего рода наблюдаются при адсорбции органических веществ, образующих на границе ртуть/раствор двумерные конденсированные слои с характерной для них в равновесных условиях практической независимостью дифференциальной емкости двойного электрического слоя от потенциала электрода и концентрации органического вещества в широком интервале этих величин. Исследованные до сих пор вещества отличались компактным строением молекул.

Представляло интерес определить условия возникновения поляррографических максимумов третьего рода при адсорбции наиболее простых органических веществ линейной структуры, например алифатических кислот, адсорбционное поведение которых на ртути хорошо изучено [5, 6]. Для исследования нами была выбрана *n*-пеларгоновая кислота (нормальная пеларгоновая кислота, $n\text{-C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$), адсорбция которой изучалась в [5, 6], причем, согласно авторам, зависимость дифференциальной емкости двойного слоя от потенциала (C , ϕ -кривые) на ртути в ее растворах близка по характеру к C , ϕ -кривым для органических веществ, образующих двумерные конденсированные слои. Методика эксперимента подробно описана в [4].

На рис. 1 представлены I , ϕ -кривые относительно нормального каломельного электрода в растворах $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ N CdSO}_4 + 2,0 \text{ M MgSO}_4$ с различными концентрациями *n*-пеларгоновой кислоты. По оси ординат отложено отношение тока в максимуме к диффузионному току. В качестве фона нами был выбран сульфат магния, обладающий более сильным высаливающим действием, чем сульфат натрия, в растворах которого при адсорбции *n*-пеларгоновой кислоты нами наблюдались лишь очень слабые движения третьего рода. Предполагалось, что повышение активности органического вещества будет способствовать возникновению этих движений. Растворы не подкисляли, поскольку при столь большой концентрации MgSO_4 диссоциация пеларгоновой кислоты практически и без того подавлена.

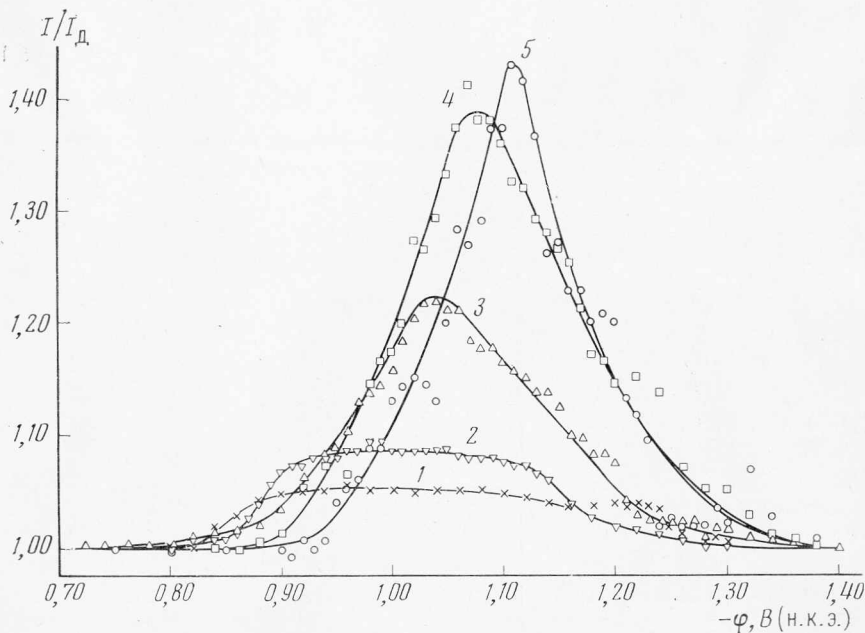


Рис. 1. Зависимость тока от потенциала в растворах $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ N CdSO}_4 + 2,0 \text{ M MgSO}_4$ с различными концентрациями *n*-пеларгоновой кислоты, M : 1 - $2 \cdot 10^{-5}$; 2 - $5 \cdot 10^{-5}$; 3 - $1,0 \cdot 10^{-4}$; 4 - $1,5 \cdot 10^{-4}$; 5 - $2,0 \cdot 10^{-4}$

Как видно из рис. 1, в растворах $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{COOH}$ наблюдаются максимумы тока при отрицательных зарядах поверхности, причем при уменьшении концентрации кислоты область потенциалов их возникновения сдвигается к менее отрицательным потенциалам, а высота максимумов постепенно уменьшается. При концентрациях n -пеларгоновой кислоты, меньших $2,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, максимумы исчезают. Сопоставление I, φ - и C, φ -кривых, снятых в $2,0 \text{ M MgSO}_4$ при соответствующих концентрациях кислоты (рис. 2),

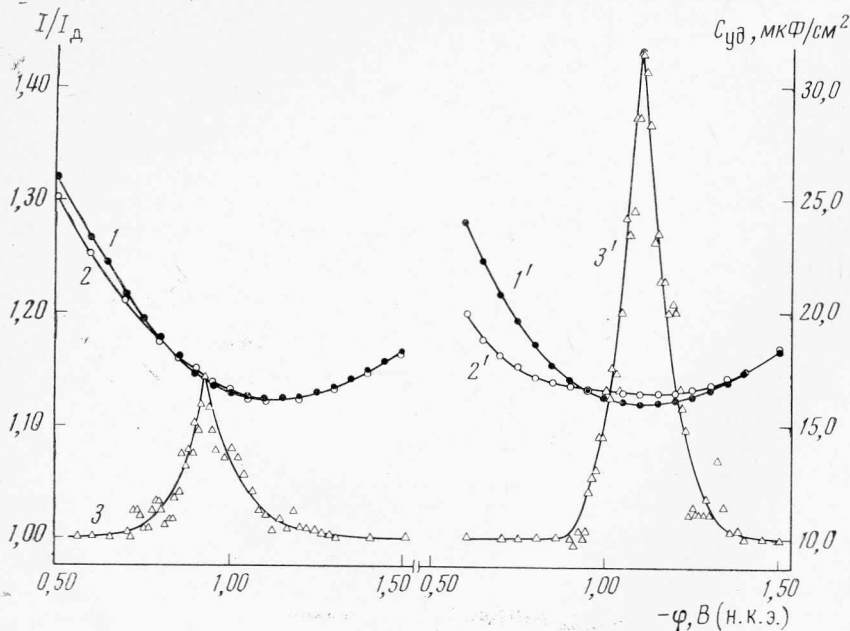


Рис. 2. Сопоставление I/I_d , φ - ($3, 3'$) и C, φ -кривых ($1, 1', 2, 2'$) в растворах: $1 - 0,5 \text{ M MgSO}_4$; $2 - 0,5 \text{ M MgSO}_4 + 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ M } n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{COOH}$; $3 -$ то же, что в 2, с добавкой $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ N CdSO}_4$; $1' - 2,0 \text{ M MgSO}_4$; $2' - 2,0 \text{ M MgSO}_4 + 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ M } n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{COOH}$; $3' -$ то же, что в $2'$, с добавкой $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ N CdSO}_4$.

показывает, что максимумы тока развиваются преимущественно в области потенциалов десорбции кислоты, а при потенциалах нулевого заряда движения на ртути при адсорбции $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{COOH}$ не возникают, в то время как при адсорбции ранее исследованных $[1-4]$ органических веществ полярографические максимумы третьего рода в определенном интервале концентраций наблюдаются во всей области потенциалов их адсорбции. Необходимо отметить, что отличительной особенностью максимумов в присутствии пеларгоновой кислоты по сравнению с отрицательными максимумами при адсорбции, например, борнеола $[3]$, оксаадаманта $[4]$ является значительно более широкая область потенциалов движений третьего рода. Повидимому, это связано с тем, что десорбция пеларгоновой кислоты происходит в более широком интервале потенциалов, чем десорбция изученных в $[1-4]$ веществ.

Поскольку адсорбция органических веществ и их адсорбционные параметры существенно зависят от концентрации фона $[7]$, было изучено возникновение максимумов в растворах с постоянной концентрацией $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{COOH}$ и различными концентрациями MgSO_4 (рис. 3). Уменьшение концентрации сульфата магния приводит к сдвигу максимумов в сторону менее отрицательных значений потенциала и к понижению высоты максимумов. Как следует из сопоставления I, φ - и C, φ -кривых, и в этих системах полярографические максимумы наблюдаются только в области потенциалов десорбции пеларгоновой кислоты и не наблюдаются в области потенциалов максимальной адсорбции.

Отсутствие движений поверхности ртути при потенциалах максимальной адсорбции пеларгоновой кислоты и наличие максимумов тока при потенциалах адсорбции — десорбции, вероятно, связано с несколькими иной структурой адсорбционного слоя, которая может изменяться с изменением электродного потенциала. Аттракционная постоянная a для пеларгоновой кислоты при потенциале нулевого заряда равна 1,5 [6], что характерно для неконденсированных слоев. Авторам работы [6] не удалось рассчи-

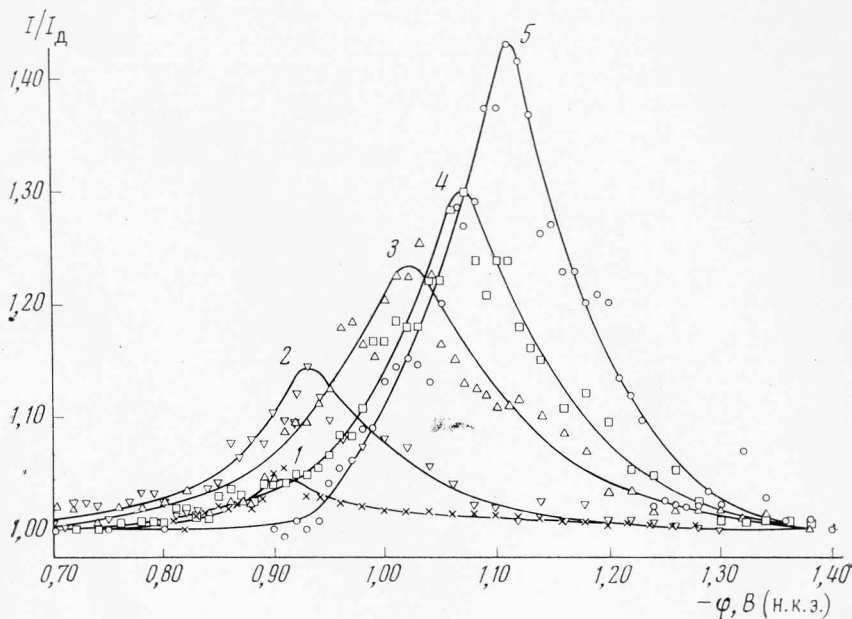


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость тока от потенциала в растворах $1,5 \cdot 10^{-3} N$ $CdSO_4 + 2,0 \cdot 10^{-4} M$ $n-C_8H_{17}COOH + MgSO_4$ в различных концентрациях, M : 1 — 0,25; 2 — 0,5; 3 — 1,0; 4 — 1,5; 5 — 2,0

Рис. 4. Сопоставление I/I_D , Φ - (3) и C , Φ -кривых (1, 2) в растворах 1 — 1,0 M Na_2SO_4 , 2 — 1,0 M $Na_2SO_4 + 1,5 \cdot 10^{-5} M$ $(TBMA)_2SO_4$; 3 — $7 \cdot 10^{-4} M$ $CuSO_4 + 1,0 M$ $Na_2SO_4 + 1,5 \cdot 10^{-5} M$ $(TBMA)_2SO_4$

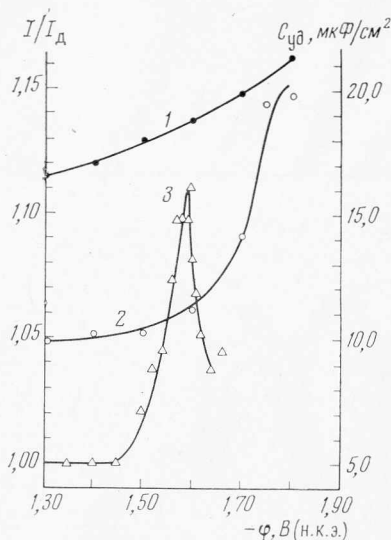


Рис. 4

тать a, Φ -кривую для $n-C_8H_{17}COOH$, однако ими было показано, что для кислот предельного ряда с числом углеродных атомов от четырех до шести эта зависимость имеет параболическую форму, причем значения a возрастают с ростом заряда, и это возрастание тем резче, чем больше длина цепи. Та-

ким образом, можно считать, что возникновение полярографических максимумов третьего рода в растворах $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{COOH}$ лишь при потенциалах десорбции связано с тем, что только вблизи этих потенциалов величина α резко возрастает и адсорбционный слой пеларгоновой кислоты приобретает свойства двумерного конденсированного слоя.

Небольшие полярографические максимумы, наблюдаемые вблизи потенциала адсорбции — десорбции, были получены нами также в растворах сульфата трибензилметиламмония (рис. 4). Зависимость дифференциальной емкости от потенциала при адсорбции этого соединения имеет вид, характерный для веществ, образующих двумерные конденсированные слои, однако переход от поверхности электрода, полностью заполненной органическим веществом, к поверхности, свободной от органического вещества, наблюдается в более широкой области потенциалов, чем для камфоры, борнеола, адамантанола и оксаадамантана. Вероятно, это свидетельствует о более слабом взаимодействии между адсорбированными частицами, ослабление взаимодействия может быть связано с наличием у этих частиц заряда. Однако выяснение вопроса о том, может ли быть целиком объяснено различие в характере описанных в настоящем сообщении полярографических максимумов третьего рода от максимумов, вызываемых камфорой или адамантанолом, зависимостью постоянной α в уравнении состояния от потенциала, требует дальнейшего исследования.

Поступила
15 июля 1975 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Фрумкин, Е. В. Стенина, Н. В. Федорович, *Электрохимия*, **6**, 1572 (1970).
2. А. Н. Фрумкин, Е. В. Стенина, Н. В. Николаева-Федорович, Г. Н. Петухова, В. А. Юсупова, Э. А. Шокова, *Докл. АН СССР*, **201**, 1406 (1971).
3. A. N. Frumkin, E. V. Stenina, N. V. Nikolaeva-Fedorovich, G. N. Petukhova, V. A. Yusupova, *Rev. roumaine chim.*, **17**, 155 (1972); Е. В. Стенина, Н. В. Федорович, Г. Н. Петухова, В. А. Юсупова, *Вестн. Моск. ун-та, сер. хим.*, № 1, 60 (1974).
4. Е. В. Стенина, Н. В. Федорович, И. И. Бурая, *Электрохимия*, **2**, 1613 (1975).
5. W. Lorenz Z. *Elektrochemie*, **62**, 192 (1958).
6. B. Damaskin, A. Frumkin, A. Chizhov, *J. Electroanalyt. Chem.*, **28**, 93 (1970).
7. В. В. Дамаскин, Е. В. Стенина, В. А. Юсупова, Н. В. Федорович, *Электрохимия*, **8**, 1409 (1972).