

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. В. НИКОЛАЕВА-ФЕДОРОВИЧ и Л. А. ФОКИНА

**ВЛИЯНИЕ ТРИБЕНЗИЛАМИНА НА РЕАКЦИЮ ВОССТАНОВЛЕНИЯ
АНИОНА ПЕРСУЛЬФАТА**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 27 VII 1957)

В последние годы рядом авторов было установлено, что поверхностно-активные органические катионы во всей области потенциалов их адсорбции увеличивают скорость восстановления анионов (¹). Ускоряющее действие органических катионов прекращается при достаточно отрицательных потенциалах, так как большие органические катионы вытесняются с границы металл | раствор неорганическими катионами и молекулами воды. Увеличение скорости восстановления анионов можно объяснить уменьшением отри-

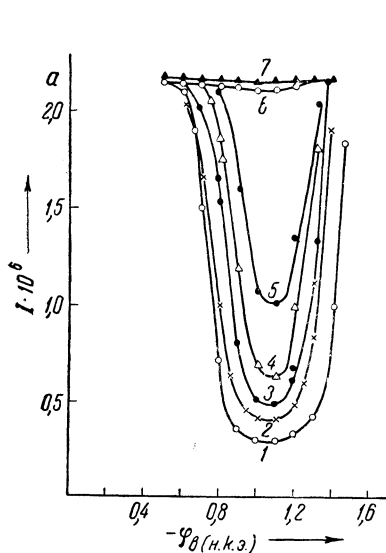


Рис. 1. Поляризационные кривые восстановления $10^{-3}N$ $K_2S_2O_8 + 10^{-3}N$ H_2SO_4 с добавками трибензиламина: 1 — без добавки, 2 — $1/100$, 3 — $1/50$, 4 — $1/40$, 5 — $1/30$, 6 — $1/10$, 7 — $1/5$ концентрации насыщенного раствора трибензиламина

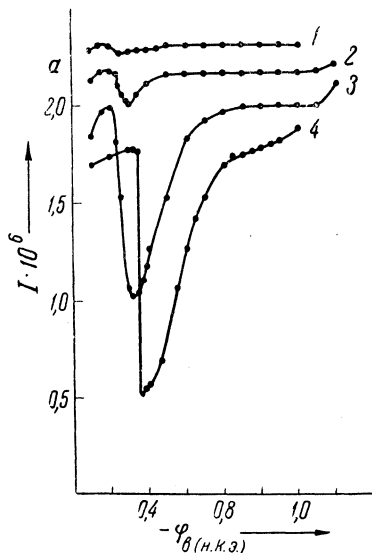


Рис. 2. Поляризационные кривые в растворе $10^{-3}N$ $K_2S_2O_8 + 10^{-3}N$ $(C_6H_5CH_2)_3N$ в присутствии H_2SO_4 в концентрации: 1 — $10^{-2}N$, 2 — $10^{-1}N$, 3 — $1N$, 4 — $6N$

цательной величины ψ_1 -потенциала (потенциал на расстоянии радиуса реагирующей частицы от поверхности электрода) или переходом ψ_1 -потенциала от отрицательных значений к положительным (^{1,2}).

Как известно из литературы, одним из наиболее эффективных органических катионов является трибензиламин (³). А. А. Крюкова и М. А. Лошкарев (³) при изучении действия трибензиламина на реакцию восстановления

аниона $S_2O_8^{2-}$ в присутствии $1N$ H_2SO_4 наблюдали, однако, не ускорение, а торможение реакции восстановления аниона персульфата. Авторы считают, что действие органических катионов не может быть объяснено изменением в их присутствии ψ_1 — потенциала, а подобно действию молекулярных добавок, которые тормозят реакцию восстановления $S_2O_8^{2-}$. Однако как область потенциалов, в которой наблюдалось торможение реакции восстановления, так и увеличение скорости реакции задолго до потенциала десорбции указывают, что эффект торможения может иметь в этом случае другую причину.

Мы изучали действие трибензиламина на реакцию восстановления аниона персульфата на капельном ртутном электроде.

В разбавленных растворах фона при потенциалах более отрицательных, чем электрокапиллярный максимум ртути, восстановление $S_2O_8^{2-}$ на ртутном электроде является медленным процессом, так как приближение аниона $S_2O_8^{2-}$ к поверхности электрода затрудняется электростатическим отталкиванием (4). На поляризационной кривой наблюдается спад тока, который

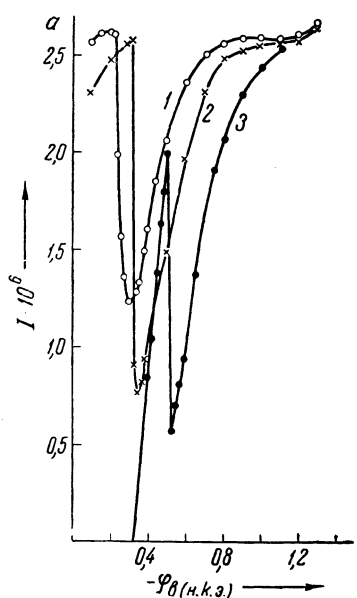


Рис. 3. Поляризационные кривые в растворе $10^{-3} N$ $K_2S_2O_8$ + $10^{-3} N$ $(C_6H_5CH_2)_3N$ с добавками: 1 — $1N$ H_2SO_4 , 2 — $1N$ HCl , 3 — $1N$ HBr

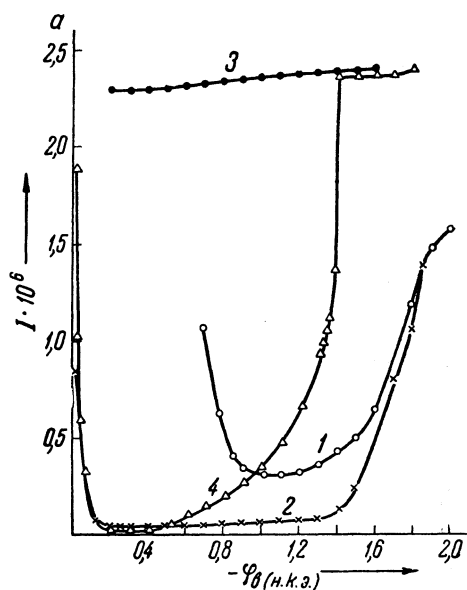


Рис. 4. Поляризационные кривые в растворах: 1 — $10^{-3} N$ $K_2S_2O_8$; 2 — $10^{-3} N$ $K_2S_2O_8$ + насыщ. раствор камфоры; 3 — $10^{-3} N$ $K_2S_2O_8$ + $1 N$ Na_2SO_4 ; 4 — $10^{-3} N$ $K_2S_2O_8$ + $1 N$ Na_2SO_4 + насыщ. раствор камфоры

исчезает при более отрицательных потенциалах. Как видно из рис. 1, введение в раствор $10^{-3} N$ $K_2S_2O_8$ трибензиламина в разных концентрациях приводит к уменьшению спада тока, т. е. к ускорению реакции восстановления $S_2O_8^{2-}$ (добавка к раствору $10^{-3} N$ H_2SO_4 была необходима, так как растворимость трибензиламина в нейтральной и щелочной средах ничтожна). С увеличением концентрации трибензиламина наблюдается увеличение тока в минимуме кривой. При концентрации трибензиламина, равной $1/5$ от концентрации насыщенного раствора, эффект спада тока полностью исчезает. Таким образом, введение в раствор и адсорбция трибензиламина, так же как и добавки других органических катионов, приводит к увеличению скорости восстановления аниона персульфата.

Однако при увеличении концентрации H_2SO_4 наблюдается торможение реакции восстановления $S_2O_8^{2-}$ трибензиламином при тех же потенциалах,

при которых оно наблюдалось в работе А. А. Крюковой и М.А. Лошкарева. Как видно из рис. 2, торможение реакции восстановления аниона $S_2O_8^{2-}$ наблюдается при одновременном присутствии трибензиламина и аниона фона. Торможение реакции особенно сильно выражено при потенциалах более положительных, чем точка нулевого заряда ртути, и возрастает с ростом концентрации анионов фона. Если концентрация H_2SO_4 равна 0,1 N, то торможение реакции наблюдается при $\varphi = -0,5$ в против н. к. э., если же концентрация H_2SO_4 возрастает до 6N, то ясно выраженный спад тока наблюдается уже при потенциале $\varphi = -0,8$ в против н. к. э.

Увеличение адсорбируемости анионов фона также приводит к увеличению торможения реакции восстановления аниона прерсульфата трибензиламином. На рис. 3 приведены поляризационные кривые восстановления аниона $S_2O_8^{2-}$ в присутствии 10^{-3} N трибензиламина и 1 N H_2SO_4 , HCl и HBr (10^{-3} N раствор трибензиламина для всех кислот был получен нагреванием). Как видно из приведенных данных, эффект торможения возрастает в ряду $SO_4^{2-} < Cl^- < Br^-$.

Торможение реакции восстановления анионов при одновременной адсорбции активных анионов и органических катионов наблюдалось и ранее при действии тетрабутиламмонийсульфата на восстановление $K_2S_2O_8$ в присутствии 1N KCl и 1N KBr⁽⁵⁾ и при действии тетрабутиламмонийсульфата и тетрабутиламмонийиодида при восстановлении пиродифосфатного комплекса меди⁽⁶⁾.

Наблюдаемые эффекты можно объяснить следующим образом. Как следует из электрокапиллярных измерений, поверхностно-активные анионы адсорбируются в присутствии активных катионов, например, тетрапропиламмония, и при отрицательных зарядах поверхности^(7, 2). Поэтому, хотя взятые в отдельности органические катионы и увеличивают скорость реакции восстановления анионов, в присутствии поверхностно-активных анионов они втягивают в поверхностный слой эти анионы, что приводит к торможению реакции восстановления анионов.

В отличие от органических катионов, которые увеличивают скорость реакции восстановления анионов, нейтральные органические молекулы тормозят эту реакцию^(8, 9). Из органических добавок молекулярного характера мы выбрали камфору и смесь β -нафтола, тимола и дифениламина, как примеры эффективных добавок⁽¹⁰⁾. Введение насыщенного раствора камфоры в 10^{-3} N раствор $K_2S_2O_8$ приводит к сильному торможению реакции восстановления $S_2O_8^{2-}$ (рис. 4). Десорбция камфоры наступает при потенциале $\varphi = -1,4$ в против н. к. э.; при этом скорость реакции резко возрастает и кривая сливается с кривой для чистого раствора. Таким образом, торможение реакции камфорой в области ее адсорбции наблюдается и при низких концентрациях фона (рис. 4, кривая 2). Увеличение концентрации фона до 1N оказывает в этом случае иное действие, чем в случае добавки трибензиламина (рис. 4, кривая 4). В области потенциалов от $-0,2$ до $-0,4$ в наблюдается некоторое увеличение торможения, связанное с высаливающим действием электролита по отношению к камфоре*⁽¹⁰⁾. В области более отрицательных потенциалов камфора вызывает не увеличение, а значительное уменьшение торможения, связанное с адсорбцией катионов фона. Тот факт, что адсорбция катиона фона проявляется уже при $\varphi = -0,5$ в связано, по-видимому, с тем, что камфора сдвигает точку нулевого заряда в сторону более положительных потенциалов. Аналогичное явление наблюдалось в работе Т. В. Калиш и А. Н. Фрумкина⁽⁹⁾. В случае добавки смеси насыщенных растворов β -нафтола, тимола и дифениламина наблюдаются те же явления, что и в случае добавки камфоры. Однако область потенциалов, где наблюдается торможение, значительно уже, чем в присутствии камфоры.

* Высаливающее действие по данным В. В. Лосева⁽¹⁰⁾ должно наблюдаться в случае полного насыщения раствора камфорой, что, вероятно, в наших опытах не было реализовано.

В заключение считаем своим приятным долгом выразить благодарность акад А. Н. Фрумкину за постоянное руководство и исключительное внимание к работе.

Поступило
22 VI 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Н. Ф р у м к и н, Труды 4 совещ. по электрохимии, М., 1956; S. S i e k i e r s k i, Roczn. Chem., **30**, 1083 (1956); Н. В. Н и к о л а е в а - Ф е д о р о в и ч, Б. Б. Д а м а с к и н, Труды совещ. по вопросам влияния поверхностно-активных веществ на электроосаждение металлов, Вильнюс, 1957, стр. 33. ² А. Н. Ф р у м к и н, Н. В. Н и к о л а е в а - Ф е д о р о в и ч, Вестн. МГУ, № 4 (1957). ³ А. А. К р ю к о в а, М. А. Л о ш к а р е в, Тр. совещ. по электрохимии, Изд. АН СССР, 1953, стр. 276. ⁴ Г. М. Ф л о р и а н о в и ч, А. Н. Ф р у м к и н, ЖФХ, **29**, 1829 (1955); А. Н. Ф р у м к и н, Г. М. Ф л о р и а н о в и ч, ДАН, **80**, 907 (1954). ⁵ А. П. М а р т и р о с я н, Т. А. К р ю к о в а, ЖФХ, **27**, 851 (1953); A. F r u m k i n, Proc. 2 World Congr. Surface Activity, London, 1957. ⁶ Е. А. У к ш е, А. И. Л е в и н, Тр. совещ. по вопросам влияния поверхностно-активных веществ на электроосаждение металлов, Вильнюс, 1957, стр. 181. ⁷ А. Н. Ф р у м к и н, Электрокапиллярные явления и электродные потенциалы, Одесса, 1919. ⁸ H. L a i t i n e n, E. O n s t o t t, J. Am. Chem. Soc., **72**, 4565 (1950). ⁹ Т. В. К а л и ш, А. Н. Ф р у м к и н, ЖФХ, **28**, 801 (1954). ¹⁰ М. А. Л о ш к а р е в, А. А. К р ю к о в а, ЖФХ, **23**, 209 (1949). ¹¹ В. В. Л о с е в, ДАН, **111**, 626 (1956).