

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Г. СТРОМБЕРГ и Л. С. ЗАГАЙНОВА

ВЛИЯНИЕ КАМФОРЫ НА ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ
НА КАДМИЕВОМ АМАЛЬГАМНОМ КАПЕЛЬНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 21 IV 1954)

В последнее время в литературе обсуждаются две точки зрения на механизм влияния адсорбции поверхностно-активных веществ (п. а. в.) на электродные процессы. Согласно одной точке зрения ⁽¹⁾, адсорбционная пленка п. а. в. затрудняет проникновение ионов металла к поверхности электрода, т. е. затрудняет переход гидратированных ионов из объема раствора в адсорбционный слой. Согласно другой точке зрения ⁽²⁾, адсорбционный слой п. а. в. затрудняет непосредственно самый процесс разряда — ионизации, т. е. увеличивает энергию активации процесса разряда — ионизации. Целью данной работы является изучение влияния камфоры на электродные процессы на кадмиевом амальгамном капельном электроде в различных индифферентных электролитах и выяснение справедливости изложенных выше представлений о механизме влияния п. а. в. на электродные процессы в данном конкретном случае.

Нами получены анодно-катодные волны на кадмиевом амальгамном капельном электроде в растворе ионов кадмия и одного из шести различных индифферентных электролитов без камфоры или в присутствии насыщенного раствора камфоры. Концентрация атомов кадмия в амальгаме во всех опытах была $2,5 \cdot 10^{-4}$ М и ионов кадмия в растворе $5,0 \cdot 10^{-4}$ М.

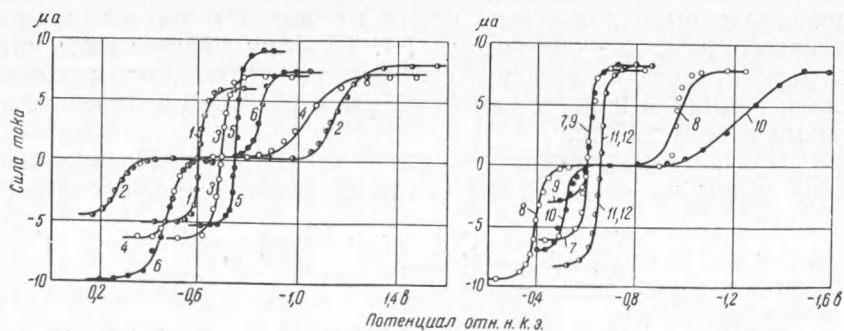


Рис. 1. Влияние камфоры на электродный процесс на кадмиевом амальгамном капельном электроде. 1, 2 — в $0,1$ М K_2SO_4 ; 3, 4 — в $0,1$ М $Na_2S_2O_3$; 5, 6 — в смеси $1,0$ М $NH_3 + 1,0$ М NH_4Cl ; 7, 8 — в $0,1$ М KCl ; 9, 10 — в $0,1$ М KBr ; 11, 12 — в $0,1$ М KJ , 1, 3, 5, 7, 9, 11 — без камфоры; 2, 4, 6, 8, 10, 12 — при наличии в растворе камфоры (насыщенный раствор)

Результаты опытов представлены на рис. 1 и в табл. 1. Как видно из рис. 1, при отсутствии камфоры в растворе наблюдается общая анодно-катодная волна кадмия во всех 6 индифферентных электролитах. Угловой коэффициент этих анодно-катодных волн равен около 0,030. Сплошные кривые на рисунках (нечетные номера) вычислены по уравнению

обратимой анодно-катодной волны ⁽³⁾. Из рисунка видно, что опытные точки практически полностью совпадают с теоретическими кривыми. Это указывает на то, что электродный процесс для кадмия во всех 6 индифферентных электролитах практически обратим.

Таблица 1

№№ кривых (с камфорой)	Индифферентный электролит	$\Delta\varphi_{1/2}^{*}$ в	Вычислен.			Опытн.		Потенциалы полуволн, в (отн. нас. кап. эл.)		Потенциалы десорбции камфоры, в (отн. нас. кап. эл.)	
			α	β	i^0 , мк	α	β	анодн. волны	катодн. волны	поло- жит.	отри- цат.
2	0,1 M K ₂ SO ₄ . .	0,880	0,36	0,64	$1,3 \cdot 10^{-7}$	0,25	0,44	-0,280	-1,160	+0,05	-1,40
4	0,1 M Na ₂ S ₂ O ₃ . .	0,532	0,35	0,65	$4,0 \cdot 10^{-4}$	0,25	0,55	-0,500	-1,032	-0,15	-1,40
6	1,0 M NH ₃	0,380	0,74	0,26	$3,0 \cdot 10^{-2}$	0,73	0,30	-0,470	-0,850	-0,05	-1,37
	1,0 M NH ₄ Cl . . .										
8	0,1 M KCl	0,566	0,37	0,63	$6,0 \cdot 10^{-2}$	(0,9)	0,53	-0,396	-0,962	0,00	-1,38
10	0,1 M KBr	0,700	0,14	0,86	$1,0 \cdot 10^{-2}$	0,15	0,62	-0,516	-1,216	-0,12	-1,42
12	0,1 M KJ	—	—	—	> 100	—	—	—	—	-0,34	-1,43

* $\Delta\varphi_{1/2}^{*}$ — разница анодного и катодного потенциалов полуволн.

При наличии в растворе камфоры (насыщенный раствор) на полярограмме, как видно из рисунка, получаются отдельные анодная и катодная волны (четные кривые). Исключением является только опыт в растворе иодистого калия (кривые 11 и 12). Из рисунка видно также, что в присутствии камфоры анодная волна смещается в сторону положительных потенциалов (влево), а катодная волна — в сторону отрицательных потенциалов (вправо) по сравнению с анодно-катодной волной кадмия без камфоры в растворе. Такие раздвоенные анодно-катодные волны наблюдались одним из нас ⁽⁴⁾ ранее на амальгамном капельном электроде, например для цинка в аммиачном растворе, а также и при отсутствии п. а. в. в растворе.

Это раздвижение анодной и катодной волн на амальгамном капельном электроде было разъяснено одним из нас ⁽⁵⁾ на основе теории замедленного разряда — ионизации ⁽⁶⁾. Поэтому представляет интерес посмотреть, в какой степени эти соображения применимы к раздвижению волн кадмия в присутствии камфоры в растворе, которое установлено нами в этой работе.

При наличии замедленного разряда — ионизации уравнение анодно-катодной волны на амальгамном капельном электроде имеет вид ⁽⁵⁾:

$$\frac{i}{i_0} = \frac{I_k - i}{I_k} e^{\frac{\alpha}{b'} \eta} - \frac{I_a + i}{I_a} e^{-\frac{\beta}{b'} \eta}, \quad (1)$$

где i — сила тока (с поправкой на ток заряжения) при поляризации η (i и η считаются в этом уравнении положительными при катодной поляризации); I_k и I_a — катодный и анодный предельные токи; α и β — коэффициенты теории замедленного разряда — ионизации; i^0 — ток обмена. Исследование этого уравнения показывает ⁽⁵⁾, что чем меньше ток обмена, тем сильнее различаются между собой потенциалы полуволн анодной и катодной волны. При этом относительный сдвиг анодного и катодного потенциалов полуволн (от обратимой анодно-катодной волны) определяется относительной величиной коэффициентов α и β согласно следующему соотношению:

$$\alpha \Delta\varphi_{1/2k} = \beta \Delta\varphi_{1/2a}. \quad (2)$$

Угловые коэффициенты анодной и катодной волны должны быть равны, соответственно, $0,0296/\beta$ и $0,0296/\alpha$ (для двухвалентных металлов при 25°). Таким образом, чем меньше α по сравнению с β , тем сильнее должна быть сдвинута и тем выше должна быть катодная волна по сравнению с анодной волной.

Результаты расчетов на основании уравнений (1) и (2) и сопоставление их с нашими опытными данными представлены в табл. 1* и на рис. 1. Опытные значения α и β получены непосредственно из опытных значений угловых коэффициентов волн. Из данных табл. 1 следует, что большинство вычисленных значений коэффициентов α и β удовлетворительно согласуется с их опытными значениями. Четные кривые на рис. 1 представляют собой графическое изображение теоретического уравнения (1) при значениях постоянных i_0 , α и β теории замедленного разряда — ионизации, приведенных в табл. 1; опытные точки удовлетворительно согласуются с теоретическими кривыми. Заметное расхождение теории с опытом наблюдается только для катодной волны в растворе хлористого калия (кривая 8).

Следует отметить, что во всех изученных электролитах анодная и катодная волны кадмия располагаются внутри границ десорбции** камфоры, как это видно из табл. 1. При этом нет никакого соответствия между потенциалами полуволи и границами десорбции. Согласно теории замедленного разряда — ионизации, сдвиг анодной и катодной волн определяется только величиной тока обмена и относительной величиной коэффициентов α и β . Поэтому и не следует ожидать на основании этой теории какого-либо соответствия между потенциалами полуволи анодной и катодной волн и потенциалами десорбции камфоры. Несоответствие границ десорбции п. а. в и границ торможения электрохимической реакции на других объектах наблюдали также А. П. Мартиросян и Т. А. Крюкова⁽⁷⁾. Удовлетворительное согласие теории замедленного разряда — ионизации с большинством опытных поляризационных кривых указывает на то, что в изученном нами конкретном случае влияние камфоры на электродный процесс кадмия связано в основном с замедленностью процесса разряда — ионизации, т. е. находится в соответствии со второй точкой зрения, изложенной в начале статьи. Кроме того, согласие теории замедленного разряда — ионизации с опытными данными указывает также на то, что в изученном интервале потенциалов поверхностная концентрация камфоры меняется мало.

Обсудим теперь вопрос о том, какое изменение в форме обратимой анодно-катодной волны на амальгамном капельном электроде в присутствии п. а. в. в растворе следует ожидать при наличии замедленного проникновения ионов кадмия сквозь адсорбционную пленку п. а. в. Замедленное проникновение сквозь пленку п. а. в. можно рассматривать как некоторое дополнительное к диффузии затруднение в доставке ионов к поверхности электрода. Подобный случай был рассмотрен одним из нас⁽³⁾ на примере замедленной диссоциации комплексов. В соответствии с этой работой при наличии замедленного проникновения ионов сквозь адсорбционную пленку п. а. в. на полярограмме следует ожидать (так же как и при замедленной диссоциации комплексов) появления общей анодно-катодной волны с теоретическим угловым коэффициентом $(0,0296$ для двухвалентных металлов при $25^\circ)$. При этом предельный ток должен быть снижен в несколько раз по сравнению с нормальным диффузионным током внутри области адсорбции п. а. в., а анодный ток должен остаться неизменным, так как ничто не препят-

* Для определения плотности тока обмена нужно разделить значения тока обмена, приведенные в табл. 1, на среднюю во времени поверхность амальгамного капельного электрода $0,0021 \text{ см}^2$.

** Границы десорбции камфоры определены из электрокапиллярных измерений А. Иштваном.

ствуется свободной диффузии атомов внутри амальгамы к поверхности электрода; анодно-катодный потенциал полуволны должен быть сдвинут немного в положительную сторону по сравнению с первоначальным потенциалом полуволны (без п. а. в. в растворе); при потенциале десорбции п. а. в. с поверхности амальгамы высота предельного катодного тока должна возрасти более или менее резко в соответствии с уменьшением поверхностной концентрации п. а. в. и достигнуть нормальной высоты, которую катодная волна имела без п. а. в. в растворе.

Наши опытные данные по влиянию камфоры на электродные процессы на кадмиевом амальгамном капельном электроде, как видно из рис. 1, не согласуются с выводами из теории замедленного проникновения ионов. Вблизи обратимой анодно-катодной волны (без п. а. в. в растворе) не наблюдается общей анодно-катодной волны с уменьшенным катодным предельным током. Катодная и анодная волны нормальной высоты и с разными потенциалами полуволны находятся внутри области адсорбции камфоры, причем их угловые коэффициенты превышают теоретическое значение 0,0296 для обратимой волны. Таким образом, замедленное проникновение ионов сквозь пленку камфоры в наших опытах, повидимому, не имеет существенного значения. Это не значит, конечно, что при других условиях и с другими веществами механизм замедленного проникновения не может быть справедливым. Для окончательного решения вопроса о механизме влияния п. а. в. на электродные процессы требуется накопление более обширного экспериментального материала.

В растворе иодистого калия, как уже отмечалось выше, влияние камфоры в наших опытах отсутствовало. А. П. Мартиросян и Т. А. Крюкова⁽⁷⁾ дали интересное объяснение уменьшению торможения при разряде катионов со стороны адсорбционного слоя п. а. в. в присутствии ионов галоида. При адсорбции галоида ψ_1 -потенциал⁽⁶⁾, (стр. 35) сдвигается в отрицательную сторону, что должно приводить к увеличению скорости разряда катионов в соответствии с теорией замедленного разряда — ионизации⁽⁶⁾, (стр. 145, 182). Но в рассматриваемом случае с раствором иодистого калия это объяснение наталкивается на затруднение, так как кадмий в растворе иодистого калия находится в виде комплексных анионов CdJ_4^{2-} ⁽⁸⁾. Поэтому сдвиг ψ_1 -потенциала в отрицательную сторону должен был бы не облегчить, а наоборот, затруднить разряд такого комплексного аниона. Данное объяснение может быть справедливым только в том случае, если этот комплексный анион диссоциирует вблизи поверхности электрода и на электроде разряжается катион Cd^{2+} , получившийся при диссоциации комплексного аниона. Это предположение представляется достаточно вероятным, если учесть относительно высокое значение константы диссоциации CdJ_4^{2-} .

В заключение приносим глубокую благодарность акад. А. Н. Фрумкину и В. В. Лосеву за ряд ценных замечаний при подготовке рукописи к печати.

Уральский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступило
4 III 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. А. Лошкарев, А. А. Крюкова, ЖФХ, **23**, 209, 221 (1949); ДАН, **72**, 919 (1950). ² А. Н. Фрумкин, ДАН, **85**, 377 (1952). ³ А. Г. Стромберг, ЖФХ, **27**, 1287 (1953). ⁴ А. Г. Стромберг, А. И. Зелянская, Тр. Ком. по анал. хим., **4** (7), 5 (1952). ⁵ А. Г. Стромберг, Докт. диссерт. Свердловск, 1951. ⁶ А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий и др., Кинетика электродных процессов, М., 1952. ⁷ А. П. Мартиросян, Т. А. Крюкова, ЖФХ, **27**, 851 (1953). ⁸ А. Г. Стромберг, И. Е. Быков, ЖОХ, **19**, 245 (1949).