

TARTU RIIKLIKU ÜLIKOOLI TOIMETISED
УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ
ТАРТУСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
ACTA ET COMMENTATIONES UNIVERSITATIS TARTUENSIS
ALUSTATUD 1893. a. VIHİK 441 ВЫПУСК ОСНОВАНЫ в 1893 г.

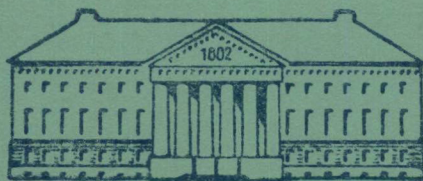
KEEMIA-ALASED TÖÖD

ELEKTROKEEMIA

ТРУДЫ ПО ХИМИИ

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

XI (1)



TARTU 1978

TARTU RIIKLIKU ÜLIKOOLI TOIMETISED
УЧЕННЫЕ ЗАПИСКИ
ТАРТУСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
ACTA ET COMMENTATIONES UNIVERSITATIS TARTUENSIS
ALUSTATUD 1893. a. VIINIK 441 ВЫПУСК ОСНОВАНЫ в 1893 г.

KEEMIA-ALASED TÖÖD
ELEKTROKEEMIA

ТРУДЫ ПО ХИМИИ
ЭЛЕКТРОХИМИЯ

XI (1)

TARTU 1978

Редакционная коллегия: М.-Л. Аллсалу, Т. Илометс, У. Пальм (ответственный редактор), В. Пальм, В. Паст, Л. Суйт.

© Тартуский государственный университет, 1977.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЯ ВОДОРОДА НА ЖЕЛЕЗЕ В СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ

П. Варес, Л. Тамм, Ю. Тамм

Кафедра неорганической химии

Изучено влияние концентрации серной кислоты на перенапряжение катодного выделения водорода на электродах из железа Армко и электроннолучевой плавки. Установлено, что при увеличении рН на единицу перенапряжение водорода повышается очень мало (не более 10—15 мВ), причем величина этого эффекта не зависит от наличия сульфата калия в растворе. Определенная по кривым спада перенапряжения емкость железного электрода в 0,5—0,25 М растворах серной кислоты имеет практически постоянное значение 45 ± 5 мкФ/см² в области перенапряжений 0,5—0,3 В. В более разбавленных растворах емкость электродов зависит от начального перенапряжения.

Учитывая большую роль, которую играет реакция катодного выделения водорода в определении скорости коррозии железа, можно ожидать, что закономерности катодного выделения водорода на железе в кислой среде всесторонне изучены. Однако это далеко не так. Имеется лишь несколько работ, в которых изучалось влияние концентрации электролита на перенапряжение водорода [1—3]. К сожалению, в большей части работ имеются только рисунки, иллюстрирующие влияние состава раствора, но отсутствуют численные данные. Только в [1] определен порядок реакции по ионам водорода. В большей части работ замедленной стадией процесса катодного выделения водорода на железе в кислой среде считается реакция разряда, однако имеющиеся в литературе экспериментальные данные не являются достаточными для однозначного установления механизма этой реакции.

Целью настоящей работы было более детальное исследование влияния состава сернокислого электролита на закономерности катодного выделения водорода на железе.

Исследуемые электроды из железа электроннолучевой плавки ЭП (Fe > 99,99%) и железа Армко перед каждым опытом зачи-

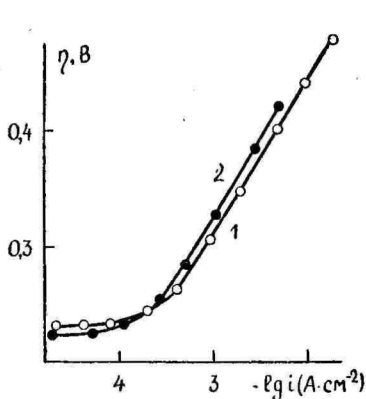


Рис. 1. Поляризационные кривые железа электроннолучевой плавки: 1 — в 0,25 M H₂SO₄, 2 — в 0,025 M H₂SO₄.

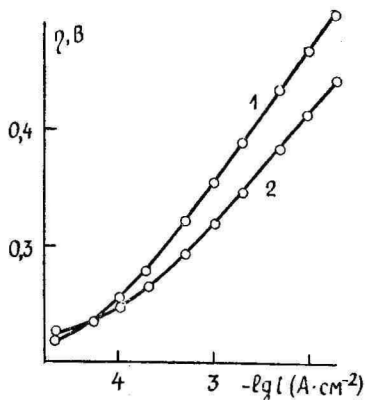


Рис. 2. Поляризационные кривые железа Армко в 0,25 M H₂SO₄: 1 — в начале опыта, 2 — после выдерживания электрода без тока в течение 30 мин.

щались тонким кварцевым порошком и после ополаскивания тридистиллятом вводились под катодным потенциалом в измерительную ячейку. Исследуемые растворы приготавливались на тридистилляте из дважды перегнанной серной кислоты «х.ч.» и прокаленной при 800 °С в течение 10 часов K₂SO₄ «ос.ч.». Растворы дополнительно очищались электрохимически на серебряных и никелевых катодах по 20 часов.

Поляризационные измерения проводились в 0,5—0,025 M растворах H₂SO₄ и в системе 0,05 M H₂SO₄ + 0,45 M K₂SO₄. Типичные поляризационные кривые представлены на рис. 1. Эти измерения показали, что в 0,5—0,25 M растворах серной кислоты η, lg i-кривые имеют хорошо выраженную прямолинейную область, особенно если они измерены в сторону увеличения плотности катодного тока. Коэффициент наклона полулогарифмических поляризационных кривых в некоторой степени зависит от материала электрода и имеет значения 130 ± 5 мВ для железа ЭП и 115 ± 5 мВ для железа Армко. Выдерживание электрода без тока приводило к некоторому понижению коэффициента наклона. Это явление было более заметное в случае электродов из железа Армко (рис. 2). В растворах с концентрацией H₂SO₄ ниже 0,25 M коэффициент наклона *b* имеет большие значения, достигая 180 мВ. По-видимому, в этих растворах поверхность железа не восстанавливается во время предварительной катодной поляризации в течение 2—3 часов при 0,4—0,45 В. Если же проводить поляризационные измерения в разбавленных растворах на том же электроде после измерений в 0,5—0,25 M растворах H₂SO₄, то увеличение коэффициента наклона по сравнению с более кон-

центрированными растворами было несущественным. Поэтому основная часть измерений в разбавленных растворах была выполнена после разбавления 0,25 *M* раствора, причем замена растворов проводилась в атмосфере водорода при непрерывной катодной поляризации. Полулогарифмические поляризационные кривые, измеренные в растворах с разной концентрацией серной кислоты, сравнительно мало отличаются. При десятикратном разбавлении кислоты перенапряжение увеличивается на 10—15 мВ в области $\eta = 0,3—0,4$ В (рис. 1). Оказалось, что при постоянной общей концентрации электролита (0,5 *M* раствор) изменение концентрации ионов H_3O^+ имеет аналогичное влияние на η .

Во всех опытах измерялись кривые спада перенапряжения (КСП) после отключения внешней поляризации. Полулогарифмические кривые спада перенапряжения имеют прямолинейную область с коэффициентом наклона $b' = 100$ мВ. Из КСП рассчитывалась емкость электродов *C* по уравнению [4]:

$$C = - \frac{i_t}{d\eta/dt},$$

где i_t — ток при перенапряжении η_t , $d\eta/dt$ — скорость изменения перенапряжения после отключения внешней поляризации.

Рассчитанные таким образом *C*, η -кривые для 0,5 и 0,25 *M* H_2SO_4 представлены на рис. 3. В области перенапряжений 0,5—0,35 В емкость железного электрода имеет практически постоянное значение 45 ± 5 мкФ/см² видимой поверхности. Эту величину можно рассматривать как емкость двойного электрического слоя железного электрода в сернокислом растворе. Несколько меньшее значение емкости железа по сравнению с никелем в тех же растворах (80—100 мкФ/см² [5]), по всей вероятности, обусловлено несколько меньшим фактором шероховатости поверхности железа. Возможно, что основной причиной уменьшения шероховатости поверхности железа является существенно большая скорость растворения железа в кислой среде по сравнению с никелем.

В более разбавленных растворах серной кислоты рассчитанная по КСП емкость железного электрода заметно зависела от начального перенапряжения η_n и имела тем меньшее значение, чем ниже была η_n (рис. 4). Такая зависимость емкости от η_n наблюдалась как в растворах серной кислоты, так и с добавкой K_2SO_4 , т. е. на емкость влияет рН раствора и практически не влияет концентрация сульфат-ионов. Наиболее низкие значения емкости наблюдаются при перенапряжении $\eta_n = 0,3—0,35$ В (—0,45—0,40 В по н.в.э.). Это значение потенциала практически совпадает с полученным в работе [6] потенциалом минимума на *C*, *E*-кривой, измеренной переменноточковым методом, который связывался с потенциалом нулевого заряда железа.

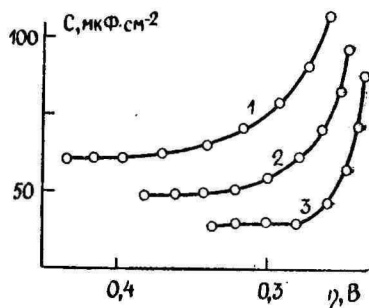
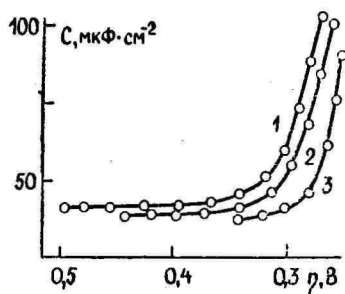


Рис. 3. C, η -кривые железа электроннолучевой плавки в $0,25 \text{ M H}_2\text{SO}_4$:
 1 — $\eta_n = 0,50 \text{ В}$, 2 — $\eta_n = 0,45 \text{ В}$, 3 — $\eta_n = 0,35 \text{ В}$.

Рис. 4. C, η -кривые железа электроннолучевой плавки в $0,025 \text{ M H}_2\text{SO}_4$:
 1 — $\eta_n = 0,45 \text{ В}$, 2 — $\eta_n = 0,40 \text{ В}$, 3 — $\eta_n = 0,35 \text{ В}$.

По-видимому, это не потенциал нулевого заряда, а только некоторое понижение емкости, которое обусловлено изменением адсорбции компонентов раствора на поверхности электрода. Согласно результатам последних исследований, выполненных в Институте электрохимии [7], потенциал нулевого заряда сверхчистого железа равняется $-0,70 \text{ В}$. Если предположить, что способ подготовки поверхности (в [7] применялся электрополированный электрод) и наличие примесей в железе не очень сильно изменяют значение потенциала нулевого заряда, то все измерения в кислой среде как в настоящей работе, так и в литературе выполнены на положительно заряженной поверхности железа.

В соответствии с теорией замедленного разряда при десятикратном разбавлении раствора кислоты, которая специфически не адсорбируется на поверхности электрода, перенапряжение катодного выделения водорода должно увеличиваться $2RT/F$. Очень слабая зависимость η от концентрации ионов водорода, полученная в настоящей работе, не согласуется с простейшим вариантом теории замедленного разряда, которая не учитывает адсорбции компонентов раствора на поверхности электрода. Теория замедленной рекомбинации хорошо объясняет малую зависимость η от pH раствора, но предполагает наличие значительного количества электрохимически активного водорода на поверхности электрода, что не было обнаружено в настоящей работе. Поэтому можно предположить, что замедленной стадией катодного выделения водорода на железе в сернокислых растворах является разряд ионов гидроксония, на скорость которого наряду с потенциалом электрода существенное влияние оказывает адсорбция компонентов раствора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Chin R. J., Nobe Ken, J. Electrochem. Soc., **118**, 545 (1971).
2. Ларин Л. А., Иофа З. А., Ж. физ. хими, **34**, 1470 (1960).
3. Вигдорович В. И., Цыганкова Л. Е., Абрамова Т. В., Электрохимия, **9**, 1151 (1973).
4. Тохвер Л., Тамм Ю., Паст В., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. **289**, 3 (1971).
5. Тамм Л., Тамм Ю., Паст В., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. **332**, 3 (1974).
6. Аязян Е. О., Докл. АН СССР, **100**, 473 (1955).
7. Рыбалка Л. Е., Лейкис Д. И., Двойной слой и адсорбция на твердых электродах, IV. Материалы Всесоюзного симпозиума. Тарту, 1975, с. 270; Электрохимия, **11**, 1619 (1975).

Поступила 4/XI 1976 г.

HYDROGEN OVERPOTENTIAL ON IRON IN SULPHURIC ACID SOLUTIONS

P. Vares, L. Tamm, J. Tamm

Summary

The influence of the concentration of sulphuric acid solution on hydrogen overpotential has been studied on mechanically polished iron electrodes. It has been established that tenfold dilution of sulphuric acid solution increases the hydrogen overpotential on 10—15 *mV*. This effect is not influenced by the presence of potassium sulphate in the solution. The capacity of iron electrodes has been determined at various overpotentials by overpotential decay measurements. The results show that there is no appreciable quantity of electrochemically active hydrogen on the surface of an iron electrode in the studied range of overpotentials. In 0.5—0.25 *M* solution of H_2SO_4 the capacity of iron has a practically constant value 45—50 $\mu F/cm^2$ at overpotentials 0.5—0.3 *V*. In more diluted solutions the capacity depends on some extent on the initial overpotential. It is assumed that the cathodic hydrogen evolution reaction on iron in acidic solutions is limited by the slow discharge of hydroxonium ions, the velocity of which is influenced by the adsorption of the components of the solution on the electrode.

ИЗУЧЕНИЕ КАТОДНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА НИКЕЛЕ В МЕТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРАХ ЩЕЛОЧИ

Л. Тамм, Ю. Тамм

Кафедра неорганической химии

Проведены поляризационные измерения на никелевых электродах с механически и химически полированной поверхностью в 0,1—0,6 *M* растворах гидроокиси лития в метаноле. Установлено, что перенапряжение катодного выделения водорода на механически полированном никелевом электроде в метанольных растворах на 80—110 *mV* выше, чем в водных растворах щелочи, а на химически полированном электроде около 100 *mV* выше, чем на механически полированном электроде. Определенная по кривым спада перенапряжения и переключения тока емкость никелевых электродов в метанольных растворах зависит сравнительно мало от перенапряжения, что свидетельствует об отсутствии электрохимически активных веществ на поверхности электрода в заметных количествах.

Катодное выделение водорода на никеле в водных растворах изучено весьма подробно. Однако о закономерностях протекания катодных процессов на никеле в неводных растворах имеется очень мало сведений. Опубликовано лишь несколько работ, в которых изучалось выделение водорода на никеле в спиртных растворах HCl [1] и осаждение щелочного металла на никеле в пропиленкарбонате [2]. При исследовании катодного выделения водорода на никеле в водных растворах гидроокиси лития было обнаружено [3], что в определенных условиях при достаточно высоких катодных потенциалах на никеле возможно осаждение (внедрение) щелочного металла. Однако в водных растворах атомы щелочного металла на поверхности никеля являются очень неустойчивым образованием из-за быстрой реакции с молекулами воды, что существенно осложняет изучение разряда катионов щелочных металлов на никеле. С другой стороны, в таких растворителях, как пропиленкарбонат, которые не реагируют с щелочным металлом, единственной реакцией при катодных потенциалах является разряд катионов металла [2]. Поэтому опреде-

ленный интерес представляет изучение катодных процессов в спиртных растворах щелочи, в которых наряду с выделением водорода можно ожидать разряда катионов с накоплением щелочного металла в поверхностном слое никеля.

В настоящей работе исследовались закономерности катодного выделения водорода на никеле в метанольных растворах гидроокиси лития. Измерения проводились на электродах из никеля электроннолучевой плавки, поверхность которых перед каждым опытом обрабатывалась одним из следующих способов: а) электрод после механической полировки тонким кварцевым порошком кипятился в водном растворе КОН и после многократного ополаскивания бидистиллированной водой и метанолом вводился в измерительную ячейку; б) электрод после механической полировки и кипячения в растворе КОН полировался химически по методике, описанной в [4], ополаскивался бидистиллированной водой и метанолом. Для обезвоживания метанол в течение 8 часов кипятился на прокаленном СаО и затем перегонялся на ректификационной колонне. Исследуемые растворы приготавливались из гидроокиси лития марки «ос. ч.» непосредственно перед опытом из свежеперегнанного метанола и проходили дополнительную электрохимическую очистку на серебряном катоде в течение 40 часов. Измерения проводились в обычной электрохимической ячейке, причем электролитический водород перед вводом в ячейку пропусклся через концентрированную серную кислоту и обезвоженный метанол. Все шлифы и краны в системе подвода водорода были залиты концентрированной серной кислотой. После погружения исследуемого электрода в раствор его поляризовали током 1 мА/см^2 в течение 4—5 часов при непрерывном продувании сухого водорода. Поляризационные измерения проводились обычным компенсационным методом. В качестве электрода сравнения служил равновесный водородный электрод из платинированной платины в исследуемом растворе. Поляризационные кривые измерялись «быстрым» методом как в сторону уменьшения, так и увеличения плотности катодного тока.

Поляризационные кривые никелевых электродов в $0,6 \text{ M}$ растворе LiOH в метаноле представлены на рис. 1. На этом же рисунке приведена поляризационная кривая механически полированного никелевого электрода в $0,5 \text{ M}$ LiOH в воде. Из рисунка видно, что перенапряжение катодного выделения водорода на химически полированном электроде около 100 мВ выше, чем на механически полированном электроде. Коэффициент наклона полулогарифмической поляризационной кривой b на механически полированном электроде не является строго постоянной величиной, а имеет некоторую тенденцию увеличиваться с ростом плотности катодного тока со 140 мВ до 160 мВ . Поляризационные кривые на химически полированных электродах имеют коэффи-

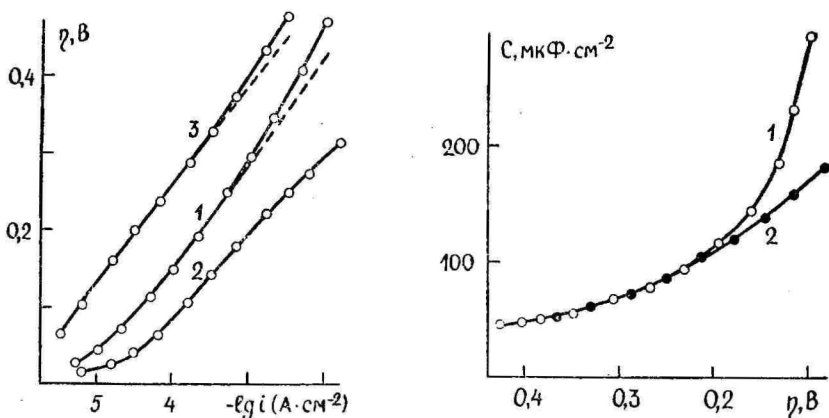


Рис. 1. Поляризационные кривые механически полированного никелевого электрода в 1 — 0,6 M LiOH в метаноле, 2 — 0,5 M LiOH в воде и 3 — химически полированного никелевого электрода в 0,6 M LiOH в метаноле.

Рис. 2. C, η -кривые механически полированного никелевого электрода в 0,6 M LiOH в метаноле, рассчитанные по: 1 — КСП, 2 — КПТ.

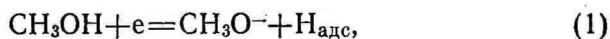
циент наклона 140—150 мВ при относительно низких плотностях тока и 125—135 мВ при средних плотностях тока. Увеличение наклона поляризационных кривых при плотностях тока выше 1 мА/см², в основном, обусловлено омической поляризацией. На рис. 1 пунктиром обозначены поляризационные кривые, исправленные на омическую поляризацию, которая определялась осциллографическим методом.

Изучение влияния концентрации щелочи на перенапряжение водорода показало, что разбавление 0,6 M раствора LiOH до 0,1 M практически не изменяет перенапряжение катодного выделения водорода на никеле.

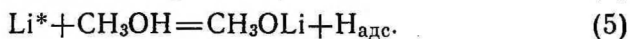
Наряду с поляризационными измерениями снимались кривые спада перенапряжения (КСП) после отключения внешней поляризации и кривые переключения тока (КПТ), из которых рассчитывалась емкость C никелевых электродов в широкой области катодных потенциалов по методике, описанной в [5]. На рис. 2 представлены C, η -кривые для механически полированного никелевого электрода в 0,6 M растворе гидроксида лития в метаноле. Из рисунка видно, что в области перенапряжений 0,4—0,2 В емкость никелевого электрода в метанольном растворе изменяется сравнительно мало (от 40—50 мкФ/см² при $\eta=0,40$ В до 120—150 мкФ/см² при $\eta=0,20$ В). Эти значения емкости несколько ниже по сравнению с полученными в водных растворах. Емкость никелевого электрода, рассчитанная по КСП и КПТ, имеет хорошо совпадающие значения в области перенапряжений выше

0,15 В, что указывает на относительно хорошую равновесность процессов, которые протекают на поверхности электрода в этой области потенциалов. Сравнительно малая зависимость емкости от перенапряжения свидетельствует об отсутствии электрохимически активных веществ на поверхности электрода в заметных количествах. Значительное расхождение в ходе C, η -кривых, рассчитанных по КСП и КПТ, в области перенапряжений ниже 0,1 В вызвано сравнительно малой обратимостью процессов, обуславливающих псевдоемкость в этой области перенапряжений, а также некоторыми неточностями определения емкости по КСП вблизи потенциала равновесного водородного электрода.

Результаты проведенных в настоящей работе измерений еще недостаточны для однозначного установления механизма реакций, протекающих на никеле в метанольных растворах щелочи. Поэтому мы ограничимся лишь предварительными замечаниями. Можно предположить, что катодное выделение водорода на никеле в метанольных щелочных растворах, как и в водных растворах, происходит из молекул растворителя:



Частица CH_3O^- может претерпевать дальнейшие превращения. Наряду с прямым разрядом молекул растворителя в щелочных растворах выделение водорода может происходить и через щелочной металл:



Символ Li^* обозначает атом щелочного металла, который связан химической связью с поверхностью никеля. Удаление образовавшегося атомарного водорода может происходить как по реакции (3), так и по реакции (2). Поскольку в настоящей работе не было обнаружено накопления электрохимически активных веществ на поверхности никеля, то можно предположить, что стадия удаления адсорбированного водорода не является наиболее замедленной стадией, по меньшей мере, не на всей поверхности электрода. По этой же причине разряд щелочного металла не может быть быстрой стадией при выделении водорода. Если бы разряд катионов щелочного металла являлся скоростьюопределяющей реакцией катодного выделения водорода, то должно было наблюдаться значительное влияние концентрации катионов на перенапряжение, а этого в настоящей работе не было обнаружено. Поэтому можно предположить, что лимитирующей стадией катодного выделения водорода в метанольном растворе

щелочи является разряд водорода из молекул метанола. Несколько большее перенапряжение этого процесса, по сравнению с разрядом водорода из молекул воды, по-видимому, обусловлено лучшей адсорбируемостью воды на поверхности никеля.

ЛИТЕРАТУРА

1. Легран А., Левина С., Ж. физ. химии, **14**, 212 (1940); Voskris J. O'M., Disc. Faraday Soc., **1**, 95 (1947); Conway B. E., MacKinnon D. J., Tilak V. V., Trans. Faraday Soc., **66**, 1203 (1970).
2. Кабанов Б. Н., Киселева И. Г., Петухова П. И., Электрохимия, **12**, 213 (1976).
3. Сильк Т., Тамм Ю., Паст В., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 332, 38 (1974).
4. Тамм Л., Тамм Ю., Паст В., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 332, 3 (1974).
5. Тохвер Л., Тамм Ю., Паст В., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 289, 3 (1971).

Поступила 4/XI 1976 г.

CATHODIC HYDROGEN EVOLUTION ON NICKEL IN METHANOLIC SOLUTIONS OF LiOH

L. Tamm, J. Tamm

Summary

Hydrogen overpotential on mechanically and chemically polished nickel electrodes has been investigated in 0.6—0.1 *M* solutions of LiOH in methanol. It has been established that hydrogen overpotential on mechanically polished nickel electrodes in methanolic solutions is 80—110 *mV* higher than in water solutions and on chemically polished electrodes 100 *mV* higher than on mechanically polished ones. The capacity of mechanically polished nickel electrodes in methanolic solutions determined on the basis of galvanostatic transients changes from 40—50 $\mu F/cm^2$ at overpotential $\eta=0.40$ *V* to 120—150 $\mu F/cm^2$ at $\eta=0.20$ *V*. The results show that the coverage with electrochemically active substance is small in the region of overpotentials studied. It is assumed that the hydrogen evolution on nickel in alkaline solution is controlled by the discharge step of protons from methanol molecules.

ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕДЕНИЯ КАТОДНОПОЛЯРИЗОВАННОГО МАГНИЕВОГО ЭЛЕКТРОДА В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

А. Туйр, В. Лоодмаа, В. Паст

Кафедра неорганической химии

Катодная поляризация магниевого электрода в растворе КОН изучалась гальваностатическими методами. Кривые зависимости потенциала электрода E от логарифма плотности катодного тока i , описывающие, в основном, процесс катодного выделения водорода, отличались большим наклоном и имели петлю гистерезиса при высоких плотностях тока. Значение наклона $E, \lg i$ -кривой около $0,12 В$ получалось кратковременно только в случае активированного при высоких катодных поляризациях электрода. Процесс катодного выделения водорода при высоких поляризациях сопровождается, по-видимому, восстановлением поверхностного окисного слоя магния, на что указывает хорошее совпадение потенциала задержки на поляризационной кривой с равновесным потенциалом реакции образования — разложения MgO . Измеренные кривые переключения катодного тока на более высокие значения i отличались своеобразной формой, что также свидетельствует о частичном восстановлении поверхностного окисного слоя при очень отрицательных E .

Изучение электрохимического поведения магния тесно связано с прикладной целью, в первую очередь, с использованием магниевого анода в источниках тока. В литературе имеется много работ, посвященных изучению закономерностей анодного растворения магния. В то же время весьма мало сведений о катодном поведении этого металла [1—3]. Электрохимическое поведение магния при катодной поляризации не служило самостоятельным объектом исследования. Поэтому в литературе отсутствуют даже основные данные о кинетике катодного выделения водорода на магниевом электроде и состоянии поверхности магния в этом процессе. Известно [4], что в щелочных и нейтральных растворах поверхность магния покрыта окисным слоем. Относительно сохранения защитного поверхностного слоя в кислых растворах ($pH \leq 2$) встречаются в литературе противоречивые

мнения [4, 5]. Чтобы избежать заметного изменения толщины и свойств окисного слоя на поверхности магния во время катодной поляризации, используют предварительную анодную обработку электрода [2, 3], однако даже в этом случае получаются плохо воспроизводимые результаты.

Целью настоящей работы являлось применение гальваностатических методов при изучении катодной поляризации магния с различной подготовкой поверхности в щелочной среде в широкой области потенциалов.

Измерения проводились на впрессованном в фторопласт торцевом электроде из магния «Мг-000» в 0,5 N растворе КОН. Раствор щелочи готовили путем разбавления концентрированного раствора (~14 N) КОН марки «ос. ч.» бидистиллированной водой. Растворы электролитов проходили дополнительную электрохимическую очистку на серебре. Для сравнения проводились некоторые опыты в дополнительно неочищенных растворах КОН («ч. д. а.»). Поверхность исследуемых электродов подготавливалась либо только механической зачисткой и обезжириванием, либо сочетанием их с химическим травлением в 10-процентном растворе HNO_3 .

Исследуемый электрод погружался в раствор под катодным потенциалом и выдерживался при катодной плотности тока $i \sim 1 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ при пропускании водорода через раствор в течение часа. Поляризационные измерения проводились обычным компенсационным методом в интервале i от $1 \cdot 10^{-6}$ до $1,0 \text{ A/cm}^2$. Значения потенциалов измеряли по отношению к насыщенному каломельному электроду и даны в дальнейшем без пересчета. Омическое падение потенциала ΔE в слое раствора между поверхностью электрода и кончиком капилляра Лuggина определялось осциллографическим методом по начальным участкам

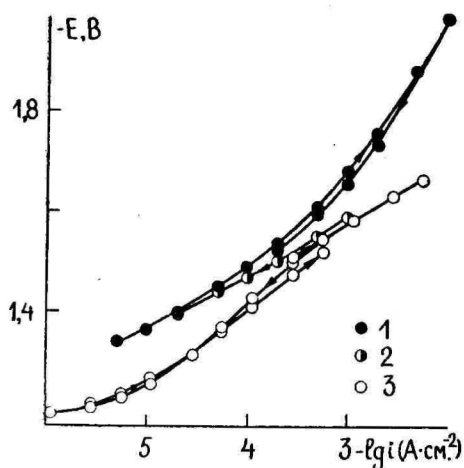


Рис. 1. Поляризационные кривые магниевого электрода в 0,5 N растворе КОН: 1, 2 — поверхность электрода травлялась азотной кислотой, КОН «ос. ч.»; 3 — механическая обработка поверхности электрода, КОН «ч. д. а.» без дополнительной очистки. Кривая 2 зарегистрирована после сильной катодной поляризации.

кривых спада потенциала (КСП) после выключения поляризующего тока при максимальной скорости развертки. В поляризационные кривые вносили поправку на ΔE . В большинстве опытов измеряли КСП, по которым вычислялась емкость магниевого электрода C , как показано в [6]. В некоторых опытах регистрировали и кривые переключения катодного тока.

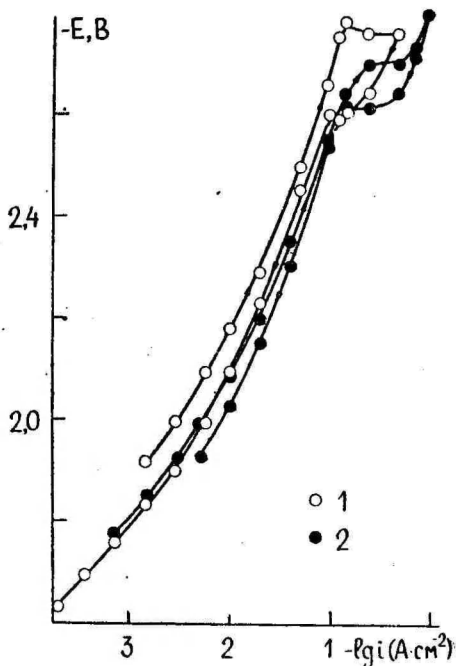


Рис. 2. Поляризационные кривые магниевого электрода с химически травленной поверхностью в $0,5 N$ растворе КОН: 1 — в начале опыта; 2 — после длительной катодной поляризации.

Катодные поляризационные кривые магниевого электрода, измеренные при умеренных плотностях тока, приведены на рис. 1. Катодная поляризация травленного в HNO_3 электрода в тщательно очищенном растворе характеризуется нелинейной зависимостью E от логарифма i , наклон которой приблизительно $0,2 B$ (кривая 1). После поляризации того же электрода при высокой плотности катодного тока ($i \sim 0,1 - 0,2 A/cm^2$) регистрировали в области низких i поляризационную кривую со значением наклона, близким к $0,12 B$ (кривая 2). Поляризационные кривые механически обработанного электрода имели при форме, похожей кривой 1, еще более высокие наклоны. Катодная поляризация такого электрода при высокой i вызывала только незначительное уменьшение наклона кривой. Однако при поляризации электрода в неочищенном растворе щелочи можно получить $E, \lg i$ -кривую, наклон которой в верхней части равняется $0,12 B$ (кривая 3).

Особый интерес представляет изучение поведения магниевого

электрода при очень высоких отрицательных потенциалах. Соответствующие поляризационные кривые (рис. 2) имеют петлю гистерезиса при потенциалах $-2,6$ до $-2,8$ В. Характерно появление горизонтального участка или даже максимума на $E, \lg i$ -кривых. Длительная поляризация электрода вызывает сдвиг потенциала к менее отрицательным значениям и некоторое сужение петли гистерезиса. Рассчитанные из КСП значения емкости магниевого электрода в широкой области потенциалов представлены на рис. 3.

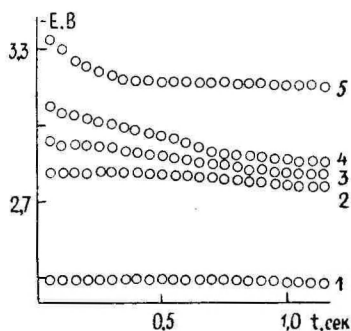
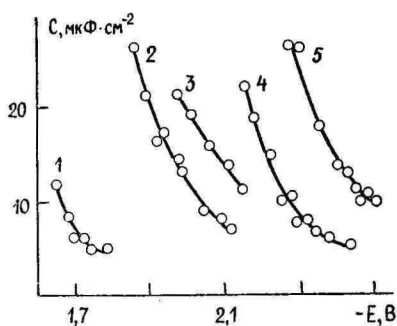


Рис. 3. C, E -зависимости магниевого электрода в $0,5 N$ растворе КОН при разных начальных плотностях тока: 1 — $4,6$; 2 — $45,5$; 3 — $100,0$; 4 — $150,0$ и 5 — $250,0$ mA/cm^2 .

Рис. 4. Кривые переключения катодного тока на магневом электроде с начальной плотности тока $i_n = 0,7$ mA/cm^2 на плотность тока: 1 — 40 ; 2 — 125 ; 3 — 150 ; 4 — 250 и 5 — 750 mA/cm^2 .

Форма кривых переключения постоянной начальной плотности катодного тока i_n на различные значения i зависит существенно от величины потенциала, отвечающего приложенной i (см. рис. 4). Начальное изменение потенциала при переключении тока оказалось столь быстрым, что нам не удалось регистрировать это изменение с начального значения ($-1,75$ В) на конечное значение (вблизи -3 В). Форма кривых переключения, снятых в сторону уменьшения i , была похожей на КСП при метках времени $2 \cdot 10^{-6}$ сек.

Результаты поляризационных измерений на электродах с разной подготовкой поверхности при умеренных плотностях катодного тока позволяют предпочитать химическое травление механической обработке поверхности. В ходе травления магниевого электрода на ее поверхности образуется окисный слой, толщина которого существенно не изменяется в условиях умеренной катодной поляризации. В результате этого достигается вполне стабиль-

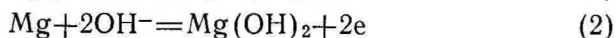
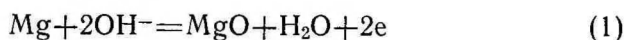
ное состояние поверхности электрода, на что указывает хорошая воспроизводимость поляризационных кривых, регистрируемых в ходе одного опыта (кривая 1 на рис. 1). Коэффициент наклона $E, \lg i$ -кривой высок, что часто имеет место при выделении водорода на металлах с окисленной поверхностью [7].

Механически обработанная поверхность электрода является, по-видимому, энергетически более неоднородной. Толщина окисного слоя, возникающего при соприкосновении электрода с воздухом и раствором, изменяется во время опыта. О нестабильности состояния поверхности механически обработанного электрода свидетельствует значительное изменение потенциала во времени поляризации при постоянной i .

Результаты измерений на катодноактивированном электроде с травленной поверхностью показали, что удается регистрировать $E, \lg i$ -зависимость с низким наклоном (кривая 2, рис. 1). Следует отметить, что состояние поверхности такого электрода является весьма нестабильным, так как тенденция увеличения наклона поляризационной кривой во времени была явно выражена. Вероятно, что $E, \lg i$ -кривая с низким наклоном характеризует кинетику катодного выделения водорода на относительно свободной от окислов поверхности магния, который в этих условиях подвергается значительному саморастворению.

Таким образом, основным процессом при низких и умеренных плотностях тока является выделение водорода на окисленной поверхности магния. Опыт показывает, что кинетика этого процесса чувствительна к примесям (напр., следам тяжелых металлов) в растворе (кривая 3 на рис. 1).

Как следует из результатов измерений в области высоких плотностей тока (рис. 2), при достижении потенциалов $-2,7 \div -2,8$ В происходит существенное изменение состояния поверхности электрода. Можно было ожидать, что при этих потенциалах начинается снятие с поверхности магния окисного слоя. Равновесные потенциалы (E_p) возможных реакций



равняются соответственно [8]

$$E_p^{(1)} = -1,722 - 0,0591 \text{ рН} \quad \text{и}$$

$$E_p^{(2)} = -1,862 - 0,0591 \text{ рН} \quad (\text{н.в.э.}).$$

При пересчете на каломельный электрод сравнения получаем для 0,5 N раствора щелочи $E_p^{(1)} = -2,75$ В и $E_p^{(2)} = -2,90$ В. Потенциалы задержек на рис. 2 лучше согласуются со значением $E_p^{(1)}$,

что может позволить допустить существование на поверхности электрода окисла MgO , восстановление которого происходит достаточно обратимо. Некоторые авторы [9], однако, предполагают, что поверхность магния в водных растворах всегда покрыта слоем $Mg(OH)_2$. Равновесный потенциал системы $Mg-Mg(OH)_2$ несколько отрицательнее по сравнению с потенциалом задержки.

Своеобразная форма кривых переключения катодного тока, представленных на рис. 4, по-видимому, также связана с частичным восстановлением окисного слоя и активацией поверхности магния при сильной катодной поляризации. На рисунке видно, что при потенциале $-2,4 В$ еще не происходит заметной активации поверхности, о чем свидетельствует практическая независимость потенциала электрода от времени. Скорость изменения потенциала во времени на кривых 2—5 тем больше, чем отрицательнее соответствующие потенциалы.

При включении больших катодных токов быстро достигаются потенциалы более отрицательные чем E_p . При восстановлении окисного слоя освобождается активная поверхность электрода, в некоторой степени увеличивается и шероховатость поверхности. Возможное ускорение саморастворения металла может также обуславливать увеличение шероховатости поверхности электрода. Эти процессы объясняют сравнительно медленное падение катодного потенциала после достижения достаточно отрицательного E . Сдвиг поляризационной кривой к менее отрицательным потенциалам после длительной поляризации (рис. 2) может объясняться изменением отношения видимой и истинной поверхности электрода.

Рассчитанные по кривым спада потенциала емкости магниевого электрода в щелочи оказались низкими (рис. 3). Некоторая заниженность емкости по сравнению с емкостью двойного электрического слоя на отрицательно заряженной чистой поверхности электрода объясняется окисленностью поверхности [2]. Отсутствие задержек на КСП в интервале E от $-1,6$ до $-2,5 В$ позволяло бы говорить об отсутствии заметных количеств электрохимически активных веществ на поверхности электрода в области названных потенциалов. При обсуждении этого вопроса следует учитывать, что поверхность магния покрыта окислами при этих потенциалах. Кроме того, протекающие на электроде процессы могут быть замаскированы сильным саморастворением магния при более отрицательных E . В настоящее время в литературе нет данных о возможности образования интерметаллического соединения между магнием и калием при высоких катодных поляризациях. Образование гидроксида магния в качестве промежуточного вещества на поверхности магниевого анода считается вероятным [3], но оно мало вероятно на окисленной поверхности электрода.

В заключение можно сказать, что более детальный анализ катодного поведения магния в щелочах вместе с обсуждением механизма катодного выделения водорода станет возможным только после накопления данных о скорости саморастворения магния под катодным током.

ЛИТЕРАТУРА

1. Барелко Е. В., Кабанов Б. Н., Докл. АН СССР, **90**, 1059 (1953).
2. Hoesy G. R., Cohen M., J. Electrochem. Soc., **105**, 245 (1958); **106**, 776 (1959).
3. Perrault G. G., J. Electroanalyt. Chem., **27**, 47 (1970).
4. Акимов Г. В., Розенфельд И. Л., Докл. АН СССР, **44**, 211 (1944).
5. Casey E. J., Bergeron R. E., Canad. J. Chem., **31**, 849 (1953).
6. Түйр А., Хелстейн Э., Лoodmaa В., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 378, 76 (1976).
7. Vijn A. K., J. Phys. Chem., **73**, 506 (1969).
8. Pourbaix M., Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, Pergamon Press, Oxford, 1966.
9. Perrault G. G., J. Electroanalyt. Chem., **51**, 107 (1974).

Поступила 30/XII 1976 г.

CATHODIC BEHAVIOUR OF MAGNESIUM CATHODE IN ALKALINE MEDIUM

A. Tüür, V. Loodmaa, V. Past

Summary

The cathodic behaviour of a magnesium electrode in alkaline solution has been studied by means of the polarisation curves measurements and potential decay measurements. The results of polarisation measurements showed that the stable surface state of the magnesium cathode had been realized after the chemical etching of the electrode in diluted nitric acid solution. The behaviour of the magnesium electrode in the range of high cathodic potentials indicated that the reduction of an oxide film took place under these conditions.

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ АДсорбЦИИ ИОНОВ ТЕТРААЛКИЛАММОНИЯ НА СУРЬМЕ И ВИСМУТЕ

Р. Пуллеритс, М. Молдау, В. Паст

Лаборатория электрохимии

Методом измерения импеданса исследовалась адсорбция катионов тетраметил-, тетраэтил- и тетрабутиламмония на сурьмяном и висмутовом электродах из подкисленных растворов K_2SO_4 . Найдено, что ионы тетраалкиламмония несколько активнее адсорбируются на поверхности сурьмы, чем на висмуте. Показано, что на обоих металлах между адсорбированными частицами преобладают силы отталкивания, а при наличии в адсорбционном слое анионов I^- преобладающим является притягивательное взаимодействие между катионами тетрабутиламмония. При сопоставлении экспериментальных данных с теоретическими изотермами адсорбции установлены некоторые параметры адсорбции изученных веществ.

Было показано [1], что при низкой концентрации кислоты в растворе K_2SO_4 можно на сурьме измерять импеданс двойного электрического слоя в значительном интервале катодных потенциалов. Хорошая поляризуемость висмутового электрода в широкой области катодных потенциалов была установлена раньше [2, 3]. Представляет интерес методом измерения импеданса двойного электрического слоя названных электродов провести систематическое исследование адсорбции ряда катионов тетраалкиламмония.

Измерение кривых дифференциальной емкости производилось на оплавленных в атмосфере водорода сурьмяном (марки Су-0000) и висмутовом (Ви-0000) электродах. Методика изготовления электродов была описана ранее [1, 4]. Импедансные измерения проводились при комнатной температуре с помощью моста переменного тока Р-568 при частотах 1000 и 210 Гц. Заметной дисперсии емкости в интервале указанных частот не наблюдалось.

Использовали трижды перекристаллизованные иодид тетрабутиламмония (ТБАИ), KI и K_2SO_4 . Сульфаты тетраметиламмо-

ния (ТМАС), тетраэтиламмония (ТЭАС) и тетрабутиламмония (ТБАС) были изготовлены из соответствующих иодидов по методике, описанной в [5]. Концентрированные растворы сульфатов тетраалкиламмония (ТААС) перед разбавлением и вода дополнительно очищались на активированном угле [6].

Для облегчения сравнения величин емкостей измерения в присутствии одного вида добавки были проведены на одном электроде. Перед измерением сурьмяный электрод поляризовался при

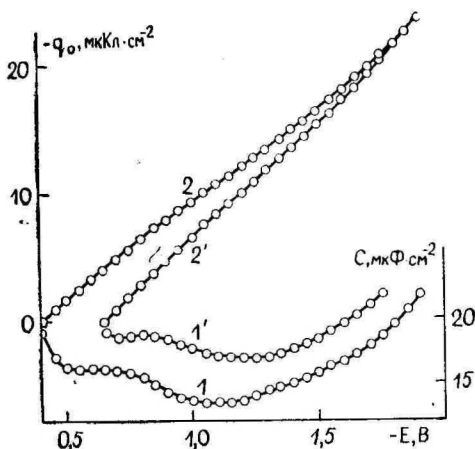


Рис. 1. Кривые дифференциальной емкости и заряда поверхности сурьмяного (1, 2) и висмутового (1', 2') электродов в растворе $0,1 N K_2SO_4 + 5 \cdot 10^{-4} N H_2SO_4$ при частоте $1000 Гц$.

потенциале $E = -1,7 В$, а после этого выдерживался при $E = -0,55 В$. (Все потенциалы в настоящей работе даны относительно насыщенного каломельного электрода). При замене растворов сурьмяный электрод выдерживался при $E = -0,55 В$.

Величина поверхности рассчитывалась по весу твердого каплевидного электрода, причем вводилась поправка в пределах 5% за счет небольшого отклонения формы электрода от сферической.

Измерение зависимости дифференциальной емкости C_0 от потенциала E в растворах фона, состоящих из $0,1 N K_2SO_4$ и $0,0005 N H_2SO_4$ показало, что по форме C, E -кривые на сурьме мало отличаются от соответствующих кривых на висмуте. Но величина C_0 сурьмяного электрода при всех измеренных потенциалах в среднем на 20% меньше дифференциальной емкости висмутового электрода (рис. 1). Более низкий уровень емкостей на сурьме вполне стабильный. Понижение емкости двойного элект-

рического слоя сурьмяного электрода может быть объяснено, если принять во внимание то обстоятельство, что концентрация свободных носителей тока в сурьме меньше по сравнению с типичными металлами [7]. Поэтому в поверхностном слое металлической фазы может образоваться дополнительный двойной слой, что должно в определенной степени сказываться в величинах измеряемой емкости. Если в процессе изготовления каплевидного сурьмяного электрода на его поверхности под действием следов кислорода и водяного пара образуется тонкая окисная пленка, которая не удаляется при предварительной поляризации электрода, то это также может вызывать понижение измеряемой емкости.

На рис. 1 приведены и кривые зависимости заряда поверхности электродов в растворе фона (q_0) от потенциала. Заряд электрода, соответствующий данному потенциалу E , найден графическим интегрированием C, E -кривых от потенциала нулевого заряда ($E_{q=0}$). Из рисунка видно, что скорость накопления зарядов на поверхности висмута при сдвиге E от $E_{q=0}$ в отрицательную сторону превышает скорость изменения q_0 в случае сурьмы. По этой причине q_0, E -кривые для этих металлов сближаются по мере роста отрицательного значения E .

Результаты измерения свидетельствуют о том, что сульфаты ТАА ведут себя на сурьме, как и на ртути [5], подобно типичным поверхностно-активным органическим веществам. Явления, характерные для процесса адсорбции поверхностно-активных

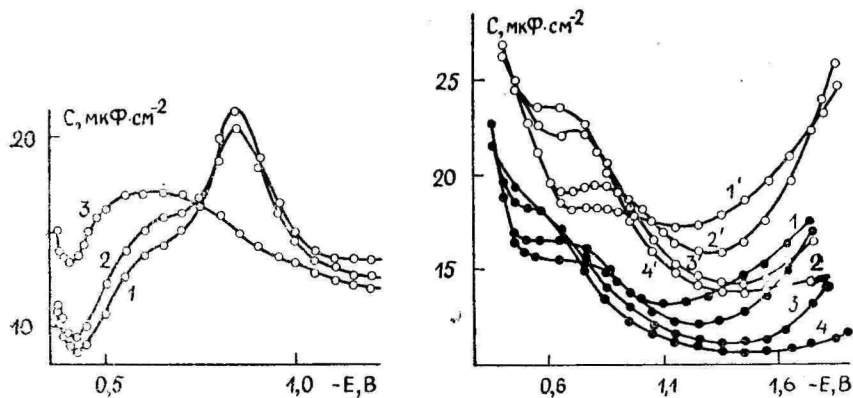


Рис. 2. Кривые дифференциальной емкости сурьмяного электрода в растворе $2 \cdot 10^{-3} N K_2SO_4 + 2 \cdot 10^{-4} N H_2SO_4$ с добавками сульфата тетраметиламмония: 1 — 0; 2 — $2 \cdot 10^{-4}$; 3 — $5 \cdot 10^{-3} N$. Частота 210 Гц.

Рис. 3. Кривые дифференциальной емкости сурьмяного (1—4) и висмутового (1'—4') электродов в растворе $0,1 N K_2SO_4 + 5 \cdot 10^{-4} N H_2SO_4$ с добавками сульфата тетраметиламмония: 1, 1' — 0; 2, 2' — $1 \cdot 10^{-3}$; 3, 3' — $4 \cdot 10^{-2}$; 4, 4' — $10^{-1} N$.

катионов, проявляются предпочтительно в разбавленных растворах ТМАС и ТЭАС. На рис. 2 видно, что в присутствии катионов TMA^+ происходит смещение минимума C, E -кривых сурьмяного электрода в положительную сторону. Адсорбция катионов уменьшает диффузность двойного слоя, чем обусловлен наблюдаемый рост емкости вблизи точки нулевого заряда электрода. Качественно аналогичная картина была раньше описана при адсорбции ионов TAA^+ на висмуте [8].

Принимая во внимание большой радиус катионов тетраалкиламмония, а также возможность образования с анионами фона ионных пар в двойном слое, при адсорбции катионов TAA^+ должны проявляться и явления, характерные адсорбции нейтральных молекул. В качестве иллюстрации на рис. 3—5 приведены C, E -кривые, измеренные на висмуте и сурьме в растворе $0,1 \text{ N K}_2\text{SO}_4 + 5 \cdot 10^{-4} \text{ N H}_2\text{SO}_4$ в присутствии различных концентраций ТМАС, ТЭАС и ТБАС.

Внедрение органических катионов в двойной электрический слой вызывает заметную депрессию емкости висмутевого и сурьмяного электродов уже при малых концентрациях добавки в

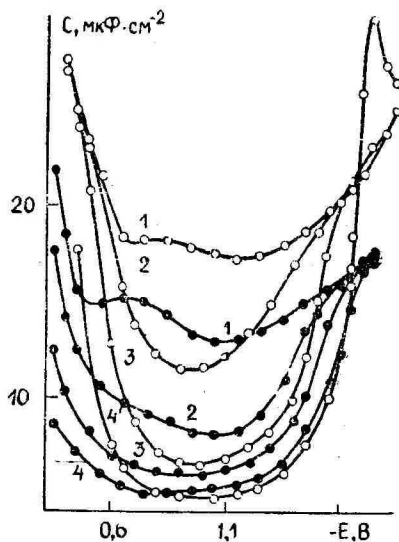
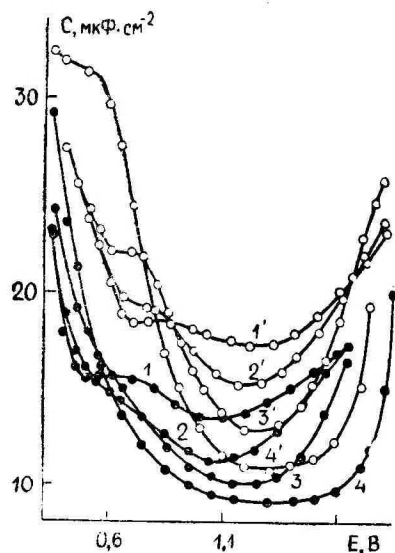


Рис. 4. Кривые дифференциальной емкости сурьмяного ($I-4$) и висмутевого ($I'-4'$) электродов в растворе $0,1 \text{ N K}_2\text{SO}_4 + 5 \cdot 10^{-4} \text{ N H}_2\text{SO}_4$ с добавками сульфата тетраэтиламмония: $1, I' - 0$; $2, 2' - 1 \cdot 10^{-4}$; $3, 3' - 1 \cdot 10^{-3}$; $4, 4' - 2 \cdot 10^{-2} \text{ N}$.

Рис. 5. Кривые дифференциальной емкости сурьмяного ($I-4$) и висмутевого ($I'-4'$) электродов в растворе $0,1 \text{ N K}_2\text{SO}_4 + 5 \cdot 10^{-4} \text{ N H}_2\text{SO}_4$ с добавками сульфата тетрабутиламмония: $1, I' - 0$; $2, 2' - 1 \cdot 10^{-5}$; $3, 3' - 1 \cdot 10^{-4}$; $4, 4' - 4 \cdot 10^{-3} \text{ N}$.

растворе (10^{-4} — 10^{-7} *N*). Поверхностная активность адсорбата увеличивается при переходе от ТМАС к ТБАС и соответственно уменьшается минимальная концентрация добавки, которая еще оказывает влияние на величину *C*.

Из сравнения *C*, *E*-кривых на рис. 3—5 следует, что различие в значениях *C* висмутового и сурьмяного электродов, которое в растворе фона при $E = -1,0$ В составляет $4,0$ мкФ/см², уменьшается при повышении концентрации (*c*) органического вещества в растворе, а в случае адсорбции ионов ТБА⁺ это различие в конце концов совсем исчезает. Это положение количественно иллюстрируется данными таблицы 1. Предельные значения емкости *C'*, соответствующие максимальному заполнению поверхности адсорбированными частицами, были найдены путем экстраполяции зависимостей обратного значения емкости в минимуме *C*, *E*-кривой от обратной концентрации добавки в растворе к $1/c = 0$.

Таблица 1

Электрод	Значения <i>C'</i> , мкФ/см ²		
	ТМАС	ТЭАС	ТБАС
Висмут	13,5	10,6	4,8
Сурьма	10,8	9,0	4,9

Известно, что даже при предельном заполнении поверхности электрода органическими катионами в адсорбционном слое присутствует некоторое количество молекул воды. Поэтому при сопоставлении величин емкости *C'* на различных металлах необходимо учесть и величину емкости в растворе фона (*C*₀), которая на висмуте больше, чем на сурьме. Роль молекул воды в адсорбционном слое, по-видимому, уменьшается при переходе к ТБАС, что и вызывает сближение величин *C'*.

Результаты измерения кривых дифференциальной емкости свидетельствуют о том, что на сурьме интервал потенциалов, в котором происходит адсорбция ионов ТАА⁺, заметно шире соответствующего интервала *E* в случае висмутового электрода. В то же время резкий подъем катодной ветви кривой емкости, чему соответствует десорбция органического вещества, начинается на обоих электродах при практически одинаковых потенциалах, и, следовательно, при одинаковых зарядах электрода *q*₀ (если иметь в виду сближение *q*₀, *E*-кривых на рис. 1 при высоких катодных потенциалах). Сопоставление данных по адсорбции *n*-С₅Н₁₁ОН на ряде электродов также показало [9, 10], что для металлов с высоким перенапряжением водорода катодный потенциал десорбции молекул спирта соответствует приблизительно одинаковым

значениям q_0 и величинам заряда в присутствии органического вещества q .

Было показано, что на цинке [11], как и на ртути [5] C, E -кривые имеют характерные катодные пики адсорбции-десорбции катиона ТБА⁺. Как видно из рис. 5 C, E -кривые, измеренные на висмутовом и сурьмяном электродах в подкисленном растворе 0,1 N K_2SO_4 , в присутствии иона ТБА⁺ имеют слабо выраженные пики в случае висмута и вообще не имеют пиков в случае сурьмы.

На рис. 6 представлены C, E -кривые сурьмяного электрода, полученные в присутствии иодида тетрабутиламмония. Как видно из рисунка, природа аниона оказывает влияние на форму кривых дифференциальной емкости сурьмы. Если концентрация соли ТБАИ превышает $10^{-4} N$, на C, E -кривых наблюдается образование катодных пиков адсорбции-десорбции. В ряде работ [5, 11—14] было показано, что на C, E -кривых ртутного и цинкового электродов обнаруживаются острые пики адсорбции-десорбции катионов ТБА⁺, что свидетельствует о значительном притягивательном взаимодействии между частицами ТБА⁺ и I⁻ в адсорбционном слое. Увеличением притягивательного взаимодействия в адсорбционном слое сурьмяного электрода при переходе от аниона SO_4^{2-} к иону I⁻ можно объяснить появление пиков адсорбции-десорбции на рис. 6, но даже при концентрации $10^{-2} N$ эти пики остаются сравнительно невысокими. На основании результатов работы [1] можно сказать, что в области потенциалов катодного пика адсорбции на сурьмяном электроде в подкисленных растворах солей протекает фарадеевский процесс. Наложение фарадеевского процесса понижает емкость сурьмяного электрода при потенциалах адсорбции-десорбции.

Существенное влияние оказывает замена аниона электролита фона на форму C, E -кривых при низких отрицательных потенциалах. Начиная с концентрации $2 \cdot 10^{-5} N$ ТБАИ, величина емкости сурьмяного электрода сильно растет по мере понижения катодного потенциала (рис. 6). Последний эффект, обусловленный специфической адсорбцией анионов I⁻, обнаружен и в случае других электродов [5, 11].

Предположим, что адсорбцию катионов тетраалкиламмония на электродах можно в некотором приближении рассматривать как адсорбцию нейтральных молекул. Было показано [13, 15], что для описания адсорбции катионов ТБА⁺ на ртутном электроде может быть использована простая изотерма Фрумкина:

$$Vc = \frac{\Theta}{1 - \Theta} \exp(-2a\Theta), \quad (1)$$

где V — константа адсорбционного равновесия, a — аттракционная постоянная, Θ — степень заполнения поверхности при концентрации адсорбата в растворе c .

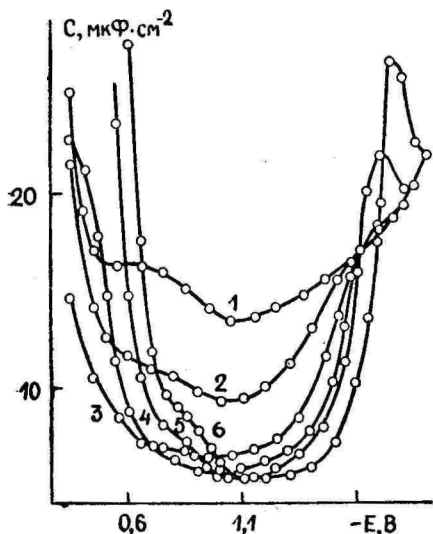


Рис. 6. Кривые дифференциальной емкости сурьмяного электрода в растворе $0,1 N K_2SO_4 + 5 \cdot 10^{-4} N H_2SO_4$ с добавками иодида тетрабутиламмония: 1 — 0; 2 — $1 \cdot 10^{-6}$; 3 — $1 \cdot 10^{-5}$; 4 — $1 \cdot 10^{-4}$; 5 — $1 \cdot 10^{-3}$; 6 — $10^{-2} N$.

Согласно [11, 16] адсорбция этих же ионов на цинке подчиняется обобщенной изотерме Фрумкина:

$$C = \frac{\Theta}{n(1-\Theta)^n} \exp(-2an\Theta), \quad (2)$$

где n — число частиц растворителя, вытесняемых с поверхности при адсорбции одной молекулы адсорбата. На поликристаллическом цинке n оказалось равным двум [11], а для некоторых граней монокристалла его значение было выше [16].

Для решения вопроса о выборе уравнения изотермы адсорбции нами были сопоставлены экспериментальные изотермы адсорбции с теоретическими изотермами, рассчитанными по уравнению (2), при $n=1, 2$ и 3 . Величина a выбиралась равной нулю.

Экспериментальные изотермы адсорбции катионов ТБА⁺ были рассчитаны в области максимальной адсорбции в координатах Θ, y , где y относительная объемная концентрация $y = c/c_{\Theta=0,5}$. Концентрацию $c_{\Theta=0,5}$, отвечающую степени заполнения $\Theta=0,5$, определяли из обычных изотерм Θ, c . Степень заполнения Θ вычислялась по формуле

$$\Theta = \frac{C_0 - C}{C_0 - C'}, \quad (3)$$

в которой C_0 и C' величины дифференциальной емкости при $\Theta=0$ и $\Theta=1$, соответственно.

Данные, приведенные на рис. 7, подтверждают обоснованность выбора изотермы (1) для описания адсорбции катионов тетраалкиламмония на висмуте и сурьме. Полученный результат $n=1$ находится в согласии с современными модельными представлениями о роли молекул воды в структуре плотной части двойного электрического слоя [17]. На поверхности ртутеподобных металлов находится адсорбированная вода в виде ассоциатов. Определение в случае висмута [18] площади, приходящейся

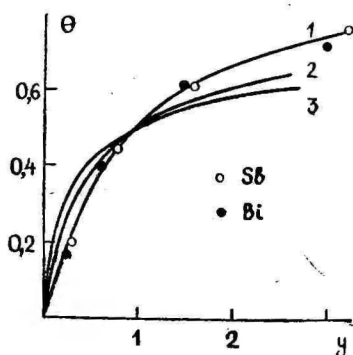


Рис. 7. Изотермы адсорбции, рассчитанные по уравнению (3) при условиях $a=0$ и 1 — $n=1$; 2 — $n=2$; 3 — $n=3$. Точки — экспериментальные данные по адсорбции сульфата тетрабутиламмония.

на ассоциат молекул воды, дает величину (40 \AA^2), приблизительно равную площади, занимаемой органическими катионами на поверхности электрода.

Благодаря более сильному взаимодействию адсорбированных молекул воды с поверхностью цинка происходит ослабление связи между молекулами H_2O , что приводит к уменьшению размера ассоциатов H_2O . В результате этого катион ТБА⁺ вытесняет с поверхности цинка два или три ассоциата [11, 16].

В таблице 2 приведены данные, характеризующие поверхностную активность ионов тетраалкиламмония на сурьме и висмуте ($c_{\theta=0,5}$) и взаимодействие между частицами адсорбата на поверхности (a_m). Величина аттракционной постоянной (a_m) при потенциале максимальной адсорбции определялась по форме опытной изотермы адсорбции θ, y [19].

Из данных табл. 2 следует, что ионы тетраалкиламмония несколько активнее адсорбируются на поверхности сурьмы, чем на висмуте. В рамках настоящей работы трудно судить, является ли это результатом более слабой хемосорбции воды на сурьме или же более сильного взаимодействия между поверхностью сурьмы и адсорбированными катионами тетраалкиламмония. В присутствии ионов I^- значительно повышается поверхностная активность катионов ТБА⁺ на сурьме.

Приведенные значения a_m получены в результате грубой оценки и на их основе нельзя сделать выводов о различии аттрак-

Таблица 2

Электрод	Поверхностно-активное вещество	$c_{\theta=0,5}$	a_m
Висмут	ТМАС	$8,0 \cdot 10^{-3}$	-0,4
	ТЭАС	$3,0 \cdot 10^{-4}$	-0,5
	ТБАС	$1,3 \cdot 10^{-5}$	0
Сурьма	ТМАС	$5,7 \cdot 10^{-3}$	-0,5
	ТЭАС	$1,7 \cdot 10^{-4}$	-1,0
	ТБАС	$6,5 \cdot 10^{-6}$	-0,1
	ТБАИ	$9,5 \cdot 10^{-7}$	0,4

ционного взаимодействия в адсорбционном слое исследованных электродов. Но доказанным можно считать факт, что при адсорбции ТМА⁺ и ТЭА⁺ преобладающими являются силы отталкивания между частицами адсорбата. При переходе к катионам ТБА⁺ отталкивательное взаимодействие между ионами становится очень слабым ($a_m \sim 0$), а при наличии в адсорбционном слое анионов I⁻ проявляется притягивательное взаимодействие ($a > 0$). Из работ других исследователей [11, 5] также следует, что ионы I⁻ увеличивают притяжение между катионами ТБА⁺.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пуллеритс Р. Я., Молдау М. Э., Паст В. Э., Двойной слой и адсорбция на твердых электродах, IV. Материалы Всесоюзного симпозиума, Тарту, 1975, с. 257.
2. Пальтс К., Пальм У., Паст В., Пуллеритс Р., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 235, 57 (1969).
3. Сальве М., Пальм У., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 332, 71 (1974).
4. Пальм У., Паст В., Пуллеритс Р., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 219, 63 (1968).
5. Дамаскин Б. Б., Федорович Н. В., Ж. физ. химии, 35, 1279 (1961).
6. Березина Н. П., Николаева-Федорович Н. В., Электрохимия, 3, 3 (1967).
7. Кузьменко П. П., Новиков Н. Н., Горидько Н. Я., — В сб.: Химическая связь в полупроводниках и твердых телах. Минск, 1965, с. 241.
8. Пальм У. В., Паст В. Э., Пуллеритс Р. Я., Электрохимия, 3, 376 (1967).
9. Frumkin A., Damaskin B., Grigorjev N., Bagotskaya I. Electrochim. Acta, 19, 69 (1974).
10. Батраков В. В., Дамаскин Б. Б., Ипатов Ю. П., Электрохимия, 10, 144 (1974).
11. Батраков В. В., Сиднин А. И., Электрохимия, 10, 1757 (1974).
12. Фрумкин А. Н., Дамаскин Б. Б., Федорович Н. В., Докл. АН СССР, 115, 751 (1957).

13. Фрумкин А. Н., Дамаскин Б. Б., Докл. АН СССР, **129**, 862 (1959).
14. Батраков В. В., Фрумкин А. Н., Сиднин А. И., Электрохимия, **10**, 216 (1974).
15. Дамаскин Б. Б., Вавржичка С., Григорьев Н. Б., Ж. физ. химии, **36**, 2530 (1962).
16. Батраков В. В., Илатов Ю. П., Электрохимия, **11**, 1287 (1975).
17. Damaskin V. V., Frumkin A. N., Electrochim. Acta, **19**, 173 (1974).
18. Дамаскин Б. Б., Пальм У. В., Сальве М. А., Электрохимия, **12**, 232 (1976); Рыбалка Л. Е., Дамаскин Б. Б., Лейкис Д. И., Электрохимия, **9**, 414 (1973).
19. Дамаскин Б. Б., Ж. физ. химии, **37**, 2483 (1963).

Поступила: 30/XII 1976 г.

COMPARATIVE STUDY OF ADSORPTION OF TETRAALKYLAMMONIUM CATIONS ON ANTIMONY AND BISMUTH ELECTRODES

R. Pullerits, M. Moldau, V. Past

Summary

The adsorption on tetramethyl-, tetraethyl-, and tetrabutylammonium sulphate, also tetrabutylammonium iodide on antimony and bismuth electrodes in acidic solutions of 0.1 N K_2SO_4 has been studied by the differential capacitance measurement method. It has been found that the adsorption activity of tetraalkylammonium cations on the antimony electrode was somewhat higher than the same on bismuth. The repulsive forces between adsorbed tetramethyl- and tetraethyl ions were found to be prevailing. In presence of I^- anions in the electrical double layer the repulsive interaction between positive particles is reduced and attraction dominates. Experimental data have been compared with theoretically calculated isotherms, and some values characterizing the adsorption of the investigated compounds have been found.

АДСОРБЦИЯ АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ НА СУРЬМЯНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Р. Пуллеритс, М. Молдау, В. Паст

Лаборатория электрохимии

Методом измерения кривых дифференциальной емкости изучена адсорбция ряда нормальных алифатических спиртов (от $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ до $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{OH}$) на оплавленном сурьмяном электроде. Показано, что десорбция спиртов с поверхности сурьмы происходит при тех же отрицательных зарядах поверхности, что и на других ранее изученных электродах, но катодные максимумы адсорбции-десорбции на сурьме менее четко выражены. С использованием положений адсорбционной теории Фрумкина-Дамаскина были рассчитаны основные параметры, характеризующие поведение спиртов на сурьме в области потенциалов максимальной адсорбции. Установлено, что постоянная аттракционного взаимодействия в адсорбционном слое сурьмяного электрода имеет сравнительно низкое значение, малозависящее от длины углеводородного радикала в молекуле спирта. Показано, что адсорбционная активность спиртов (за исключением $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) на сурьме несколько выше, чем на висмуте.

Было показано [1], что на сурьме в некотором интервале потенциалов можно измерять величины емкости двойного электрического слоя, хотя форма кривой дифференциальной емкости в широкой области потенциалов заметно отличается от таковой для идеально поляризуемого ртутного электрода. Изучение адсорбции нормальных алифатических спиртов на сурьме вместе с данными об адсорбции этих соединений на Hg [2], Ga [3], Bi [4, 5], Pb [6], Ag [7, 8], Sn [9], Cd [10], Zn [11] позволяет расширить представления о влиянии природы металлической фазы на адсорбционные свойства электродов [12].

Измерение зависимости дифференциальной емкости (C) от потенциала (E) оплавленного сурьмяного электрода проводили с помощью моста переменного тока Р-568 и потенциостата П-5827 при частоте переменного тока 1000 и 210 Гц и амплитуде 6 мВ. В качестве электрода сравнения использовался насыщенный

каломельный электрод. Значения потенциалов приводятся в работе без пересчета.

Сульфат калия марки «ос.ч.» дважды перекристаллизовывался из бидистиллированной воды и дополнительно прокаливался. Использованные нормальные алифатические спирты подвергались очистке двукратной перегонкой при пониженном давлении. Их физические константы находились в хорошем согласии с табличными данными.

Оплавленный сурьмяный электрод в виде небольшого шарика готовили из сурьмы марки Су-0000 по методике, описанной в работе [1]. Электрод погружался в раствор при потенциале $E = -0,55$ В. Такой же потенциал поддерживали и при замене раствора электролита. Для восстановления поверхности сурьмы электрод поляризовался в импульсном режиме при высоких катодных потенциалах $E = -1,75$ В. Продолжительность импульса была 10 сек. После каждого импульса раствор смешивался продуванием водорода, чтобы устранить подщелачивание приэлектродного слоя раствора. Об окончании процесса восстановления судили по постоянству емкости при повторении катодных импульсов. Измерения проводились от анодных к катодным потенциалам. Кривые дифференциальной емкости прямого и обратного хода совпадали только при наличии смешивания раствора в области высоких катодных потенциалов. Измерение каждой последующей кривой проводилось в новом растворе после очередного барботажа водородом.

Адсорбцию спиртов на электродах обычно изучают в нейтральном растворе электролита. Кривые дифференциальной емкости сурьмяного электрода в растворе $0,1 N K_2SO_4$ в присутствии *n*-бутилового спирта приведены на рис. 1. На кривых имеется область максимальной адсорбции с низкими значениями емкости, а также катодные максимумы адсорбции-десорбции. Анодные максимумы не поддаются измерению из-за окисления поверхности электрода. По данным работы [13], появление окисной пленки на сурьме в нейтральном растворе происходит при достижении потенциала $E = -0,25$ — $-0,30$ В.

В отличие от ртути [2] и висмута [4, 5] катодные максимумы адсорбции-десорбции на *C, E*-кривых сурьмы хуже выражены: при большей ширине максимумов высота их меньше. Понижение частоты переменного тока не позволяет существенно улучшить форму максимума. Поэтому использование этих участков *C, E*-кривых сурьмяного электрода в целях количественной интерпретации адсорбционного поведения спиртов не представляется обоснованным. На основании полученных в настоящей работе результатов можно все же убедиться в том, что десорбция спирта с поверхности сурьмы происходит при таком же заряде поверхности, как и на других ранее изученных электродах [14]. Так, например, максимум адсорбции-десорбции в растворе $0,1 N$

K_2SO_4 с добавкой 0,4 М *n*-бутилового спирта находится при $q = -14,0$ мкКл/см² в случае висмута и при $q = -13,9$ мкКл/см² в случае сурьмы.

Как видно из рис. 1 в области максимальной адсорбции спирта при потенциале $-0,65$ В С, *E*-кривые имеют максимум, высота которого уменьшается по мере роста концентрации органического вещества в растворе (*c*), а при достижении достаточно высоких *c* (0,3 М в случае *n*-C₄H₉ОН) максимум исчезает. На основании результатов работы [1] можно предположить, что наличие указанного максимума емкости указывает на хемосорбцию

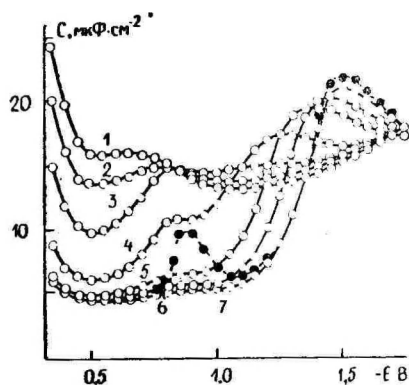
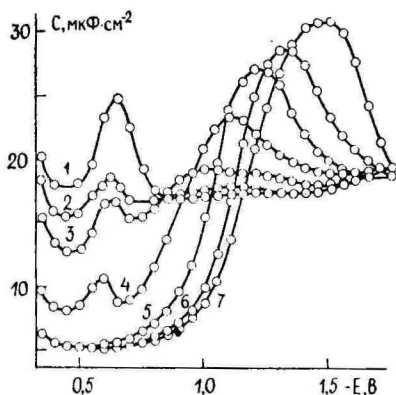


Рис. 1. Кривые дифференциальной емкости сурьмяного электрода в 0,1 N K_2SO_4 с добавками *n*-бутилового спирта (частота 1000 Гц): 1 — 0; 2 — 0,0174; 3 — 0,0435; 4 — 0,104; 5 — 0,296; 6 — 0,435; 7 — 0,765 М.

Рис. 2. Кривые дифференциальной емкости сурьмяного электрода в 0,1 N $K_2SO_4 + 5 \cdot 10^{-4}$ N H_2SO_4 с добавками *n*-бутилового спирта: 1 — 0; 2 — 0,0174; 3 — 0,0435; 4 — 0,104; 5 — 0,296; 6 — 0,435; 7 — 0,765 М при частоте 1000 Гц, темные точки при частоте 210 Гц.

некоторого количества кислорода на сурьме из слегка подщелоченных растворов K_2SO_4 (подщелачивание нейтрального раствора происходит в результате предварительной катодной поляризации электрода). Можно было ожидать, что переход к подкисленным растворам фона позволяет устранить максимум псевдоемкости при $E = -0,65$ В, появление которого вызывает дополнительные затруднения при количественной обработке результатов емкостных измерений.

Результаты измерения С, *E*-кривых в подкисленных растворах K_2SO_4 с добавкой *n*-бутилового спирта на рис. 2 действительно свидетельствуют о том, что участки С, *E*-кривых, отвечающие максимальной адсорбции, хорошо выражены и поддаются количественной обработке. Максимумы адсорбции-десорбции при переходе к подкисленным растворам фона заметно снижаются.

Обращает на себя внимание тот факт, что при достижении потенциала начала десорбции органического вещества ($E \sim -0,8$ В) емкость электрода лишь несколько повышается, а затем образуется на C, E -кривых плато (при низких частотах даже максимум) (см. рис. 2). На рисунках 3 и 4 осуществлено более детальное сопоставление форм максимумов адсорбции-десорбции для сурьмяного электрода при различных рН раствора (рис. 3) и для Sb- и Вi-электродов в одинаковых условиях измерения (рис. 4). На рис. 4 потенциалы выражены по отноше-

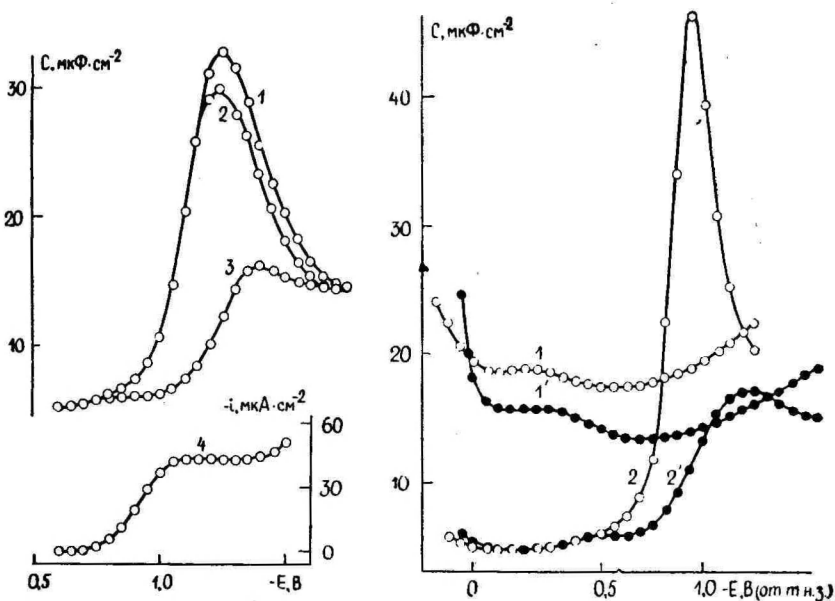


Рис. 3. Кривые дифференциальной емкости и фарадеевского тока сурьмяного электрода в растворе $0,1 N \text{K}_2\text{SO}_4 + 0,8 M$ *n*-бутиловый спирт (2), а также с добавками $5 \cdot 10^{-4} N \text{KOH}$ (1) и $5 \cdot 10^{-4} N \text{H}_2\text{SO}_4$ (3 и 4).

Рис. 4. Кривые дифференциальной емкости висмутного (1 и 2) и сурьмяного (1' и 2') электродов в растворе $0,1 N \text{K}_2\text{SO}_4 + 5 \cdot 10^{-4} N \text{H}_2\text{SO}_4$ (1, 1'), а также с добавкой $0,8 M$ *n*-бутилового спирта (2 и 2'). Частота 1000 Гц , потенциал отсчитан от точки нулевого заряда.

нию к потенциалам нулевого заряда обоих металлов. Из приведенных данных следует, что в подкисленном растворе максимум адсорбции-десорбции органического вещества на сурьме существенно подавлен. Основную роль при этом, по-видимому, играет фарадеевский процесс, который обуславливает появление заметного катодного тока при $E \leq -0,8$ В (рис. 3). Ранее [1] высказывалось предположение, что этот процесс связан с разрядом ионов водорода. Из данных настоящей работы следует, что

адсорбция спиртов на сурьме не тормозит указанный процесс. В случае висмутового электрода эффект подавления максимума адсорбции-десорбции в подкисленном электролите отсутствует (рис. 4), хотя и в этом случае при потенциалах максимума через электрод идет ток разряда ионов водорода. Данный вопрос требует дополнительного исследования с привлечением также других электрохимических методов.

По данным измерения дифференциальной емкости на сурьмяном электроде в растворах $0,1 N K_2SO_4 + 5 \cdot 10^{-4} N H_2SO_4$ с добавками соответствующих спиртов при потенциале максимальной адсорбции нами были рассчитаны значения степени заполнения поверхности органическим веществом Θ . Для всех изученных спиртов зависимость Θ от $\lg c$ не оказалась линейной. Для выбора изотермы адсорбции был использован критерий, предложенный Дамаскиным [15]. Было найдено, что минимум зависимости $(\partial \ln c / \partial \Theta)_E$, Θ находится при $\Theta = 0,48 - 0,50$, что дает основание использовать изотерму Фрумкина. Была построена изотерма Фрумкина в координатах $\Theta, y = c/c_{0,5}$, где y — относительная концентрация, $c_{0,5}$ — концентрация адсорбата, соответствующая $\Theta = 0,5$. Значения аттракционной постоянной a были рассчитаны по видоизмененному уравнению Фрумкина

$$y = \frac{\Theta}{1 - \Theta} \exp a(1 - 2\Theta). \quad (1)$$

Определяемая по уравнению (1) величина a может быть принята равной a_0 (a_0 — аттракционная постоянная при потенциале нулевого заряда электрода).

Константа адсорбционного равновесия B_0 определялась из уравнения изотермы адсорбции по формуле:

$$B_0 = \exp(-a_0)/c_{0,5}, \quad (2)$$

а стандартная свободная энергия адсорбции по формуле:

$$-\Delta G_A^0 = RT \cdot \ln(55,5 \cdot B_0). \quad (3)$$

Предельные минимальные значения емкости C' были найдены способом экстраполяции к $1/c = 0$ зависимости обратного значения емкости при потенциале максимальной адсорбции от обратного значения концентрации добавки.

В таблице приведены значения адсорбционных параметров ряда алифатических спиртов (от CH_3OH до $C_7H_{15}OH$) для сурьмы (данные настоящей работы), висмута [4, 5] и ртути [2]. В таблице даны также изменения стандартной свободной энергии адсорбции спиртов $[\Delta(\Delta G_A^0)]$ при удлинении углеводородной цепи на одну CH_2 -группу. Для ртутного электрода последние величины были рассчитаны из данных, приведенных в книге [16].

Таблица

n	Sb	Bi	Hg	Sb	Bi	Hg	Sb	Bi	Hg
	a_0			$C', \text{ мкФ/см}^2$			$B_0, \text{ л/моль}$		
1	0,70	0,78	—	6,8	8,6	—	0,13	0,15	—
2	0,76	0,92	0,80	6,0	6,6	6,4	0,50	0,42	0,46
3	0,88	1,10	1,11	4,8	5,4	4,85	2,42	1,64	3,00
4	0,88	1,18	1,28	4,5	4,8	4,80	9,87	6,9	11,2
5	0,92	1,32	1,48	4,4	4,2	4,20	44,3	31,6	39,9
6	0,92	1,40	1,68	3,8	3,8	3,85	199	136	154
7	0,93	1,50	—	3,2	3,3	—	998	570	—

	$-\Delta G_A^\circ, \text{ ккал/моль}$			$\Delta(\Delta G_A^\circ), \text{ ккал/моль}$			$C_{0,5}, \text{ моль/л}$		
1	1,16	1,25	—				3,7	3,9	
2	1,93	1,86	1,92	0,77	0,61		0,93	0,87	
3	2,82	2,65	3,05	0,89	0,79	1,13	0,170	0,195	
4	3,66	3,51	3,83	0,84	0,86	0,78	0,042	0,043	
5	4,55	4,41	4,56	0,89	0,91	0,73	0,0090	0,0095	
6	5,43	5,28	5,39	0,88	0,88	0,83	0,0020	0,0021	
7	6,34	6,13	—	0,91	0,85		0,000395	0,00046	

Приведенные в таблице данные указывают на общее сходство адсорбционного поведения алифатических спиртов на границах раздела Hg/раствор, Bi/раствор и Sb/раствор. Ориентировочное определение значения адсорбционного скачка потенциала E_N показало, что при адсорбции алифатических спиртов на сурьме E_N положительнее, но по величине E_N на Sb несколько ниже, чем соответствующее значение E_N на Bi. Следовательно, молекула спирта ориентирована в адсорбционном слое углеводородным радикалом к поверхности сурьмы. Адсорбция изученных соединений на сурьме, как на ртути и висмуте, обусловлена в основном выталкиванием углеводородной цепи из раствора на границу раздела.

Монотонное уменьшение значений емкости C' , соответствующих предельному заполнению поверхности $\Theta=1$, по мере роста числа углеродных атомов в молекуле спирта (n) можно объяснить раздвижением обкладок двойного электрического слоя. Численные значения C' на Hg, Bi и Sb практически одинаковы, если адсорбатом является высший спирт ($n=6$ и 7), но в случае первых членов гомологического ряда спиртов ($n=1$ и 2) C' на сурьме меньше, чем на Bi или Hg. Аналогичное различие имело место и при адсорбции ионов тетраалкиламмония на сурьме и висмуте и оно получило объяснение в [17].

Следует обратить внимание на относительно малую зависимость постоянной аттракционного взаимодействия a_0 на сурьмяном электроде от длины углеводородного радикала. Если для первых членов изучаемого ряда спиртов значения a_0 для всех трех металлов близки, то в случае последующих членов ряда ($n=4-7$) a_0 на сурьме значительно меньше чем на висмуте, а на висмуте оно в свою очередь меньше чем на ртути. Батраков и Дамаскин [18] также отметили, что аттракционная постоянная для алифатических спиртов и ряда других органических веществ на твердых электродах, как правило, меньше чем на ртути. Отмеченное явление можно объяснить проявлением неоднородности поверхности сурьмы, которая снижает аттракционную постоянную [18, 19]. При этом нужно было, однако, предположить, что сурьмяный и висмутовый электроды, несмотря на то, что они получены одним методом, имеют существенно различные факторы неоднородности поверхности.

Возможно, что снижению значений a_0 на сурьме по сравнению с висмутом и другими твердыми металлами способствует также меньшая гидрофильность сурьмы и более сильное взаимодействие между углеводородным радикалом в молекуле адсорбата и поверхностью сурьмы. При изучении адсорбции катионов тетраалкиламмония выявилось, что поверхностная активность органических катионов на сурьме значительно выше по сравнению с висмутом [17]. Из данных в таблице следует, что адсорбционная активность изученных в настоящей работе алифатических спиртов (за исключением C_2H_5OH) на сурьмяном электроде также несколько выше, чем на висмутовом электроде.

Мерой различия взаимодействия воды и адсорбата с сурьмой и с висмутом служит изменение ΔG_A^0 при переходе от Bi к Sb. Для высших членов гомологического ряда спиртов ($n=3-7$), у которых взаимодействие с поверхностью электрода осуществляется только через углеводородный радикал, указанное изменение ΔG_A^0 не зависит от длины углеводородной цепи и составляет 0,15—0,20 ккал/моль. В случае первых членов ряда ($n=1$ и 2) изменение ΔG_A^0 при переходе от Bi к Sb значительно меньше или имеет даже обратный знак (CH_3OH). Последнее обстоятельство связано с усилением специфического взаимодействия висмута с функциональной группой спирта при уменьшении длины углеводородной цепи [4]. Такое взаимодействие в случае сурьмы, по-видимому, мало выражено.

По мере удлинения углеводородного радикала поверхностная активность спирта на сурьме закономерно растет. Прирост стандартной свободной энергии адсорбции $-\Delta G_A^0$ при удлинении радикала на CH_2 -группу составляет постоянную величину 0,85—0,90 ккал/моль, что хорошо соответствует результатам изучения

адсорбции спиртов на ртути [2] и висмуте [4, 5]. Правило Траубе о постоянстве прироста поверхностной активности при переходе от одного члена гомологического ряда к соседнему хорошо выполняется при адсорбции алифатических спиртов на сурьме и только при переходе от $\text{СН}_3\text{ОН}$ к $\text{С}_2\text{Н}_5\text{ОН}$ наблюдается некоторое отклонение от этого правила.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пуллеритс Р. Я., Молдау М. Э., Паст В. Э., Двойной слой и адсорбция на твердых электродах, IV. Материалы Всесоюзного симпозиума. Тарту, 1975, с. 257.
2. Дамаскин Б. Б., Сурвила А. А., Рыбалка Л. Е., Электрохимия, 3, 146 (1967), 3, 927 (1967).
3. Григорьев Н. Б., Багоцкая И. А., Электрохимия, 2, 1449 (1966).
4. Пуллеритс Р. Я., Пальм У. В., Паст В. Э., Электрохимия, 4, 728 (1968), 5, 886, 1009 (1969).
5. Пуллеритс Р. Я., Молдау М. Э., Пальм У. В., Электрохимия, 11, 487 (1975).
6. Григорьев Н. Б., Мачавариани Д. Н., Электрохимия, 5, 87 (1969).
7. Андрусев М. М., Эршлер А. Б., Тедорадзе Г. А., Электрохимия, 6, 1159 (1970).
8. Витанов Т., Попов А., Электрохимия, 10, 1373 (1974).
9. Григорьев Н. Б., Куприн В. П., Лошкарев Ю. М., Электрохимия, 9, 1842 (1973).
10. Рыбалка Л. Е., Дамаскин Б. Б., Лейкис Д. И., Электрохимия, 9, 414 (1973), 11, 9 (1975).
11. Ипатов Ю. И., Батраков В. В., Шалыгинов В. В., Электрохимия, 12, 286 (1976).
12. Пальм У. В., Паст В. Э., Успехи химии, 44, 2035 (1975).
13. Хага М., Паст В., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 235, 47 (1969).
14. Frumkin A., Damaskin B., Grigoriev N., Bagotskaya I., Electrochim. Acta, 19, 69 (1974).
15. Дамаскин Б. Б., Докл. АН СССР, 156, 128 (1964).
16. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Батраков В. В., Адсорбция органических соединений на электродах, М., «Наука», 1968.
17. Пуллеритс Р. Я., Молдау М. Э., Паст В. Э., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 441, 20 (1978).
18. Батраков В. В., Дамаскин Б. Б., Электрохимия, 11, 956 (1975).
19. Добренков Г. А., Головин В. А., Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. Материалы симпозиума, Тарту, 1968, с. 63.

Поступила 23/II 1977 г.

ADSORPTION OF NORMAL ALIPHATIC ALCOHOLS ON ANTIMONY ELECTRODE

R. Pullerits, M. Moldau, V. Past

Summary

The adsorption of normal aliphatic alcohols (C_1-C_7) on the solid antimony electrode has been studied by the impedance measurement method. The experimental data showed the desorption of alcohols from the antimony surface at the same negative charge as in the case of the other electrodes investigated earlier. Differently from other electrodes the adsorption-desorption maxima on antimony were not very prominent. By means of the Frumkin-Damaskin adsorption theory the parameters characterizing the adsorption of aliphatic alcohols on antimony were calculated from the differential capacitance data at the potential of maximum adsorption. The results obtained showed a weaker interaction between adsorbed molecules on the antimony electrode in comparison with bismuth. The surface activity of alcohols on the antimony electrode was somewhat higher than on the bismuth electrode.

СТРОЕНИЕ ПЛОТНОЙ ЧАСТИ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ НА ПЕРЕЗАРЯЖЕННОЙ ПОВЕРХНОСТИ ЭЛЕКТРОДА

М. Вязртнуу, М. Сальве, У. Пальм

Кафедра неорганической химии

На основе данных по адсорбции анионов на висмуте из водной и этанольной сред разработана методика количественного анализа строения плотной части двойного электрического слоя при наличии ионных ассоциатов в плотном слое. Рассчитан ряд параметров, характеризующих адсорбцию ионов и строение плотного слоя как в водной, так и этанольной средах. Исследованы возможности расчета количества противоионов, втянутых в плотный слой специфически адсорбированными ионами. Предложена уточненная методика для установления связи между параметрами адсорбционной изотермы и характеристиками плотного слоя в условиях ионной ассоциации.

В наших предыдущих работах показано, что при адсорбции на висмуте анионов Br^- из водных растворов [1], Cl^- [2] и SCN^- [3, 4] из этанола, а также катионов Cs^+ из метанола [5] в условиях перезарядки поверхности электрода имеет место явление втягивания противоионов в плотную часть двойного электрического слоя. В результате этого в плотной части двойного слоя образуются ионные ассоциаты, в основном ионные пары, и как было показано в работе [2], нарушаются условия применимости основных уравнений теории диффузного слоя. В работе [2] была разработана методика расчета концентрации ионных пар в плотном слое, истинных значений потенциала внешней плоскости Гельмгольца ψ_0^* и параметров изотермы на примере экспериментальных данных специфической адсорбции анионов Cl^- на висмуте из этанола. Как было найдено, предложенная методика оказалась хорошо применимой в области т. н. средней специфической адсорбции, где заряд специфически адсорбированных ионов q^1 сравним с зарядом поверхности электрода q [2—4].

Представляет существенный теоретический интерес расши-

речь вышеупомянутый подход к изучению явления ионной ассоциации в плотном слое также в условиях относительно сильной специфической адсорбции, когда заряд специфически адсорбированных ионов заметно превышает заряд электрода, т. е. $|q_-^1| \gg |q|$. Согласно работам [6—8], такое условие выполняется при адсорбции анионов I^- на висмуте из растворов смешанного электролита с постоянной ионной силой $cm\text{MKI} + c(1-m)\text{MKF}$ в воде и $cm\text{MKI} + c(1-m)\text{MLiClO}_4$ в этаноле, где m обозначает относительную долю поверхностно-активного аниона в смеси и c является суммарной концентрацией (ионной силой) электролита. С другой стороны, безусловный интерес представляет также анализ строения и расчет параметров плотного слоя при наличии в нем ионных ассоциатов.

Как было показано в работе [2], разработанная нами методика определения заряда катионов, втянутых в плотный слой специфически адсорбированными анионами, оказалась хорошо применимой при описании адсорбции анионов Cl^- на висмуте из этанольной среды. В этом случае заряд катионов Li^+ в плотном слое q_+^1 практически не зависел от заряда электрода и от ионной силы раствора c . Впоследствии нами была показана применимость упомянутой методики и для количественного описания адсорбции катионов Cs^+ на висмуте из водных и метанольных растворов [9]. Общим для специфической адсорбции ионов Cs^+ и Cl^- является то, что они адсорбируются на висмуте из указанных систем относительно слабо. Так, адсорбция Cs^+ имеет место только при $q < 0$, а адсорбция Cl^- в основном при зарядах $q \geq 0$ [2, 5, 9].

В ходе данной работы было установлено, что методика [2] лишь ограниченно применима для описания адсорбции относительно сильно адсорбирующихся ионов (например, анионов I^-). На рис. 1 приведены кривые зависимости заряда втянутых в плотный слой катионов K^+ и Li^+ (q_+^1) от заряда специфически адсорбированных анионов I^- и SCN^- (q_-^1) для висмутового электрода в случае водных и этанольных систем с постоянной ионной силой. Из рисунков видно, что обнаруженная в работе [2] для анионов Cl^- практическая независимость q_-^1 от q при более высоких зарядах электрода с удовлетворительной точностью выполняется также для адсорбции I^- и SCN^- . Однако при снижении положительного заряда поверхности наблюдаются заметные отклонения от закономерной зависимости q_+^1 от q_-^1 , характерной для $q \geq 2-3 \text{ мкКл/см}^2$.

Как для водной, так и этанольной сред при $q \leq 0$ получается $q_+^1 < 0$, что явно лишено физического смысла. Этот результат указывает на то, что предложенная в работе [2] методика рас-

чета значений q_+^1 является неприменимой для отрицательных зарядов поверхности. Постараемся ниже выяснить причины неприменимости названного метода расчета q_+^1 для области $q \leq 0$.

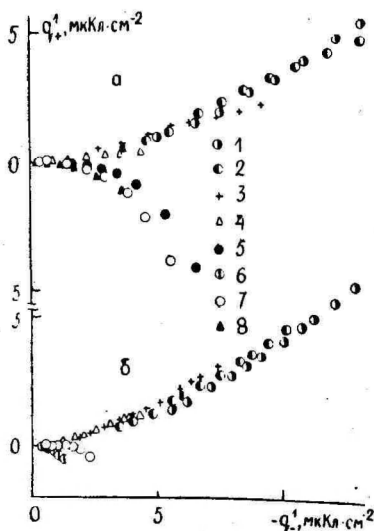


Рис. 1. Зависимость заряда катионов в плотной части двойного слоя от q_+^1 в водных растворах $0,1 \text{ мМ KI} + 0,1(1-m) \text{ М KF}$ (а) и в этанольных растворах $0,1 \text{ мМ LiSCN} + 0,1(1-m) \text{ М LiClO}_4$ (б) при зарядах электрода: 1 — 8; 2 — 6; 3 — 4; 4 — 2; 5 — 0; 6 — -1; 7 — -2; 8 — -4 мкКл/см².

В работе [2] при выводе формул расчета величины q_+^1 исходили из следующих двух предположений:

а) специфическая адсорбция анионов на электроде описывается изотермой

$$F_1 = \ln(q_-^1 / zmc) + zF\psi_0^* / RT = \ln \beta - 2Bq_-^1 / z, \quad (1)$$

где β — константа адсорбционного равновесия, B — второй вириальный коэффициент; ψ_0^* — истинное значение ψ_0 -потенциала при ассоциации ионов в плотном слое.

б) в условиях $q_-^1 \rightarrow 0$ (низкие значения m) принимается, что $\psi_0 = \psi_0^*$ и ψ_0 рассчитывается по формуле [10]

$$\psi_0 = -(2RT/F) \text{ Ar sh}[(q + q_-^1) / 2A\sqrt{c}], \quad (2)$$

т. е. пренебрегают вхождением катионов в плотный слой ($q_+^1 \rightarrow 0$). В формуле (2) $A = \sqrt{DRT/2\pi}$, D — диэлектрическая

постоянная растворителя. В условиях ассоциации ионов в плотном слое истинное значение ψ_0 -потенциала рассчитывается по уравнению [2]

$$\psi_0^* = -(2RT/F) \operatorname{Ar sh} [(q+q_1)/2A\sqrt{c}], \quad (3)$$

где суммарный заряд ионов в плотном слое $q^1 = q_+^1 + q_-^1$.

Поскольку в общем случае значения q_+^1 неизвестны, то неизвестной является также величина q^1 и расчет ψ_0^* по выражению (3) является невозможным. Однако при повышенных положительных зарядах поверхности электрода в условиях $q_-^1 \rightarrow 0$ эффективный заряд электрода $(q+q_-^1) \gg 0$ и из-за кулоновского отталкивания вхождение катионов в плотный слой сильно затруднено, т. е. условие $q_+^1 \approx 0$ выполняется с удовлетворительной точностью. Именно к таким условиям относятся наши предыдущие исследования [2—4]. В этом случае второе предположение этой методики расчета ψ_0 выполнено, так как $q_-^1 \approx q^1$ и, согласно уравнениям (2) и (3), $\psi_0^* \approx \psi_0$. Отсюда вытекает, что параметры изотермы (1) B и $\ln \beta$, определенные по начальной части зависимости F_1 от q_-^1 (т. е. для области $q_-^1 \rightarrow 0$), являются истинными и в дальнейшем могут быть использованы для определения значений ψ_0^* по предложенной в [2] методике.

В случае отрицательно заряженной поверхности электрода вхождение катионов в плотный слой электростатически облегчено уже при первых порциях специфически адсорбированных анионов, так как эффективный заряд электрода $(q+q_-^1) < 0$. Поскольку в этих условиях предположение $q_+^1 = 0$ при $q_-^1 \rightarrow 0$ не выполняется, а величины q_+^1 неизвестны, то формулы (2) и (3) оказываются неприменимыми. Расчет по этим формулам приводит к искаженным значениям величин B и ψ_0^* и, как показано на рис. 1, к физически бессмысленным значениям $q_+^1 < 0$. Для области $q \leq 2-3$ мкКл/см² правильные значения величин B и ψ_0^* могут быть найдены экстраполяцией зависимости q_+^1 от q_-^1 на рис. 1, полученной для $q \gg 0$, к области зарядов $q \leq 0$, так как при данном q_-^1 величина q_+^1 мало зависит от q .

Перед тем, как приступить к определению истинных параметров изотермы (1) и характеристик плотной части двойного электрического слоя в условиях перезарядки поверхности электрода относительно сильно адсорбирующимися анионами, когда $(q+q_-^1) < 0$, необходимо остановиться на влиянии ионной силы

раствора смешанного электролита на адсорбцию. Практическая независимость заряда специфически адсорбированных ионов от ионной силы раствора c в случае незаряженной поверхности электрода ($|q_1^+| \ll |q|$) неоднократно показана на примере адсорбции катионов на ртути [11, 12] и висмуте [2, 13] и теоретически обоснована Дамаскиным [14]. При адсорбции анионов

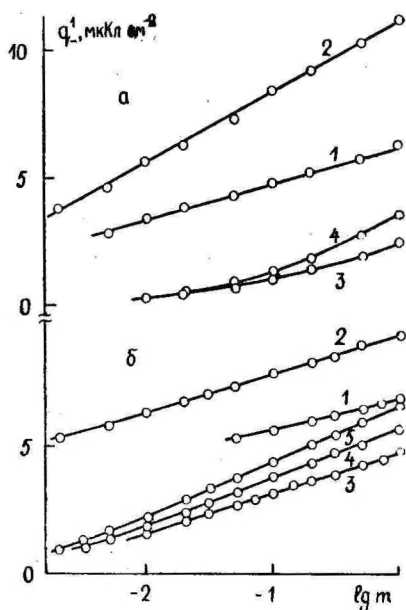


Рис. 2. Зависимость заряда специфически адсорбированных анионов (А) от $\lg m$ в водных растворах $tc M KA + (1 - t)cM KF$ (а) и в этанольных растворах $tc M LiA + (1 - t)c M LiClO_4$ (б) при значениях c : 1, 3 — 0,01 M; 2, 4 — 0,1 M; 5 — 0,5 M. А=I⁻ (1, 2); Cl⁻ (3—5).

эти вопросы нашли некоторое отражение в работах [1—4, 7, 8]. Было найдено, что адсорбция анионов заметно сильнее зависит от ионной силы раствора, чем в случае катионов [7]. В качестве примера на рис. 2 представлены зависимости q_1^+ от $\lg m$ при $q = 4 \text{ мкКл/см}^2$ для адсорбции анионов Cl⁻ и I⁻ на висмуте из водных и этанольных растворов смешанного электролита с различной ионной силой c . Согласно рис. 2, при адсорбции анионов на висмуте из обоих растворителей значения q_1^+ , относящиеся к различным c , сближаются по мере снижения m . По-видимому, аналогично адсорбции катионов, и в случае анионов при достаточно низких q_1^+ , когда выполняется условие $|q_1^-| \ll |q|$, зна-

чения q_-^1 становятся не зависимыми от ионной силы смеси. В силу сильной специфической адсорбции анионов в общем случае экспериментальная проверка этого предположения затруднена, однако при адсорбции Cl^- из водных и этанольных растворов при $m < 10^{-1} - 10^{-2}$ значения $q_{\text{Cl}^-}^1$ практически от c не зависят. Это условие выполняется также при адсорбции Br^- из водных растворов. Следовательно, можно заключить, что обнаруженный при адсорбции катионов эффект буферного действия диффузного слоя [5, 9, 11—14] имеет место при выполнении соответствующих условий также в случае адсорбции анионов.

В это же время при концентрациях $m \rightarrow 1$ значения q_-^1 , полученные в растворах различного c , существенно различаются. При данном $m = \text{const}$ значения q_-^1 тем выше, чем выше ионная сила раствора (рис. 2).

Можно считать, что обнаруженные закономерности возрастания величины $(\partial q_-^1 / \partial \lg m)_{q, c}$ с ростом c могут быть объяснены усилением экранирующего действия диффузного слоя на отталкивание между специфически адсорбированными анионами в плотном слое [3, 7], а также увеличением ассоциации разноименно заряженных ионов в плотном слое [2] по мере возрастания ионной силы раствора при данных q и $m = \text{const}$. Усиление обоих эффектов способствует адсорбции анионов и, в согласии с данными рис. 2, величина $(\partial q_-^1 / \partial \lg m)_{q, c}$ увеличивается. В таблице 1 приведены в качестве определенной меры взаимодействия специфически адсорбированных ионов с диффузным слоем величины коэффициента $(\partial q_-^1 / \partial \lg c)_{q, m}$ при $m = 0,1$ и $q = +4 \text{ мкКл/см}^2$.

Таблица 1

Анион	Водные растворы	Этанольные растворы
Cl^-	0,1	0,7
I^-	3,0	2,3
Br^-	0,6	
SCN^-		1,5

Из данных таблицы 1 видно, что значения величины $(\partial q_-^1 / \partial \lg c)_{q, m}$ заметно зависят как от природы адсорбированного аниона, так и растворителя. Низкое значение этого коэффициента для аниона Cl^- в водных растворах подтверждает сделанное выше предположение, что при слабой специфической адсорбции анионов ($|q_-^1| < |q|$) значения q_-^1 практически не зависят от ионной силы раствора. В это же время адсорбция

анионов I^- сильно увеличивается с ростом ионной силы раствора. Заметную зависимость значений q_-^1 от c при $m, q = const$ можно использовать в качестве дополнительного критерия при выборе адекватной изотермы адсорбции, так как константа адсорбционного равновесия β должна быть независимой от ионной силы раствора.

Перейдем к анализу строения плотного слоя при образовании ионных ассоциатов в плотном слое. В этом случае необходимо различать в плотном слое две внутренние плоскости Гельмгольца — на первой плоскости расположены центры заряда специфически адсорбированных анионов (на расстоянии x_1^- от электрода), на другой находятся связанные в ассоциаты катионы (x_1^+). Существование двух внутренних плоскостей Гельмгольца предположено также в литературе [4, 15, 16] в случае совместной специфической адсорбции анионов и катионов. Нами рассматривается, однако, случай, где специфически адсорбируются только анионы, а катионы втягиваются в плотный слой анионами. Характер анализа от этого не зависит, однако, в отличие от совместной специфической адсорбции анионов и катионов, в нашем случае можно уже заранее считать, что плоскость заряда адсорбированных анионов находится ближе к электроду, чем плоскость расположения втянутых в плотный слой катионов ($x_1^- < x_1^+$). Это обстоятельство существенно облегчает анализ строения плотного слоя.

Для определения параметров плотного слоя широко применяется анализ зависимости скачка потенциала в плотном слое ψ^u от q_-^1 [5, 16—19]. Если пренебречь образованием ионных пар в плотном слое, то ψ^u можно представить состоящим из двух компонентов ψ_q^u и $\psi_{q_-^1}^u$, зависящих от q при $q_-^1 = const$ (ψ_q^u) и q_-^1 при $q = const$ ($\psi_{q_-^1}^u$) [18]

$$\psi^u = \psi_q^u + \psi_{q_-^1}^u, \quad (4)$$

откуда следует, что

$$\psi^u = q/K_{02} + q_-^1/K_{12}^-, \quad (5)$$

где K_{02} — интегральная емкость пространства между внешней плоскостью Гельмгольца и электродом, K_{12}^- — интегральная емкость пространства между двумя плоскостями Гельмгольца. Предполагая, что при наличии в плотном слое разноименно заряженных ионов принцип аддитивной суперпозиции полей по-прежнему оказывается применимым, то целесообразно величину ψ^u выразить через три составляющие [4, 9]

$$\psi^u = \psi_q^u + \psi_{q_-}^u + \psi_{q_+}^u, \quad (6)$$

или

$$\psi^u = q/K_{02} + q_-^1/K_{12}^- + q_+^1/K_{12}^+, \quad (7)$$

где K_{12}^+ — интегральная емкость пространства между внешней плоскостью Гельмгольца (x_2) и плоскостью расположения катионов в плотном слое (x_1^+). Для упрощения анализа введем приближенное соотношение

$$-q_+^1 \approx l \cdot q_-^1, \quad (8)$$

т. е. в первом приближении считаем, что величина q_+^1 линейно зависит от q_-^1 . В действительности коэффициент l несколько зависит как от q , так и от q_-^1 . Подставляя выражение (8) в (7), получим

$$\psi^u \approx q/K_{02} + q_-^1 (1/K_{12}^- - l/K_{12}^+). \quad (9)$$

Следовательно, если полученная из экспериментальных данных зависимость ψ^u от q_-^1 при $q = \text{const}$ является линейной, то точка пересечения ψ^u, q_-^1 -прямых с осью ординат соответствует величине q/K_{02} , а наклоном этой зависимости является величина

$$(\partial\psi^u/\partial q_-^1) = 1/K_{12}^- - l/K_{12}^+. \quad (10)$$

Отсюда следует, что по зависимости ψ^u от q_-^1 без дополнительных допущений нельзя определить величин K_{12}^- и K_{12}^+ в отдельности. Однако если $K_{12}^+ \gg K_{12}^-$, то уравнение (7) упрощается и может быть представлено в виде

$$\psi^u \approx q/K_{02} + q_-^1/K_{12}^- \quad (11)$$

и наклон зависимости ψ^u от q_-^1 соответствует величине $1/K_{12}^-$, как и в случае отсутствия ионных пар в плотном слое. Как следует из наших предыдущих работ [4, 9], предположение $K_{12}^+ \gg K_{12}^-$ приводит к физически весьма разумным параметрам плотного слоя и, по-видимому, является оправданным. По существу это предположение означает, что плоскость расположения катионов в плотном слое x_1^+ заметно ближе к диффузному слою, чем плоскость расположения специфически адсорбированных анионов x_1^- . Поскольку, в отличие от рассмотренных в работах

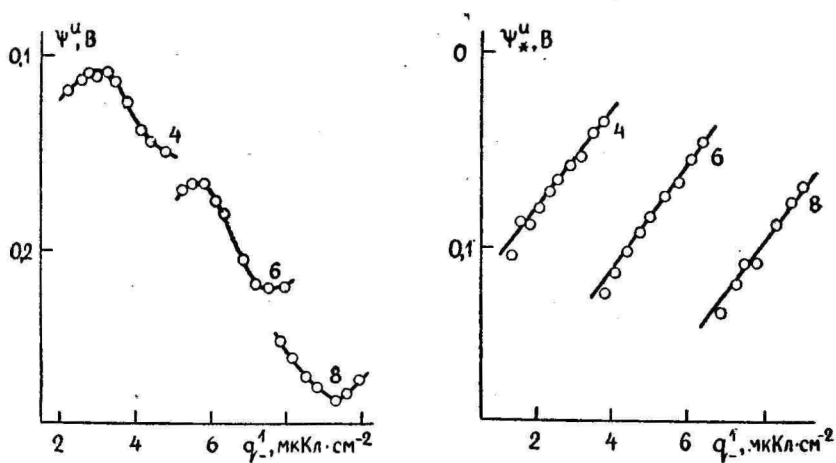


Рис. 3. Зависимость потенциалов ψ^u и ψ_*^u от q_-^1 в этанольных растворах $0,01 \text{ mM LiCl} + 0,01(1-m) \text{ M LiClO}_4$. Заряд электрода указан цифрами у кривых в мкКл/см^2 .

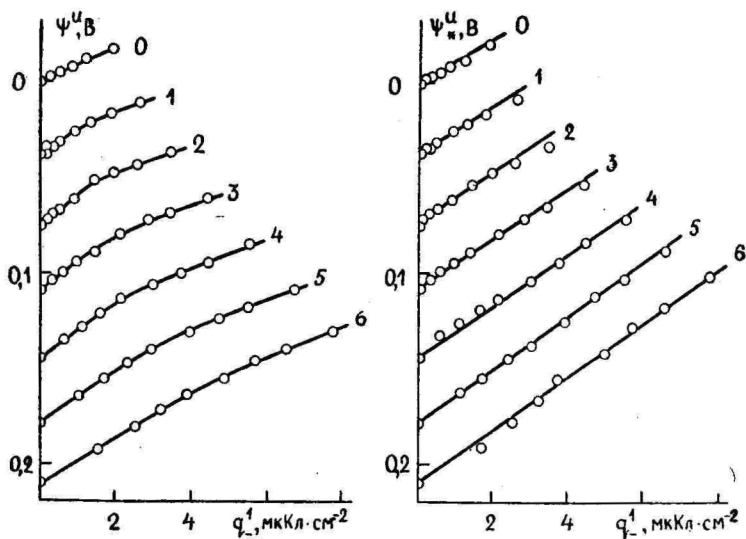


Рис. 4. Зависимость потенциалов ψ^u и ψ_*^u от q_-^1 в водных растворах $0,1 \text{ mM KBr} + 0,1(1-m) \text{ M KF}$. Заряд электрода указан цифрами у кривых в мкКл/см^2 .

[15, 16] случаев, в исследованных нами системах катионы специфически не адсорбируются, то $x_1^+ > x_1^-$. Кроме того, учитывая зависимость истинной диэлектрической постоянной в плотном слое D_{02} от x [20, 21], вполне обоснованно считать, что $D_{x_1^+ x_2} > D_{x_1^- x_2}$, но так как эти значения не могут быть определены,

то в дальнейшем мы используем усредненную величину D_{02} .

На рис. 3 и 4 в качестве примера приведены зависимости ψ^u от q_-^1 для адсорбции ионов Cl^- из смеси $0,01 \text{ mM LiCl} + 0,01(1-m) \text{ M LiClO}_4$ в этаноле и для адсорбции анионов Br^- из водного раствора системы $0,1 \text{ mM KBr} + 0,1(1-m) \text{ M KF}$. Значения ψ^u были рассчитаны по формуле

$$\psi^u = E - E_{q=0} - \psi_0, \quad (12)$$

где E — потенциал электрода по отношению к водному насыщенному каломельному электроду, $E_{q=0}$ — потенциал нулевого заряда висмута в соответствующих растворителях по отношению к тому же электроду сравнения. При составлении зависимости на рис. 3а и 4а образование ионных пар в плотном слое не учтено [при расчете ψ^u в уравнении (12) значения ψ_0 рассчитались по формуле (2)], а на рис. 3б и 4б это явление учтено [при расчете ψ^u применялись исправленные по формуле (3) значения ψ_0^*].

Из этих рисунков следует, что зависимость ψ^u от q_-^1 является линейной, в то время как зависимость ψ^u от q_-^1 в этанольной среде является весьма сложной и физически не обоснованной. В водных растворах бромидной системы в области перезарядки поверхности электрода наблюдаются также отклонения зависимости ψ^u от q_-^1 от линейности (рис. 3б), хотя соответствующий эффект выражен слабее, чем в этанольной среде. Такие различия в двух различных растворителях обусловлены различной склонностью разноименно заряженных ионов к ассоциации в плотном слое. На более слабую ассоциацию в плотном слое в водных системах указывают и более низкие значения q_+^1 на рис. 1, чем в этанольной среде. Физической основой таких различий следует считать более высокую диэлектрическую постоянную плотного слоя в водной среде, чем в этаноле, а также различную сольватацию катионов в этих двух растворителях.

Аналогичные результаты были нами получены и в случае адсорбции ионов SCN^- из этанола [4] и I^- из водной среды [7]. Выпрямление зависимости ψ^u от q_-^1 в случае применения величины ψ_0^* вместо ψ_0 является хорошим подтверждением предположения о наличии ионных пар в плотном слое в обоих растворителях.

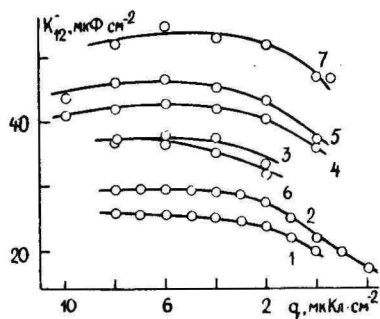
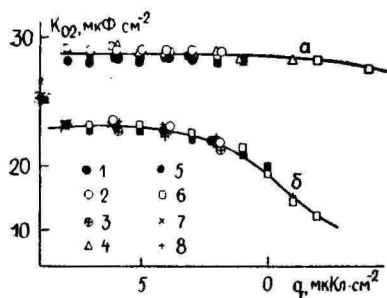


Рис. 5. Зависимость емкости K_{02} от q в водных растворах mc M KA + $(1-m)c$ M KF (а) и в этанольных растворах mc M LiA + $(1-m)c$ M LiClO₄ (б) при адсорбции следующих анионов (А) и при значениях c : 1 — 0,01 M Cl⁻; 2 — 0,1 M Cl⁻; 3 — 0,5 M Cl⁻; 4 — 0,1 M Br⁻; 5 — 0,01 M I⁻; 6 — 0,1 M I⁻; 7 — 0,01 M SCN⁻; 8 — 0,1 M SCN⁻.

Рис. 6. Зависимость емкости K_{12}^- от q в этанольных растворах mc M LiA + $(1-m)c$ M LiClO₄ при адсорбции следующих анионов (А) и при значениях c : 1 — 0,01 M I⁻; 2 — 0,1 M I⁻; 3 — 0,01 M Cl⁻; 4 — 0,1 M Cl⁻; 5 — 0,5 M Cl⁻; 6 — 0,01 M SCN⁻; 7 — 0,1 M SCN⁻.

На рис. 5 представлены определенные из прямых ψ_*^u от q_1^- значения K_{02} при $q_1^- = 0$ для различных ионов и ионных сил. Как следует из этого рисунка, K_{02} практически не зависит ни от природы адсорбированного иона, ни от ионной силы смеси. Увеличение значений K_{02} при переходе к положительным зарядам электрода в основном связано с хемосорбцией молекул воды на висмуте [22] и с изменением ориентации молекул этанола в плотном слое, вследствие чего изменяется как диэлектрическая постоянная в плотном слое D_{02} , так и расстояние x_2 [23].

На рис. 6 приведена зависимость K_{12}^- от заряда электрода для адсорбции различных ионов из этанольной среды. Значения K_{12}^- были рассчитаны по формуле (11) при предположении $K_{12}^+ \gg K_{12}^-$, т. е. $(\partial\psi_*^u/\partial q_1^-)_q \approx 1/K_{12}^-$. Из рис. 6 следует, что рассчитанная таким образом емкость K_{12}^- сильно зависит от ионной силы смеси. Такой же эффект был обнаружен и в водной среде. Такая зависимость, однако, трудно объяснима, так как

$$K_{12}^- = D_{02}/4\pi(x_2 - x_1^-), \quad (13)$$

а величины D_{02} , x_2 и x_1^- , по всей вероятности, зависят от c мало. Можно показать, что такой результат не является следствием того, что условие $K_{12}^+ \gg K_{12}^-$ при расчете значений K_{12}^- по вели-

чине $(\partial\psi^u/\partial q^1)_q$ выполняется недостаточно точно. Действительно, как следует из уравнения (10)

$$K_{12}^- < 1/(\partial\psi^u/\partial q^1)_q \quad (14)$$

и истинные значения K_{12}^- должны быть несколько меньше рассчитанных по данным рис. 6 результатов. Однако, как видно из рис. 5 и 6, при адсорбции ионов I^- из 0,01 М растворов значения K_{12}^- практически не отличаются от величин K_{02} , что не имеет физического смысла. Таким образом, действительные значения K_{12}^- не могут быть меньше, а, наоборот, должны быть больше, чем рассчитанные значения. Следовательно, определенные из зависимости ψ^u от q^1 значения K_{12}^- являются заниженными, особенно при низкой ионной силе смеси. Возможно, что причиной этих противоречий являются недостатки определения исправленных значений ψ_0^* по методике [2].

Для преодоления этих противоречий необходимо применить при расчете параметров плотного слоя независимый метод, не основанный на модельных уравнениях (10)—(12). Таким способом является применение характеристик изотермы адсорбции. Из работ [5, 12] следует, что параметры изотермы (1) могут быть выражены следующими соотношениями

$$b = d \ln \beta / dq = -zF/RTK_{12}^-, \quad (15)$$

$$B = \lambda F/2RTK_{12}^-. \quad (16)$$

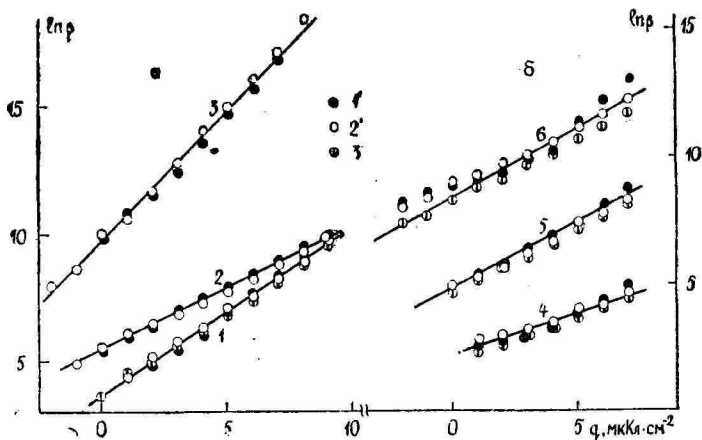


Рис. 7. Зависимость $\ln \beta$ от q в этанольных растворах mc М LiA + $(1-m)c$ М LiClO₄ (а) и в водных растворах mc М KA + $(1-m)c$ М KF (б) при адсорбции следующих анионов (А): 1, 4 — Cl⁻; 2 — SCN⁻; 3, 6 — I⁻; 5 — Br⁻. 1' — $c=0,01$ М; 2' — $c=0,1$ М; 3' — $c=0,5$ М.

Согласно уравнениям (15) и (16), емкость K_{12}^- может быть определена по зависимости $\ln \beta$ от q , так как

$$K_{12}^- = -zF/RTb. \quad (17)$$

Методика расчета $\ln \beta$ приведена в работе [2]. На рис. 7 изображена зависимость $\ln \beta$ от заряда для адсорбции I^- , SCN^- , Br^- и Cl^- . Аналогично тому, как уже было показано в работе [2] для адсорбции анионов Cl^- , величина $\ln \beta$ и в случае исследованных в данной работе ионов практически не зависит от общей концентрации смеси и является линейной функцией заряда электрода, т. е. $\ln \beta = a + bq$. Значения параметров $a = \ln \beta_{q=0}$ и $b = d \ln \beta / dq$ приведены для адсорбции различных анионов из водных и этанольных растворов в таблице 2.

Таблица 2

Анион	Водные растворы		Этанольные растворы	
	a	$b, \text{ см}^2/\text{мкКл}$	a	$b, \text{ см}^2/\text{мкКл}$
Cl^-	2,1	0,35	3,6	0,68
Br^-	4,7	0,50	7,8	1,00
I^-	8,4	0,60	9,7	1,05
SCN^-			5,5	0,48

Уравнение (15) выведено для условий отсутствия ассоциации ионов в плотном слое. Однако нетрудно показать, что это уравнение действительно и в случае наличия ионных пар в плотном слое.

При выводе изотермы (1) исходят из формулы, предложенной Грэмом [24]:

$$q_{-}^1 / z = kmc \exp(-zF\psi_{-}^1 / RT), \quad (18)$$

где ψ_{-}^1 означает потенциал в точке расположения адсорбированного специфически иона (микрopotенциал). Парри и Парсонс [19] показали, что микрopotенциал может быть выражен через компоненты ψ^u следующей формулой

$$\psi_{-}^1 = \frac{x_2 - x_1^-}{x_2} \psi_q^u + \lambda \cdot \psi_{q_{-}^1}^u + \psi_0 \quad (19)$$

или, используя интегральные емкости

$$\psi_{-}^1 = \frac{x_2 - x_1^-}{x_2} \frac{q}{K_{02}} + \lambda \frac{q_{-}^1}{K_{12}} + \psi_0 = \frac{q}{K_{12}} + \frac{\lambda q_{-}^1}{K_{12}} + \psi_0. \quad (20)$$

Однако в условиях присутствия в плотном слое катионов необходимо также учитывать их влияние на микропотенциал анионов ψ_-^1 . Таким образом, вместо уравнения (19) следует написать

$$\psi_-^1 = \frac{x_2 - x_1^-}{x_2} \psi_q^u + \lambda \psi_{q_+^1}^u + \kappa \psi_{q_+^1}^u + \psi_0 \quad (21)$$

или

$$\begin{aligned} \psi_-^1 &= \frac{x_2 - x_1^-}{x_2} \frac{q}{K_{02}} + \lambda \frac{q_-^1}{K_{12}^-} + \kappa \frac{q_+^1}{K_{12}^+} + \psi_0 = \\ &= \frac{q}{K_{12}^-} + \frac{\lambda q_-^1}{K_{12}^-} + \frac{\kappa q_+^1}{K_{12}^+} + \psi_0. \end{aligned} \quad (22)$$

Подставив уравнение (22) в (18) и логарифмируя, получим

$$\ln(q_-^1/z) = \ln k + \ln mc - \frac{zF}{RT} \left(\frac{q}{K_{12}^-} + \frac{\lambda q_-^1}{K_{12}^-} + \frac{\kappa q_+^1}{K_{12}^+} + \psi_0 \right). \quad (23)$$

В этих уравнениях коэффициент κ характеризует влияние катионов в плотном слое на микропотенциал анионов ψ_-^1 , $\kappa = \psi_{-, q_+^1}^1 / \psi_{q_+^1}^u$. Аналогично коэффициенту λ , κ зависит от расположения ионов в плотном слое (от расстояния x_1^+), а также от степени дискретности заряда катионов.

Используя в уравнении (23) выражение (8), получаем после перестановки слагаемых

$$\begin{aligned} \ln(q_-^1/zmc) + \frac{zF\psi_0}{RT} &= \\ &= \ln k - \frac{zF}{RTK_{12}^-} q - \frac{zF}{RT} \left(\frac{\lambda}{K_{12}^-} - \frac{l \cdot \kappa}{K_{12}^+} \right) q_-^1. \end{aligned} \quad (24)$$

Левая часть уравнения (24) идентична уравнению (1), следовательно, равны и правые стороны. Отсюда и следует, что

$$\ln \beta = a + bq = \ln k - \frac{zF}{RTK_{12}^-} \cdot q, \quad (25)$$

т. е.

$$b = - \frac{zF}{RTK_{12}^-}. \quad (26)$$

Уравнение (26) совпадает с уравнением (15), что и следовало доказать. Выражение для B , однако, отличается от уравнения (16). Как следует из (24)

$$B = \frac{F}{2RT} \left(\frac{\lambda}{K_{12}^-} - \frac{l \cdot \kappa}{K_{12}^+} \right) \quad (27)$$

Таким образом, из зависимости $\ln \beta$ от q можно определить величину K_{12}^- . Полученные из $\ln \beta$, q -зависимости на рис. 7 значения K_{12}^- приведены в таблице 3.

Таблица 3

Анион	Водные растворы		Спиртовые растворы	
	K_{12}^-	$(x_2 - x_1)/x_2$	K_{12}^-	$(x_2 - x_1)/x_2$
Cl ⁻	114	0,24	57	0,46
Br ⁻	80	0,32	39	0,67
I ⁻	67	0,40	37	0,71
SCN ⁻			81	0,32

Все величины K_{12}^- в таблице 3 превышают значения K_{12}^- , полученные из зависимости ψ_*^u от q_-^1 . Наиболее правильными следует считать значения K_{12}^- , определенные из параметра b . Рассчитанные по коэффициенту b значения K_{12}^- не зависят от ионной силы смеси c , не приближаются к значениям K_{02} и не требуют применения исправленных величин ψ_0^* , т. е. неточности определения ψ_0^* по уравнению (3) здесь не проявляются.

Недостатком метода определения K_{12}^- из величины b является то, что этот способ мало чувствителен к изменению K_{12}^- с зарядом электрода и поэтому дает усредненные значения K_{12}^- . Независимость K_{12}^- от q , по-видимому, физически обоснована в среде этанола при $q \geq 3$ мкКл/см², где K_{02} также мало зависит от заряда электрода. В водных растворах эта граница смещена к несколько более низким зарядам. Значения K_{02} , определенные из ψ_*^u , q_-^1 -прямых, можно считать правильными, так как ошибки при расчете ψ_*^0 должны уменьшаться при $q_-^1 \rightarrow 0$ (при $q_-^1 = 0$ $\psi_*^0 = \psi_0$). Кроме того, они хорошо совпадают для различных c и различных ионов (рис. 5).

На основе выше приведенного можно предложить другую методику для определения величины q^1_+ , которая относительно хорошо применима при $q \geq 3$ мкКл/см^2 . Для этого необходимо построить зависимость E_A от q^1_- при $q = \text{const}$, где

$$E_A = E - E_{q=0}. \quad (28)$$

Как следует из рис. 8, где приведены зависимости E_A от q^1_- для адсорбции ионов Cl^- из смесей с общей концентрацией 0,01

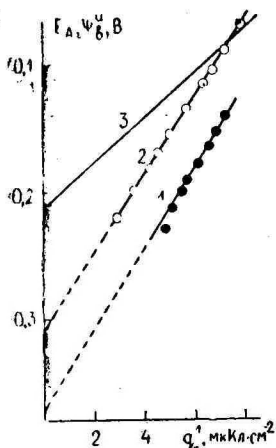


Рис. 8. Зависимость потенциалов E_A (1, 2) и ψ_b^u (3) от q^1_- в этанольных растворах m $\text{M LiCl} + (1-m)$ сМ LiClO_4 при $q = 6$ мкКл/см^2 . 1 — $c = 0,01$ M ; 2 — $c = 0,1$ M .

и 0,1 M при $q = 6$ мкКл/см^2 , эта зависимость является линейной и может быть описана формулой

$$E_A = E_A(q^1_- = 0) + n \cdot q^1_-, \quad (29)$$

где n угловой коэффициент.

Затем построим при данном $q = \text{const}$ теоретическую линейную зависимость ψ^u от q^1_- с наклоном $1/K_{12}^-$ (рис. 8) и начальной ординатой $\psi_b^u(q^1_- = 0)$

$$\psi_b^u(q^1_- = 0) = E_A(q^1_- = 0) - \psi_0(q^1_- = 0), \quad (30)$$

где ψ_b^u обозначает определенные с помощью параметра b значения ψ^u . Теперь уже легко графически определить новые значения ψ_0 , которые обозначаем через ψ_0^b , так как

$$\psi_b^u = E_A - \psi_0^b. \quad (31)$$

и при данном q^1_-

$$\psi_0^b = E_A - \psi_b^u. \quad (32)$$

На основе исправленных значений ψ_0^b можно рассчитать заряд катионов q_+^1 , втянутых в плотный слой. На рис. 9 приведены значения q_+^1 , определенные по вышеописанному способу для адсорбции анионов Cl^- из смесей с концентрациями 0,01 и 0,1 М. Сравнение этих значений с полученными в работе [2] показывает, что предложенная в настоящей работе методика

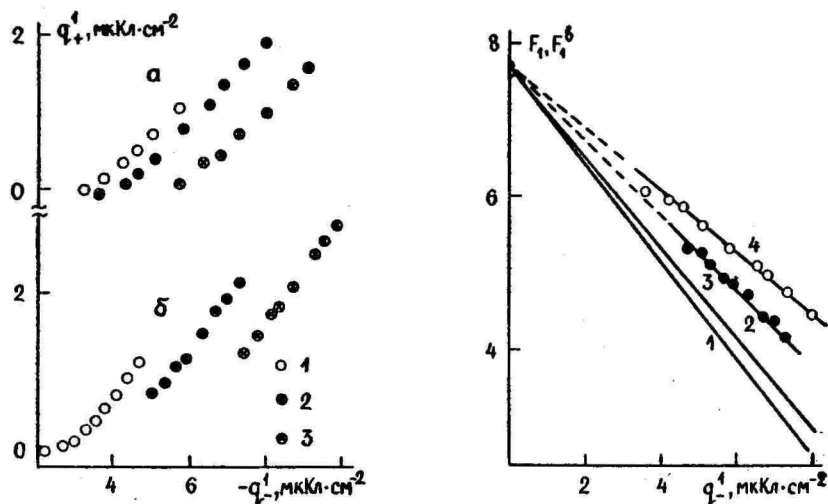


Рис. 9. Зависимость заряда катионов Li^+ в плотной части двойного слоя от q_-^1 в этанольных растворах mc М $\text{LiCl} + (1-m)c$ М LiClO_4 при зарядах электрода: 1 — 4; 2 — 6; 3 — 8 $\mu\text{Kl}/\text{cm}^2$. а — $c=0,1$ М; б — $c=0,01$ М.

Рис. 10. Зависимость функции F_1 (1, 2) и F_1^b (3, 4) от q_-^1 в этанольных растворах mc М $\text{LiCl} + (1-m)c$ М LiClO_4 при $q_+^1=6$ $\mu\text{Kl}/\text{cm}^2$. 1, 3 — $c=0,01$ М; 2, 4 — $c=0,1$ М.

приводит к несколько меньшим значениям q_+^1 и к более выраженной зависимости q_+^1 от заряда электрода и ионной силы смеси.

Отметим, что полученные значения q_+^1 весьма чувствительны к ошибкам в величинах $\psi_b^u(q_-^1=0)$ и $(\partial\psi_b^u/\partial q_-^1)$. Обе эти величины не могут быть определены с высокой точностью, так как $\psi_b^u(q_-^1=0)$ получается экстраполяцией E_A, q_-^1 -прямых на $q_-^1=0$, согласно уравнению (30), а приравнивание величины $(\partial\psi_b^u/\partial q_-^1)$ к отношению $1/K_{12}^-$ является приближенным, поскольку не учтена емкость K_{12}^+ . Нельзя не подчеркнуть, что предло-

женный метод применим лишь тогда, когда строго выполняется условие (29), в противоположном случае этот способ может привести к сильно искаженным результатам.

Полученные значения ψ_0^b могут быть использованы также для расчета функции F_1 (1). Результаты этих расчетов изображены на рис. 10 в виде зависимости F_1^b от q_1^+ для адсорбции ионов Cl^- из смесей с концентрациями 0,1 и 0,01 М при $q=6$ мкКл/см². Для сравнения на рисунке приведена для этой же системы также зависимость функции F_1 от q_1^+ [2]. В работе [2] было выдвинуто предположение, что установленная зависимость параметра B от ионной силы смеси обусловлена лишь неточностью экспериментальных данных и поэтому на рис. 7 работы [1] представлена зависимость F_1 от q_1^+ со средним наклоном $-2B$ для всех концентраций. Однако, как выяснилось при изучении адсорбции других анионов, зависимость величины B от ионной силы имеет всегда место и величина B закономерно уменьшается с увеличением c . Следовательно, зависимость B от ионной силы следует считать реальным фактом.

Как следует из рис. 10, обе величины F_1^b и F_1 являются линейными функциями от q_1^+ , но с разными наклонами, которые зависят также от c . Значение B_b получается для 0,1 М растворов 290 А²/ион и для 0,01 М растворов 340 А²/ион.

Из формулы (28) следует, что параметр взаимодействия B является сложной функцией, зависящей от расположения ионов в плотном слое и дискретности заряда как анионов, так и катионов. Как следует из зависимости $\ln \beta$ от q , емкость K_{12}^- практически не зависит от ионной силы смеси, коэффициент дискретности λ также не должен заметно зависеть от c . Следовательно, зависимость B от c обусловлена в основном изменением второго члена в скобках уравнения (27). Действительно, из-за влияния ионов диффузного слоя расположение плоскости катионов x_1^+ может измениться с изменением c , что приводит к изменению емкости K_{12}^+ и коэффициента λ .

В заключение отметим, что, согласно результатам данной работы, втягивание противоионов в плотный слой специфически адсорбированными ионами в условиях перезарядки поверхности электрода является общим явлением и оно имеет место как в водных, так и неводных растворах. При количественном анализе экспериментального материала мы пренебрегли возможным переносом заряда, что может быть весьма вероятным при специфической адсорбции некоторых анионов [25]. Поэтому развитую в

данной работе модель плотного слоя на перезаряженной поверхности электрода следует рассматривать как грубое приближение, к уточнению которой мы приступим в дальнейшей работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вяэртныу М. Г., Инно С. К., Сальве М. А., Пальм У. В., Двойной слой и адсорбция на твердых электродах, IV. Материалы Всесоюзного симпозиума. Тарту, 1975, с. 59.
2. Damaskin B., Palm U., Väärtinõu M., J. Electroanal. Chem., **70**, 103 (1976).
3. Вяэртныу М. Г., Пальм У. В., Электрохимия, **13**, 110 (1977).
4. Вяэртныу М. Г., Пальм У. В., Электрохимия, **13**, 1211 (1977).
5. Damaskin B., Palm U., Petyärv E., Salve M., J. Electroanal. Chem., **51**, 179 (1974).
6. Кольк К. А., Сальве М. А., Пальм У. В., Электрохимия, **8**, 1533 (1972).
7. Сальве М., Инно С., Пальм У., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 378, 53 (1976).
8. Вяэртныу М., Петъярв Э., Пальм У., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 378, 36 (1976).
9. Пальм У. В., Вяэртныу М. Г., Сальве М. А., Юриадо Э. К., Электрохимия, **13**, 1454 (1977).
10. Grahame D. C., Chem. Rev., **41**, 441 (1947).
11. Иванова Р. В., Электрохимия, **9**, 1565 (1973).
12. Дамаскин Б. Б., Иванова Р. В., Электрохимия, **9**, 1569 (1973).
13. Damaskin B., Palm U., Petyärv E., Salve M., J. Electroanal. Chem., **47**, 127 (1973).
14. Damaskin B. B., J. Electroanal. Chem., **65**, 799 (1975).
15. Susbielles G. G., Delahay P., Solon E., J. Phys. Chem. **70**, 2601 (1966).
16. Vaugh L. M., Parsons R., J. Electroanal. Chem., **58**, 229 (1975).
17. Parsons R., Symons P. C., Trans. Faraday Soc., **64**, 1077 (1973).
18. Grahame D. C., Parsons R., J. Amer. Chem. Soc., **83**, 1291 (1961).
19. Parry J. M., Parsons R., Trans. Faraday Soc., **59**, 241 (1963).
20. Bockris J. O'M., Habib M. A., J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ., Vol. 23, No 1, 47 (1975).
21. Levine S., J. Coll. Interface Sci., **37**, 619 (1971).
22. Дамаскин Б. Б., Пальм У. В., Сальве М. А., Электрохимия, **12**, 232 (1976).
23. Пальм У. В., Вяэртныу М. Г., Петъярв Э. К., Электрохимия, **11**, 1849 (1975).
24. Grahame D. C., Z. Elektrochem., **62**, 264 (1958).
25. Schultze J. W., Koppitz F. D., Electrochim. Acta, **21**, 327, 337 (1976).

Поступила 04/1 1977 г.

STRUCTURE OF INNER PART OF ELECTRICAL DOUBLE LAYER ON RECHARGED ELECTRODE SURFACE

M. Väärtnõu, M. Salve, U. Palm

Summary

The specific adsorption of various anions has been studied on the bismuth electrode in the aqueous and ethanolic solutions of mixed electrolytes with constant ionic strength by measuring the potential dependence of differential capacity of bismuth. The charge due to specifically adsorbed anions was calculated by the Hurwitz-Dutkiewicz-Parsons method. Assuming the entrance of cations into the inner part of the double layer on the bismuth electrode, recharged by the specifically adsorbed anions, the charge due to the cations in the inner layer, the corrected values of the outer Helmholtz plane potential and of the potential drop across the inner layer have been calculated. A simple model of the inner layer in presence of ionic associates is developed. The parameters characterizing the specific adsorption of ions and the structure of the inner layer have been calculated. The procedure has been developed for the calculation of the charge due to the cations in the inner layer by the dependence of the electrode potential on the charge of specifically adsorbed anions.

АДСОРБЦИЯ АНИОНОВ БРОМИДА НА ВИСМУТЕ ИЗ ЭТАНОЛЬНОЙ СРЕДЫ

М. Вяэртныу, Н. Палтусова, У. Пальм

Кафедра неорганической химии

Методом измерения дифференциальной емкости изучена специфическая адсорбция анионов Br^- на висмуте из этанольных растворов с постоянной ионной силой $0,1 \text{ mM LiBr} + 0,1(1-m) \text{ M LiClO}_4$. Методом Гурвица-Парсонса-Дуткевича рассчитаны заряды специфически адсорбированных ионов Br^- . Найдено, что адсорбция анионов на висмуте из этанола увеличивается в ряду: $\text{Cl}^- < \text{SCN}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$. На основе сопоставления полученных данных с вириальной изотермой рассчитаны константа адсорбционного равновесия и некоторые параметры плотной части двойного слоя.

Настоящая работа является продолжением наших предыдущих исследований [1—3], посвященных систематическому изучению адсорбции анионов на висмутовом электроде из этанольной среды. Целью работы было определение заряда специфической адсорбции и некоторых адсорбционных параметров анионов Br^- в среде этанола.

Адсорбция анионов Br^- была изучена из этанольных растворов с постоянной ионной силой $0,1 \text{ mM LiBr} + 0,1(1-m) \text{ M LiClO}_4$ (m — относительная доля поверхностно-активного иона в смеси) методом измерения зависимости дифференциальной емкости C от потенциала E висмутового электрода при температуре 25°C и частоте переменного тока 210 Гц . Так как в области наиболее положительных потенциалов была обнаружена частотная зависимость дифференциальной емкости электрода, то при нескольких потенциалах измерения проводились и при других частотах (от 110 до 1100 Гц). Равновесные значения емкости C_0 были получены экстраполяцией значений C на нулевую частоту. Для получения значений C_0 при любом потенциале электрода использовалась зависимость C_0 от C_{210} .

Методика изготовления висмутового электрода подробно описана в работе [4], проведение измерений в среде этанола и

очистка этанола в работе [5], LiBr был очищен путем перекристаллизации сначала из воды, а затем из этанола. Продукт был осушен при 200 °С, затем прокален при 500 °С в течение нескольких часов. Очистка LiClO₄ описана ранее [5].

C, E-кривые висмута в этанольных растворах 0,1 *mM* LiBr + + 0,1(1-*m*) *M* LiClO₄ представлены на рис. 1. Из рисунка видно,

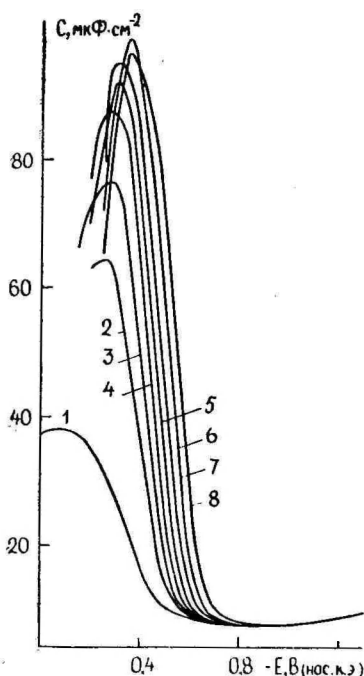


Рис. 1. Кривые зависимости дифференциальной емкости от потенциала висмутового электрода в системе 0,1 *mM* LiBr + 0,1 (1-*m*) *M* LiClO₄ в этаноле при относительной концентрации *m*: 1 — 0; 2 — 0,01; 3 — 0,02; 4 — 0,05; 5 — 0,1; 6 — 0,2; 7 — 0,5; 8 — 1,0.

что, аналогично соответствующим *C, E*-кривым для LiI [3], полученные кривые также имеют максимумы емкости, которые, однако, появляются при более анодных потенциалах, чем в случае I⁻ [3]. Так как наиболее вероятной причиной резкого спада емкости при достижении определенных положительных потенциалов является образование галогенидов висмута на электроде [6], то можно считать, что слой иодида висмута образуется при более отрицательных потенциалах, чем слой бромида (примерно на 100 *mV*). Следует отметить, что для раствора фона (LiClO₄) столь высокие заряды электрода *q*, соответствующие потенциалам максимумов на *C, E*-кривых при *m* > 0, не могут быть достигнуты. Вследствие этого те участки *C, E*-кривых, которые на рис. 1 находятся левее максимума, при дальнейших расчетах не используются.

На основе приведенных на рис. 1 кривых емкости были рас-

считаны значения заряда специфически адсорбированных анионов q_-^1 . Расчет был проведен по стандартной методике [4, 7], вытекающей из теории смешанного электролита [8, 9]. На рис. 2 приведены полученные значения q_-^1 для анионов Br^- при различных m в зависимости от заряда электрода. Как следует из рис. 2, анионы Br^- проявляют заметную поверхностную актив-

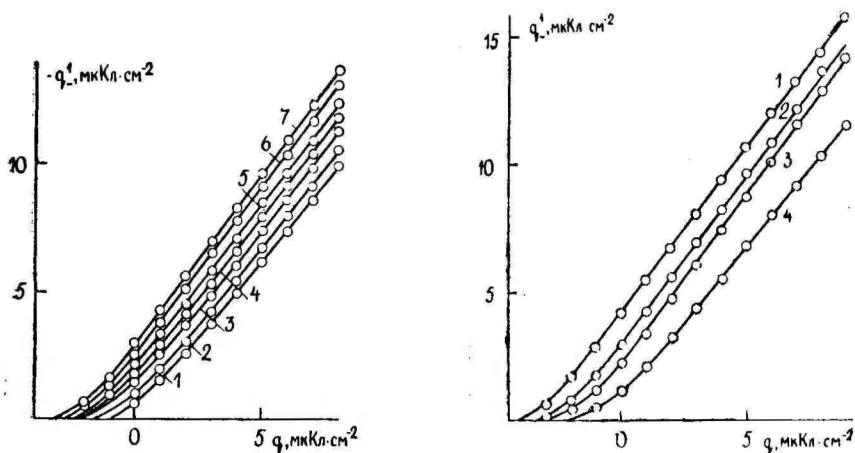


Рис. 2. Зависимость заряда специфически адсорбированных анионов от заряда электрода при значениях m : 1 — 0,01; 2 — 0,02; 3 — 0,05; 4 — 0,1; 5 — 0,2; 6 — 0,5; 7 — 1,0.

Рис. 3. Зависимость заряда специфически адсорбированных анионов от заряда электрода в этаноле при $m=1,0$: 1 — I^- ; 2 — Br^- ; 3 — SCN^- ; 4 — Cl^- .

ность на висмуте и при всех изученных концентрациях поверхность электрода перезаряжена, т. е. $|q_-^1| > |q|$.

Для сравнения адсорбируемости анионов Br^- и других анионов на рис. 3 представлены q_-^1, q -кривые, описывающие адсорбцию различных анионов из этанола на висмуте при $m=1$ и общей концентрации смеси $c=0,1 \text{ M}$. Как следует из этого рисунка, адсорбция анионов увеличивается в ряду $\text{Cl}^- < \text{SCN}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$. Следует отметить, что коэффициент $(\partial q_-^1 / \partial q)_{m,c}$ почти не зависит от природы аниона и составляет примерно 1,2—1,3. Этот результат указывает на то, что дискретность заряда специфически адсорбированных ионов примерно одинакова для всех названных анионов, так как величина $(\partial q_-^1 / \partial q)_{m,c}$ связана с коэффициентом Есина-Маркова, а последний зависит от дискретности заряда.

На рис. 4 полученные значения q_-^1 сопоставлены с вириальной изотермой

$$\ln(-q_-^1/mc) = \ln \beta_v + 2B_v q_-^1, \quad (1)$$

где β — константа адсорбционного равновесия; B — второй вириальный коэффициент; индекс v указывает на то, что эти константы соответствуют простой вириальной изотерме. Как следует из рис. 4, формально эта изотерма описывает адсорбцию

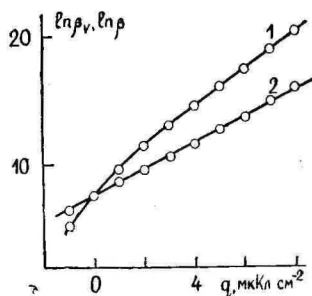
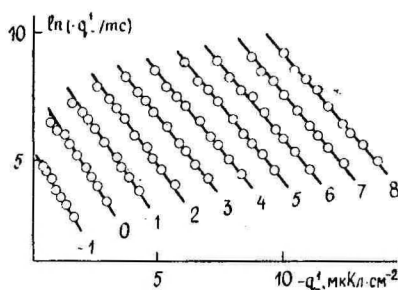


Рис. 4. Зависимость величины $\ln(-q_-^1/mc)$ от заряда специфически адсорбированных ионов Вг^- при различных зарядах электрода (указаны цифрами у прямых в мкКл/см^2).

Рис. 5. Зависимость величин $\ln \beta_v$ (1) и $\ln \beta$ (2) от заряда электрода.

ионов Вг^- на висмуте из этанола. Из рисунка также следует, что коэффициент B_v мало зависит от заряда, а при $q > 3 \text{ мкКл/см}^2$ остается практически постоянным. Экстраполяцией значений $\ln(-q_-^1/mc)$ на $q_-^1 = 0$ получается величина $\ln \beta_v$. Зависимость $\ln \beta_v$ от q приведена на рис. 5.

Как уже многократно показано в работах [4, 10, 11] вириальная изотерма не описывает адекватно адсорбцию ионов, так как она не учитывает влияния диффузной части двойного электрического слоя на адсорбцию. Следовательно, константа β_v не является истинной термодинамической константой адсорбционного равновесия, а зависимость B_v от q не отражает действительного изменения с зарядом взаимодействия между адсорбированными частицами. Однако при одних и тех же условиях ($q, c = \text{const}$) коэффициент B_v все же может быть использован в качестве характеристики адсорбции при сравнении различных ионов. В данном случае при $q > 3 \text{ мкКл/см}^2$ и $c = 0,1 \text{ М}$ B_v равняется $950 \text{ А}^2/\text{ион}$. Для других анионов нами получены следу-

ющие значения (при тех же условиях): для I^- $B_v = 1120 \text{ A}^2/\text{ион}$, для Cl^- $B_v = 680 \text{ A}^2/\text{ион}$, для SCN^- $B_v = 550 \text{ A}^2/\text{ион}$.

Как следует из работ [10, 11], адсорбция ионов может быть успешно описана дополненной вириальной изотермой [10, 12]

$$\ln(-q_-^1 / mc) - F\psi^0/RT = \ln \beta + 2Bq_-^1, \quad (2)$$

где ψ^0 — потенциал внешней плоскости Гельмгольца. Однако, как следует из работ [1, 2], при сильной специфической адсорбции анионов в плотном слое могут образоваться ионные ассоциаты «анион-катион», вследствие чего значения ψ^0 -потенциала не могут быть рассчитаны по обычным уравнениям теории диффузного слоя, так как заряд катионов в плотном слое q_+^1 не известен. Поэтому в настоящей работе прямое сопоставление величин q_-^1 с изотермой (2) не проведено. Коэффициент $\ln \beta$, однако, может быть рассчитан для любого заряда из соотношения [1]

$$\ln \beta = \ln \beta_v - F\psi^0/RT. \quad (3)$$

Зависимость $\ln \beta$ от q приведена на рис. 5. В отличие от $\ln \beta_v$, q -кривой зависимость $\ln \beta$ от q является линейной, т. е. $\ln \beta = a + bq$. В данной системе $a = 7,8$ и $b = 1,0 \text{ см}^2/\text{мкКл}$. Эти же параметры определены для других анионов [13]. Параметр a , характеризующий взаимодействие ионов с незаряженной поверхностью электрода, увеличивается в той же последовательности, как и величина адсорбции, т. е. $Cl^- < SCN^- < Br^- < I^-$. Параметр b , согласно работам [4, 10], равняется

$$b = -F/RTK_{12}, \quad (4)$$

где K_{12} — интегральная емкость пространства между внутренней и внешней плоскостями Гельмгольца. Следовательно, из зависимости $\ln \beta$ от q может быть рассчитана емкость K_{12} , которая в случае адсорбции ионов Br^- из этанола составляет $39 \text{ мкФ}/\text{см}^2$.

Как следует из наших предыдущих работ [2, 13], интегральная емкость между электродом и внешней плоскостью Гельмгольца K_{02} в этанольных растворах практически не зависит от природы аниона и при $q > 3 \text{ мкКл}/\text{см}^2$ составляет $26 \text{ мкФ}/\text{см}^2$. Предполагая, что эта величина правильна также для анионов Br^- , можно рассчитать отношение $(x_2 - x_1)/x_2$ (x_1 и x_2 — расстояния соответственно внутренней и внешней плоскостей Гельмгольца от поверхности электрода) [14]

$$(x_2 - x_1)/x_2 = K_{02}/K_{12}. \quad (5)$$

Для анионов Br^- это отношение получается 0,67. Рассчитанные по этой же методике значения $(x_2 - x_1)/x_2$ для других анионов [13] равняются: для I^- 0,71, для Cl^- 0,46, для SCN^- 0,32. Из приведенных данных следует, что в случае галогенидов увеличение степени адсорбируемости сопровождается приближением центров заряда адсорбированных ионов к электроду. Исключение составляет SCN^- , центр заряда которого находится сравнительно близко к внешней плоскости Гельмгольца. По-видимому, это обусловлено большими размерами и цилиндрическим строением этого иона [15].

Следует отметить, что приведенные выше значения B_v коррелируются со значениями $(x_2 - x_1)/x_2$. Чем ближе находятся ионы к внешней плоскости Гельмгольца, тем меньше величина B_v , т. е. вследствие экранирующего действия диффузного слоя отталкивательное взаимодействие между ионами уменьшается.

Отметим еще, что в наших предыдущих работах [2, 3] величины K_{12} были рассчитаны другим путем. Вследствие этого приведенные в настоящей работе значения K_{12} и $(x_2 - x_1)/x_2$ для ионов I^- и SCN^- несколько отличаются от приведенных в работах [2] и [3] величин. Как нами было показано [13], в условиях ионной ассоциации в плотном слое расчет величин K_{12} на основе параметра адсорбционной изотермы b , можно, по всей вероятности, считать наиболее оправданным.

В рамках данной работы мы не будем останавливаться на вопросе образования ионных пар в плотном слое, а также на анализе строения плотного слоя. Эти вопросы будут обсуждаться в дальнейших работах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Damaskin B., Palm U., Väärtnõu M., J. Electroanalyt. Chem., 70, 103 (1976).
2. Вяртныу М. Г., Пальм У. В., Электрохимия, 13, 110 (1977).
3. Вяртныу М., Петъярв Э., Пальм У., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 378, 36 (1976).
4. Damaskin B., Palm U., Petyärv E., Salve M., J. Electroanalyt. Chem., 47, 127 (1973); 51, 179 (1974).
5. Пальм У. В., Вяртныу М. Г., Петъярв Э. К., Электрохимия, 11, 1849 (1975).
6. Freyer P., Review of Polarography (Japan), 9, 125 (1961).
7. Дойлидо Я., Иванова Р. В., Дамаскин Б. Б., Электрохимия, 6, 3 (1970).
8. Hurwitz H. D., J. Electroanalyt. Chem., 10, 35 (1965).
9. Dutkiewicz E., Parsons R., J. Electroanalyt. Chem., 11, 100 (1966).
10. Иванова Р. В., Дамаскин Б. Б., Электрохимия, 9, 1659 (1973).
11. Вяртныу М., Петъярв Э., Пальм У., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 332, 60 (1974).
12. d'Alkaine C. V., Gonzalez E. R., Parsons R., J. Electroanalyt. Chem., 32, 57 (1971).

13. Вяэртнү М., Сальве М., Пальм У., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 441, 39 (1978).
14. Grahame D. C., Parsons R., J. Amer. Chem. Soc., 83, 1291 (1961).
15. Parsons R., Symons P. C., Trans. Faraday Soc., 64, 1077 (1968).

Поступила 25/XI 1976 г.

ADSORPTION OF BROMIDE IONS ON BISMUTH IN ETHANOL

M. Väärtnõu, N. Paltusova, U. Palm

Summary

The adsorption of bromide ions at the bismuth-ethanol interface from constant ionic strength solutions $0.1 \text{ mM LiBr} + 0.1(1-m) \text{ M LiClO}_4$ has been studied by differential capacity measurements. The charge due to specifically adsorbed bromide q_-^1 was calculated by the Hurwitz-Parsons-Dutkiewicz method. The results have been compared with the similar data of other anions. It was found that the adsorption of anions on the bismuth electrode in ethanolic solutions increased in the sequence: $\text{Cl}^- < \text{SCN}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$. The q_-^1 values for bromide were fitted to the virial isotherm. The equilibrium constant of adsorption and parameters of the inner part of the double layer were calculated. It was found that both the distance between two Helmholtz planes and the virial coefficient B_v increased in the sequence: $\text{SCN}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$.

СПЕЦИФИЧЕСКАЯ АДсорбция АНИОНОВ НА ВИСМУТОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ ИЗ РАСТВОРОВ В ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕ

Э. Юриадо, У. Пальм

Лаборатория электрохимии
Кафедра неорганической химии

Изучена специфическая адсорбция анионов Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- и NO_3^- на границе висмутового электрода с раствором смешанного электролита с постоянной ионной силой в диметилсульфоксиде. Определены параметры изотермы адсорбции, значения которых свидетельствуют о возрастании стандартной свободной энергии адсорбции и отталкивательного взаимодействия между специфически адсорбированными ионами при переходе от водных растворов к диметилсульфоксиду. Показано, что характер скачка потенциала в плотном слое зависит от специфической адсорбции аниона сравнения, ионной ассоциации в плотном слое и ориентационной поляризации молекул растворителя специфически адсорбированными ионами. Рассчитаны основные параметры, характеризующие строение плотного слоя.

В нашей предыдущей работе [1] был определен заряд специфической адсорбции анионов q_1 в растворах смешанного электролита с постоянной ионной силой $0,1 \text{ mM LiX} + 0,1(1-m) \text{M LiClO}_4$, где X обозначает поверхностно-активный анион Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- и NO_3^- . Для углубления представлений о закономерностях специфической адсорбции на висмутовом электроде в среде диметилсульфоксида (ДМСО) в настоящей работе значения q_1 сопоставлены с изотермами адсорбции и проведен анализ строения плотного слоя.

Выбор изотермы, правильно описывающей адсорбционное равновесие, является одной из наиболее важных проблем при исследовании адсорбции на электродах. С целью установления основных закономерностей адсорбции ионов из растворов в ДМСО, а также для сравнения соответствующих данных с литературными сведениями для других электродов и растворителей,

значения q_1 в среде ДМСО были сопоставлены с видоизменениями вириальной изотермы

$$F_v = \ln(q_1/mc) = \ln \beta_v - 2B_v q_1, \quad (1)$$

$$F_1 = \ln(q_1/mc) + F\psi_0/RT = \ln \beta - 2Bq_1. \quad (2)$$

В этих уравнениях β_v и β обозначают константу адсорбционного равновесия, B_v и B — вторые вириальные коэффициенты, характеризующие взаимодействие между специфически адсорбированными ионами, ψ_0 — потенциал внешней плоскости Гельмгольца, который определяется по уравнению [2]

$$\psi_0 = \frac{2RT}{F} \text{Ar sh} \frac{(q+q_1)}{2A\sqrt{c}}, \quad (3)$$

где q — заряд электрода; $A = \sqrt{(DRT/2\pi)}$; m — относительная концентрация поверхностно-активного компонента в смеси с ионной силой c .

Сопоставление значений q_1 с изотермой (1) показывает, что, аналогично адсорбции ионов, например, из растворов в диметилформамиде (ДМФ) [3] или в этаноле [4, 5], изотерма (1) применима для описания адсорбции всех исследованных анионов из ДМСО, а соответствующие параметры изотерм приведены в таблице 1. Однако, как показано в работах [4—6], применимость изотермы (1) оказывается формальной, так как она приводит к зависимости величины β_v от общей концентрации смеси. Константа β_v не является истинной термодинамической константой адсорбционного равновесия. Следовательно, параметры изотермы (1) в таблице 1 служат в основном для сравнения с соответствующими литературными данными при данной ионной силе c .

Варьированием общей концентрации смеси при изучении специфической адсорбции ионов в работах [4, 5, 7] установлено, что изотерма (2) дает физически правильные параметры адсорбционного равновесия в условиях недозарядки поверхности электрода, т. е. при $|q_1| < |q|$. Такое условие выполняется во всем интервале q при адсорбции NO_3^- из ДМСО, а для остальных исследованных анионов $|q_1| \geq |q|$. В качестве примера на рис. 1 приведена зависимость функции F_1 от q_1 для анионов I^- и Cl^- . Как видно из рис. 1а, при адсорбции анионов I^- выполняется условие $|q_1| > |q|$. Зависимость F_1 от q_1 является прямой во всем исследованном интервале q и q_1 , что позволяет определить параметры изотермы (2). Аналогичная картина была получена для Br^- и NO_3^- , а соответствующие параметры приведены в таблице 1. Параметры изотермы (2) для SCN^- в таблице 1 опреде-

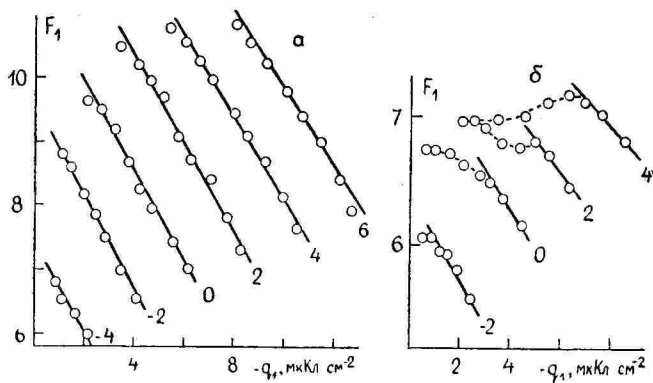


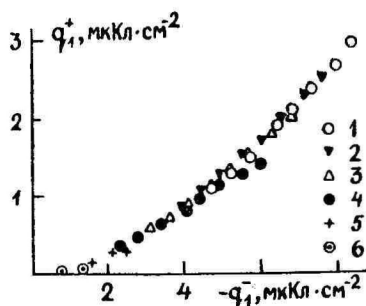
Рис. 1. Сопоставление заряда специфической адсорбции анионов I^- (а) и Cl^- (б) с изотермой (2). Заряд электрода указан у прямых в $мкКл/см^2$.

лены по более высоким значениям q_1 , поскольку при относительно низких q_1 , где $(q+q_1) \approx 0$, F_1, q_1 -зависимость отклоняется от линейной. Более четко выражены отклонения от линейности на F_1, q_1 -кривой при адсорбции анионов Cl^- , где в широком интервале q и q_1 выполняется условие $(q+q_1) \approx 0$ (рис. 1б). Хотя скачки на рис. 1б не так сильно выражены, как, например, при адсорбции анионов Cl^- и SCN^- на висмуте из этанольных растворов [4—6], к применению изотермы (2) в вышеуказанных условиях следует относиться с осторожностью. Аналогично работам [4—6] можно предположить, что одной причиной названных отклонений от прямолинейности является ионная ассоциация в плотном слое при $|q_1| \geq |q|$. Это сопровождается существенным изменением распределения потенциала в двойном слое, вследствие чего нарушаются условия применения уравнения (3) для расчета ψ_0 -потенциала на основе экспериментальных q_1 , а сопоставление значений q_1 с изотермой (2) приводит к искаженным результатам и в среде ДМСО.

По методике расчета [5] нами был рассчитан заряд катионов q_1^+ , входящих в состав ионных ассоциатов, в зависимости от суммарного заряда специфически адсорбированных анионов SCN^- (рис. 2). Как видно из рис. 2, величина q_1^+ возрастает с ростом q_1 . Аналогичная зависимость была получена и для других анионов, а значения q_1^+ мало зависели от природы адсорбированного специфически аниона. Такой результат свидетельствует о том, что, подобно протонным растворителям [4—6], ионные ассоциаты в плотном слое могут образоваться и в апротонных растворителях, хотя сильная сольватация катионов затруд-

няет их образование. Следует все же отметить, что данные настоящей работы об ионной ассоциации в плотном слое являются предварительными и для получения дополнительных сведений требуются измерения в системах с различной общей концентрацией c .

Рис. 2. Зависимость заряда катионов в плотной части двойного слоя от заряда специфически адсорбированных анионов SCN^- при различных зарядах электрода: 1 — 6; 2 — 5; 3 — 4; 4 — 3; 5 — 2; 6 — 1 мкКл/см^2 .



Поскольку адсорбция исследованных ионов подчинялась изотерме (1) и предполагая, что в среде ДМСО при условии $|q_1| \geq |q|$ в плотном слое образуются ионные ассоциаты, то истинные параметры адсорбционного равновесия, не зависящие от c , можно определить при предположении $q_1 \rightarrow 0$, согласно формулам [5]

$$B^* = B_v - (4A^2c + q^2)^{-\frac{1}{2}}, \quad (4)$$

$$\ln \beta^* = \ln \beta_v - F\psi_0/RT.$$

Расчеты показали, что при $q < 0$ и $q > 0$ экспериментальные и рассчитанные значения B весьма близки, а значения $b = d \ln \beta / dq$ и $b^* = d \ln \beta^* / dq$ несколько различаются. Следовательно, описанный метод может служить для оценки истинного взаимодействия ионов в плотном слое и зависимости константы адсорбционного равновесия от заряда электрода.

Параметры изотерм адсорбции в таблице 1 показывают, что полученные в ДМСО данные в общих чертах близки к соответствующим сведениям в других апротонных растворителях (ДМФ [3] и ацетонитрил (АН) [8]), исследованных ранее на висмуте. Как следует из таблицы 1 (значения коэффициентов B приведены при $q = 4 \text{ мкКл/см}^2$), отталкивательное взаимодействие между специфически адсорбированными анионами в растворах ДМСО несколько слабее, чем в ДМФ (например, для I^- при $q = 4 \text{ мкКл/см}^2$ $B = 720 \text{ Å}^2/\text{ион}$ [3]) и АН ($B = 680 \text{ Å}^2/\text{ион}$ [8]), но значительно сильнее, чем в водных растворах ($B = 370 \text{ Å}^2/\text{ион}$ [9]).

Это следует связать с ослаблением экранирующего действия катионов диффузного слоя на отталкивание между анионами на

Таблица I

Параметр \ Ион	I ⁻	Br ⁻	Cl ⁻	SCN ⁻	NO ₃ ⁻
$B_v, \text{Å}^2/\text{ион}$	860	900	500	980	1000
$B, \text{Å}^2/\text{ион}$	560	580	180	550	560
$B^*, \text{Å}^2/\text{ион}$	540	580	180	660	680
a_v	10,8	9,2	6,8	7,4	1,4
a	11,4	9,6	7,2	7,8	1,3
$b_v, \text{см}^2/\text{мКл}$	1,4	1,4	0,9	1,4	0,7
$b, \text{см}^2/\text{мКл}$	0,9	1,0	0,5	0,9	0,2
$b^*, \text{см}^2/\text{мКл}$	0,7	0,7	0,2	0,7	

внутренней плоскости Гельмгольца при переходе от водной среды к органическим растворителям [10]. Более заметное различие в отталкивательном взаимодействии в апротонных растворителях наблюдается при адсорбции анионов Cl⁻ из ДМСО, значения коэффициента B которых оказались довольно низкими (таблица 1). Имея одновременно в виду относительно низкие значения q_1 [1] и несколько повышенную сольватацию ионов Cl⁻ в ДМСО по сравнению с другими исследованными апротонными растворителями [11], можно предположить, что расстояние между внешней и внутренней плоскостями Гельмгольца ($x_2 - x_1$) для Cl⁻ в ДМСО меньше, чем для I⁻, Br⁻ и SCN⁻ в ДМСО, ДМФ и АН, а также для Cl⁻ в ДМФ и АН, вследствие чего влияние диффузного слоя при адсорбции анионов Cl⁻ усиливается. По сравнению с литературными данными для анионов Br⁻ на границе Hg/ДМСО [12], значения B_v на висмуте выше, а на обоих электродах имеет место общая тенденция возрастания B_v при переходе от ДМСО к ДМФ.

Значения $a_v = \ln \beta_v$ и $a = \ln \beta$ при $q=0$, приведенные в таблице 1, характеризуют прочность адсорбционной связи и они определяют свободную энергию адсорбции. Из таблицы 1 следует, что a_v и a заметно зависят от природы аниона и возрастают в последовательности NO₃⁻ < Cl⁻ < SCN⁻ < Br⁻ < I⁻. Сопоставление значений a_v и a с данными для других растворителей свидетельствует о том, что a_v и a в ДМСО ниже, чем в ДМФ [3] и АН [8], но выше, чем в воде [9] и в этаноле [5, 6]. Такое соотношение значений a_v и a в ДМСО является результатом как относительно сильной сольватации анионов молекулами ДМСО [11], так и усиливающегося взаимодействия молекул растворителя с висмутом в последовательности АН ≤ CH₃ОН ≤ H₂O < ДМСО < ДМФ [13].

Приведенные в таблице 1 параметры b характеризуют зависимость свободной энергии адсорбции от q и оказываются близкими в среде ДМСО и ДМФ [3]. В случае NO_3^- , I^- и Br^- значения b не зависят от q , а для Cl^- и SCN^- несколько уменьшаются с возрастанием положительного заряда электрода. В таблице 1 значения b для Cl^- и SCN^- приведены при $q=0$.

Согласно модельным представлениям Грэма и Парсонса [14], анализ строения плотного слоя исходит из соотношения

$$\psi^u = q_1/K_{12} + q/K_{02}, \quad (5)$$

где $\psi^u = E - E_{q=0} - \psi_0$, ψ^u — падение потенциала в плотном слое, $E_{q=0}$ — потенциал нулевого заряда в растворе поверхностно-неактивного электролита, K_{12} и K_{02} — интегральные емкости пространств между внешней и внутренней плоскостями Гельмгольца и между поверхностью металла и внешней плоскостью Гельмгольца, соответственно. В качестве примера на рис. 3 приведены зависимости ψ^u от q_1 для анионов I^- и NO_3^- . Из рис. 3а видно, что эта зависимость является линейной, однако экстраполяция ψ^u , q_1 -прямой к $q_1=0$ при $q \geq 0$ не приводит к значению ψ_0^u , соответствующему бинарному раствору LiClO_4 , а на величину $\psi_{01}^u - \psi_0^u = \Delta\psi_0^u$ к более положительному значению ψ_0^u . Аналогичная картина наблюдалась и для Br^- и SCN^- . Значение

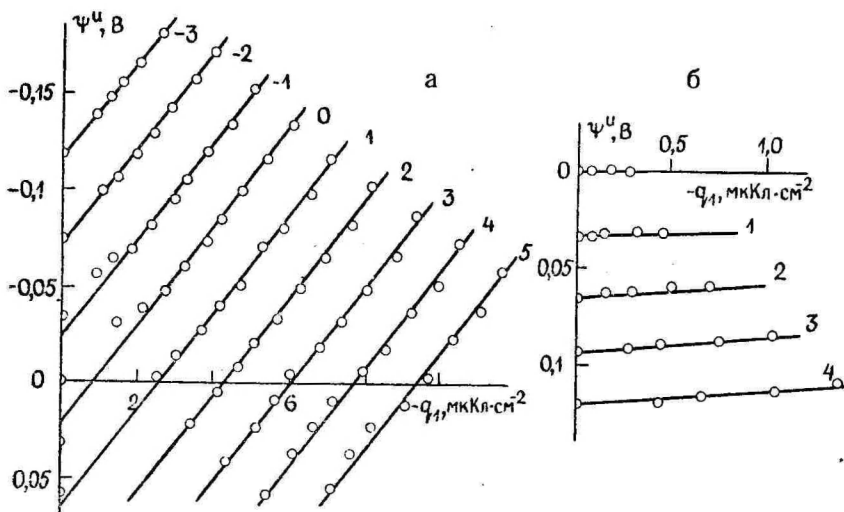


Рис. 3. Зависимость падения потенциала в плотном слое от заряда специфической адсорбции анионов I^- (а) и NO_3^- (б). Заряд электрода указан у прямых в мкКл/см^2 .

$\Delta\psi_0^u$, как следует из рис. 3а, зависит от q . При $q < 0$ $\Delta\psi_0^u = 0$, а с ростом положительного заряда, а также в ряду $\text{SCN}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ величина $\Delta\psi_0^u$ возрастает. Практически нелинейной оказалась зависимость ψ^u от q_1 для анионов Cl^- . Единственным анионом в среде ДМСО, в случае которого ψ^u линейно зависит от q_1 при $\Delta\psi_0^u = 0$ для всего исследуемого интервала q и q_1 является NO_3^- , адсорбирующийся весьма слабо на висмуте из ДМСО (рис. 3б). Следовательно, модельные представления строения плотного слоя [14] хорошо применимы для NO_3^- , а в остальных случаях требуется анализ причин отклонений от уравнения (5).

В растворах АН [8], ДМФ [15] и этанола [16] также наблюдались подобные отклонения на ψ^u, q_1 -кривых. Согласно работе [16], одной из причин, приводящих к нелинейной зависимости ψ^u от q_1 , может быть специфическая адсорбция иона сравнения. Однако, как было показано в работе [1], в среде ДМСО адсорбция анионов ClO_4^- является весьма слабой и в достигнутом интервале q не приводит к перезарядке поверхности электрода. Поэтому можно предположить, что влияние адсорбции ClO_4^- на форму зависимости ψ^u от q_1 является незначительным.

Выше было показано, что при наличии ионных ассоциатов в плотном слое определение ψ_0 по уравнению (3) приводит к искаженным значениям ψ_0 , и, следовательно, к искаженным значениям ψ^u . Согласно методике расчета, изложенной в работе [5],

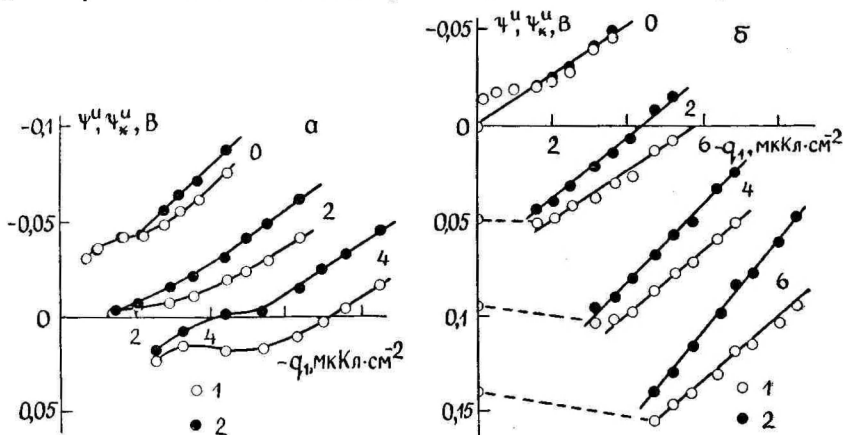


Рис. 4. Зависимость падения потенциала в плотном слое ψ^u (1) и исправленной на ионную ассоциацию величины ψ_k^u (2) от заряда специфической адсорбции анионов Cl^- (а) и SCN^- (б). Заряд электрода указан у прямых в $\text{мкКл}/\text{см}^2$.

нами были рассчитаны исправленные на ионную ассоциацию значения ψ_0^* ; соответствующие значения ψ_0^u для всех исследованных ионов. Как видно из рис. 4а, для Cl^- скачки на ψ_0^u , q_1 -кривых сохраняются, хотя они несколько менее выражены, чем без учета ионной ассоциации. Учет ионной ассоциации в остальных случаях не приводит к исчезновению сдвига потенциала $\Delta\psi_0^u$ (рис. 4б). Следовательно, в отличие от этанольной среды [16], где учет влияния ионной ассоциации на скачок потенциала привел к выпрямлению ψ_0^u , q_1 -кривых, в среде ДМСО отклонения от прямолинейности сохраняются.

Одним из обстоятельств, влияющих на распределение потенциала в плотном слое, является взаимодействие молекул растворителя с поверхностью электрода и со специфически адсорбированными ионами. На примере ДМФ нами было показано, что в растворителях с высоким дипольным моментом эффекты вытеснения и ориентационной поляризации молекул растворителя в плотном слое могут играть решающую роль в расхождениях значений ψ_0^u в растворах бинарного LiClO_4 и экстраполяционной величины ψ_0^u [15]. На основе методики расчета работы [15] нами был оценен эффект ориентационной поляризации диполей ДМСО для $q=0$ при предположении, что среднее значение эффективного дипольного момента молекул ДМСО в плотном слое $\mu_{\text{ДМСО}}^0=0$ и весь скачок $\Delta\psi_0^u$ обусловлен ориентационной поляризацией диполей ДМСО, вызванной специфически адсорбированными анионами. Принимая, что площадь $S_{\text{ДМСО}} \approx 50 \text{ \AA}^2$ и диэлектрическая постоянная плотного слоя $D_{02} \approx 10$, то эффект ориентационной поляризации молекул ДМСО при адсорбции Γ -составляет 0,3 *дебая*, а для Vg^- 0,2 *дебая*. Полученные значения несколько ниже, чем в ДМФ (0,4 и 0,3 *дебая* [15]), но выше, чем в АН (0,16 и 0,1 *дебая*, соответственно [8]). Последний результат показывает, что молекулы ДМСО могут заметно взаимодействовать со специфически адсорбированными ионами и это может привести к искажению формы зависимости ψ^u от q_1 . Можно предположить, что в отличие от растворителей с низким значением диэлектрической постоянной (спирты), эффекты ориентационной поляризации и ионной ассоциации в среде дипольных растворителей оказываются тесно связанными, вследствие чего анализ скачка потенциала в плотном слое является более сложным, чем, например, в спиртах.

Как видно из рис. 3, в определенной области значений q_1 величина ψ^u линейно зависит от q_1 . По этому участку нами были рассчитаны эффективные значения K_{02} , K_{12} и $(x_2-x_1)/x_2$, которые для $q=4 \text{ мкКл/см}^2$ приведены в таблице 2. Данные для Cl^- в таблице 2 являются лишь ориентировочными.

Таблица 2

Ион \ Параметр	I ⁻	Br ⁻	Cl ⁻	SCN ⁻	NO ₃ ⁻
K_{12} , мкФ/см ²	38,5	37,5	62,5	57,5	125
K_{02} , мкФ/см ²	22,5	21,0	32,0	24,9	33,5
$(x_2 - x_1)/x_2$	0,60	0,56	0,52	0,43	0,26

Данные в таблице 2 показывают, что нет существенных различий в параметрах плотного слоя в среде ДМСО по сравнению с ДМФ [15] и АН [8]. Емкость K_{12} в ДМСО несколько выше, чем в ДМФ, а емкости K_{02} практически совпадают. По-видимому, расстояние $(x_2 - x_1)$ в ДМСО несколько ниже, чем в ДМФ, вследствие чего и отношение расстояний $(x_2 - x_1)/x_2$ в ДМСО несколько ниже. Полученный результат согласуется с коэффициентами отталкивательного взаимодействия, значения которых из-за более сильного экранирующего действия диффузного слоя оказались в ДМСО ниже, чем в ДМФ [3].

Выше было установлено, что адсорбция исследованных анионов может быть описана изотермой (2), а зависимость $\ln \beta$ от q оказывается линейной либо во всем исследованном интервале q (I⁻, Br⁻, NO₃⁻), либо в определенной области q (SCN⁻, Cl⁻). Как показано в работе [2], при выполнении изотермы (2) и линейной зависимости $\ln \beta$ от q параметр b связан с емкостью K_{12} соотношением

$$b = F/RTK_{12}, \quad (6)$$

согласно которому были рассчитаны значения K_{12} . Для анионов I⁻, Br⁻, Cl⁻, SCN⁻ и NO₃⁻ значения K_{12} равняются 43, 39, 78, 65 и 195 мкФ/см², соответственно, т. е. они несколько выше, чем данные в таблице 2.

Поскольку область заряда исследования специфической адсорбции анионов является ограниченной, то зависимость значений K_{02} , K_{12} и $(x_2 - x_1)/x_2$ от q выражена слабо. Общей тенденцией для всех исследованных ионов является некоторый рост отношения $(x_2 - x_1)/x_2$ с возрастанием положительного заряда электрода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Юриадо Э. К., Пальм У. В., Электрохимия, 13, 454 (1977).
2. Дамаскин Б. Б., Иванова Р. В., Электрохимия, 9, 1569 (1973).
3. Петъярв Э. К., Пальм У. В., Электрохимия, 11, 1584 (1975).
4. Вяртнуу М. Г., Инно С. К., Сальве М. А., Пальм У. В., Двойной слой и адсорбция на твердых электродах, IV. Материалы Всесоюзного симпозиума, Тарту, 1975, с. 59.

5. Damaskin B., Palm U., Väärtnõu M., J. Electroanalyt. Chem., 70, 103 (1976).
6. Вязртныу М. Г., Пальм У. В., Электрохимия, 13, 110 (1977).
7. Вязртныу М. Г., Петъярв Э. К., Пальм У. В., Электрохимия, 11, 483 (1975).
8. Петъярв Э., Яанисоо Р., Пальм У., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 378, 44 (1976).
9. Сальве М., Инно С., Пальм У., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 378, 53 (1976).
10. Дамаскин Б. Б., Ганжина И. М., Иванова Р. В., Электрохимия, 6, 1540 (1970).
11. Martin D., Hauthal H. G., Dimethylsulfoxid, Berlin, 1971.
12. Северова Т. А., Иванова Р. В., Дамаскин Б. Б., Электрохимия, 9, 873 (1973).
13. Петъярв Э. К., Пальм У. В., Электрохимия, 12, 806 (1976).
14. Grahaeme D. C., Parsons R., J. Amer. Chem. Soc., 83, 1291 (1961).
15. Петъярв Э. К., Пальм У. В., Электрохимия, 12, 621 (1976).
16. Вязртныу М. Г., Пальм У. В., Электрохимия, 13, 1211, (1977).

Поступила 16/XI 1976 г.

SPECIFIC ADSORPTION OF ANIONS ON BISMUTH ELECTRODE FROM SOLUTIONS IN DIMETHYLSULPHOXIDE

E. Jüriado, U. Palm

Summary

The adsorption of Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- and NO_3^- at the bismuth-dimethylsulphoxide interface from the solutions of constant ionic strength of mixed electrolytes has been studied by measuring differential capacity. The parameters of lateral interaction and adsorption energy have been calculated. It was established that the repulsive interaction between adsorbed ions in dimethylsulphoxide is considerably stronger than in aqueous solutions. The parameters characterizing the structure of the inner part of the electrical double layer have been estimated.

СВОЙСТВА АДСОРБЦИОННЫХ СЛОЕВ И ПОВЕРХНОСТНАЯ АКТИВНОСТЬ АЛИФАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ВИСМУТОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Ю. Эрлих, Т. Эрлих, У. Пальм

Лаборатория электрохимии
Кафедра неорганической химии

Путем сопоставления адсорбционных параметров показано, что высшие члены гомологического ряда алифатических соединений адсорбируются на висмуте слабее, чем на ртути и на свободной поверхности раствора. Найдено, что повышенная адсорбируемость первых членов ряда связана с более сильным специфическим взаимодействием функциональной группы с поверхностью висмута, усиливающимся в ряду $-\text{OH} < \text{C}=\text{O} \leq -\text{COOR} < -\text{COOH}$. Проведена оценка относительной энергии специфического взаимодействия функциональных групп и молекул воды с поверхностью висмута. Выяснено, что адсорбированные молекулы изученных соединений ориентированы на висмуте более вертикально, чем на ртути.

При изучении адсорбции алифатических жирных кислот, кетонов, сложных эфиров и аминов на висмутовом электроде нами были установлены основные закономерности и параметры адсорбции этих соединений [1—5]. В некоторых системах были обнаружены существенные различия в адсорбционном поведении отмеченных соединений на висмутовом и ртутном электродах, в частности, более вертикальная ориентация адсорбированных молекул алифатических соединений на висмуте [2—4]. Для более глубокого понимания причин этих различий, а, следовательно, влияния специфических свойств электродного материала, целесообразно подробнее проанализировать свойства адсорбционных слоев алифатических соединений на поверхности висмута и адсорбционную активность на различных границах раздела.

Экспериментальные данные показывают, что область потенциалов адсорбции органических веществ на висмуте несколько

уже, чем на ртути [1, 3, 4]. Если десорбция алифатических соединений с отрицательно заряженной поверхности висмута и ртути происходит при почти одинаковых потенциалах, то анодные десорбционные максимумы на Bi смещены на $3\text{--}4 \text{ мкКл/см}^2$ в сторону менее положительных зарядов поверхности [3, 4, 6], чем на Hg [7]. Это явление в основном обусловлено более сильной хемосорбцией молекул воды на висмуте, усиливающейся по мере роста положительного заряда электрода. Последний эффект объясняет более слабую адсорбцию и более вертикальную ориентацию молекул органических веществ на висмутовом электроде по сравнению со ртутью [1, 3—5].

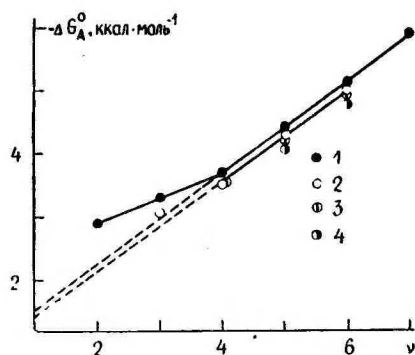


Рис. 1. Зависимость свободной энергии адсорбции на висмуте от длины углеводородной цепи в молекуле: 1 — жирные кислоты; 2 — кетоны; 3 — сложные эфиры; 4 — амины.

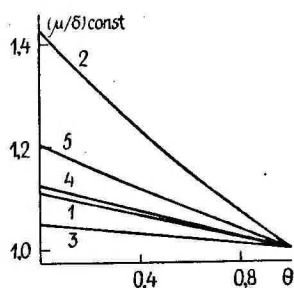


Рис. 2. Зависимость $(\mu/\delta)const$ от θ : 1 — этилацетат; 2 — бутилацетат; 3 — масляная кислота; 4 — метилэтилкетон; 5 — метилбутилкетон.

Дополнительную информацию о свойствах адсорбционных слоев органических веществ на висмуте, в том числе о хемосорбции диполей воды на электроде можно получить изучением зависимости стандартной свободной энергии адсорбции $-\Delta G_A^0$ от числа углеродных атомов ν в неполярном радикале. На ртутном электроде зависимость $-\Delta G_A^0$ от ν для жирных кислот и кетонов является для всего гомологического ряда линейной [7—9]. Однако на висмуте первые члены ряда, особенно у жирных кислот, отклоняются в сторону больших $-\Delta G_A^0$ (рис. 1), что связано с более сильным специфическим взаимодействием функциональных групп в молекуле органического соединения с поверхностью висмута, чем со ртутью.

По значениям $-\Delta G_A^0$ у спиртов, кислот и кетонов на Hg [8—10] и Bi [1, 3, 11], приведенным в таблице 1, можно количественно

оценить разности энергии адсорбции воды и специфического взаимодействия функциональных групп на висмуте и ртути [6, 12]. Различие в значениях $-\Delta G_A^0$ для высших гомологов, где из-за удаления функциональной группы от поверхности электрода специфическим взаимодействием ее можно пренебречь, и является разностью энергии адсорбции воды на Вi и Hg ($\Delta\Delta G_A^0$)_{H₂O}. Как видно из табл. 1, на Вi энергия адсорбции воды в среднем на 0,3—0,4 ккал/моль больше, чем на ртути и значения ($\Delta\Delta G_A^0$)_{H₂O} полученные для различных соединений, являются близкими. С другой стороны, разницу энергии специфического взаимодействия функциональных групп на висмуте и ртути можно характеризовать величиной $[(-\Delta G_A^0)^{v=6} - (-\Delta G_A^0)^{v=2}]_{Hg} - [(-\Delta G_A^0)^{v=6} - (-\Delta G_A^0)^{v=2}]_{Vi} = (\Delta\Delta G_A^0)_{\text{функц.}}$ [6, 12].

Таблица 1

Соединение	$(-\Delta G_A^0)_{Hg}$	$(-\Delta G_A^0)_{Vi}$	разница
Спирты			
C ₂ H ₅ OH	1,86	1,87	-0,01
C ₃ H ₇ OH	3,05	2,65	0,40
C ₄ H ₉ OH	3,83	3,47	0,36
C ₅ H ₁₁ OH	4,58	4,26	0,32
C ₆ H ₁₃ OH	5,39	5,09	0,30
			} ($\Delta\Delta G_A^0$) _{H₂O}
$(-\Delta G_A^0)^{v=6} - (-\Delta G_A^0)^{v=2}$	3,53	3,22	0,31
			} ($\Delta\Delta G_A^0$) _{OH}
Кислоты			
C ₂ H ₅ COOH	3,1	3,3	-0,2
C ₃ H ₇ COOH	3,8	3,7	0,1
C ₄ H ₉ COOH	4,55	4,4	0,15
C ₅ H ₁₁ COOH	5,55	5,1	0,45
C ₆ H ₁₃ COOH	6,3	5,9	0,4
			} ($\Delta\Delta G_A^0$) _{H₂O}
$(-\Delta G_A^0)^{v=6} - (-\Delta G_A^0)^{v=2}$	3,2	2,6	0,6
			} ($\Delta\Delta G_A^0$) _{COOH}
Кетоны			
Метилэтилкетон	—	3,55	—
Метилпропилкетон	4,7	4,3	0,4
Метилбутилкетон	5,35	5,00	0,35
			} ($\Delta\Delta G_A^0$) _{H₂O}

Из табл. 1 видно, что энергия взаимодействия —ОН-группы с висмутом на 0,31, а —СООН-группы на 0,60 ккал/моль больше, чем со ртутью. Более сильное взаимодействие —СООН-группы с поверхностью висмута, чем —ОН-группы, связано с тем, что в карбоксильной группе имеется два атома кислорода, а практическое равенство $(\Delta\Delta G_A^0)^{\text{ОН}^-}$ и $(\Delta\Delta G_A^0)^{\text{H}_2\text{O}}$ связано с одинаковым числом атомов кислорода в молекуле воды и —ОН-группе. Из-за отсутствия соответствующих данных для первых членов гомологических рядов на Hg аналогичного сопоставления нельзя провести для кетонов и аминов.

Согласно работе [14], при степени заполнения $\Theta \rightarrow 0$ энергию адсорбции можно представить в виде суммы

$$\Delta G_A^0 = v\Delta G_{\text{CH}_2}^0 + \Delta G_p^0, \quad (1)$$

где v — число метиловых групп в молекуле; $\Delta G_{\text{CH}_2}^0$ — инкремент свободной энергии метиловой группы; ΔG_p^0 — инкремент свободной энергии полярной группы. На основе формулы (1) можно оценить величину $\Delta G_{\text{CH}_2}^0$. При росте длины углеводородной цепи на одну —CH₂-группу значение $-\Delta G_A^0$ в случае адсорбции жирных кислот, а также кетонов, сложных эфиров и аминов на Вi увеличивается для каждой группы соединений в среднем на 0,73—0,74 ккал/моль. При этом учтены только высшие члены гомологических рядов, где можно пренебречь специфическим взаимодействием функциональной группы с поверхностью электрода. Полученный результат согласуется в пределах ошибки опыта с величиной $\Delta G_{\text{CH}_2}^0 = 0,704$ ккал/моль, полученной в работе [14] по данным перенапряжения в растворах жирных кислот на медном электроде. Это значение находится и в хорошем согласии со значениями $-\Delta G_A^0$ для жирных кислот на Hg (0,75 ккал/моль) [8] и для спиртов на Cd (0,78 ккал/моль) [15]. Независимость $\Delta G_{\text{CH}_2}^0$ от природы функциональной группы и от материала электрода указывает на физический характер адсорбции отмеченных алифатических соединений на Вi, обусловленной выталкиванием из раствора гидрофобного радикала органической молекулы за счет взаимодействия —CH₂-группы с растворителем.

Результаты экстраполяции прямолинейных участков зависимости $-\Delta G_A^0$ от свободной энергии растворения ΔG_s^0 к $\Delta G_s^0 = 0$ [2] и зависимости $-\Delta G_A^0$ от v к $v=0$ (рис. 1) также указывают на преимущественно физический характер адсорбции жирных кислот, кетонов, сложных эфиров и аминов. Первая экстраполяция дает $-\Delta G_A^0 = 1,65$ ккал/моль, вторая приводит к $-\Delta G_A^0 =$

$= 1,58$ ккал/моль. Эти величины практически не зависят от материала электрода [2] и природы адсорбата (рис. 1), характеризуя в основном ван-дер-ваальсовое взаимодействие с поверхностью электрода.

С точки зрения свойств адсорбционных слоев, представляют интерес также вопросы ориентации адсорбированных органических молекул в поверхностном слое. Для оценки ориентации молекул органических соединений на электроде и специфического взаимодействия адсорбата с поверхностью электрода была составлена зависимость отношения среднего нормального дипольного момента μ к средней толщине адсорбционного слоя δ от Θ [4], рассчитанной по формуле [16]

$$\frac{\mu}{\delta} : \frac{\mu'}{\delta'} = \frac{\mu}{\delta} \cdot const = \frac{nk - n(k-1)\Theta}{1+n\Theta - \Theta}, \quad (2)$$

где μ'/δ' — значение μ/δ при $\Theta=1$; n и k — безразмерные параметры, рассчитанные по обобщенной модели поверхностного слоя [16].

Начальное значение $(\mu/\delta) \cdot const = n \cdot k$, характеризующее также специфическое взаимодействие функциональной группы с поверхностью электрода [13], увеличивается с ростом длины углеводородной цепи. В полном согласии с отмеченным выше предположением этот результат подтверждает вывод об ослаблении специфического взаимодействия полярной группы с висмутом при малых Θ из-за удаления ее от поверхности электрода. Сопоставление $(\mu/\delta) \cdot const$, Θ -зависимостей для жирных кислот, кетонов, сложных эфиров и аминов, содержащих одинаковое число метиловых групп (рис. 2), показывает, что в случае этилацетата величина $n \cdot k$ несколько ниже, чем для метилэтилкетона, но выше, чем соответствующее значение у масляной кислоты. Так как $(\mu/\delta) \cdot const = n \cdot k$ является мерой специфического взаимодействия функциональной группы с поверхностью электрода (чем меньше $n \cdot k$, тем сильнее взаимодействие), то специфическое взаимодействие полярной группы сложного эфира с поверхностью висмута сильнее, чем кетогруппы, однако слабее, чем карбоксильной группы. В случае более длинной углеводородной цепи, как это показано на примере бутилацетата и метилбутилкетона на рис. 2 (специфическое взаимодействие функциональной группы с поверхностью висмута ослаблено) зависимости μ/δ от Θ для кетона и сложного эфира меняются местами. Этот результат говорит о том, что при $\Theta \rightarrow 0$ сложные эфиры ориентированы в адсорбционном слое более вертикально, чем кетоны. С другой стороны, величина $n \cdot k$ для метилбутилкетона на Hg [13] несколько ниже, чем на Vi (1,08 и 1,20, соответственно), что подтверждает вывод о более вертикальной ориентации молекул кетонов на поверхности висмута по сравнению со ртутью. На-

чальное значение $(\mu/\delta) \cdot const$ при переходе от бутиламина к амиламину увеличивается весьма незначительно. Это можно объяснить заметным изменением ориентации адсорбированных молекул амина с ростом длины углеводородной цепи при $\Theta \rightarrow 0$ в более плоское положение, что в основном обусловлено менее сильным взаимодействием $-\text{NH}_2$ -группы с молекулами воды, чем карбоксильной или кетогруппы. Эти выводы подтверждаются результатами анализа ряда адсорбционных параметров (E_N , C' , S и др.), полученными в наших более ранних работах [4, 5].

Для характеристики зависимости адсорбционной активности от природы адсорбата и границы раздела по изотермам двумерного давления нами были рассчитаны коэффициенты правила Траубе для границ раздела воздух/раствор и висмут/раствор при двумерном давлении $\Delta\sigma=0,3$ ($K_{0,3}$) и $\Delta\sigma=0,5$ мкДж/см^2 ($K_{0,5}$), а также изменение энергии адсорбции $\Delta\Delta G_A$ при переходе от свободной поверхности раствора к висмуту и изменение работы адсорбции ΔW при удлинении неполярного радикала на $-\text{CH}_2$ -группу. Расчет $\Delta\Delta G_A$ и ΔW проводился по формулам [17]

$$\Delta\Delta G_A = RT \ln \frac{c_1}{c_2} \quad \text{и} \quad \Delta W = RT \ln K, \quad (3)$$

где c_1 и c_2 — концентрации органического вещества, соответствующие двумерному давлению $\Delta\sigma=0,3$ и $0,5$ мкДж/см^2 на висмут и свободной поверхности раствора, соответственно. Полученные результаты приведены в таблицах 2 и 3.

Как видно из табл. 2 значения коэффициента правила Траубе на границе раздела воздух/раствор составляют для жирных кислот в среднем 3,4—3,5, а для кетонов и сложных эфиров 3—3,2 и хорошо совпадают с данными других исследователей [17, 18]. Однако на границе висмут/раствор правило Траубе при адсорбции жирных кислот выполняется лишь для высших членов гомологического ряда ($K \approx 4,26$). В этом случае полученные нами результаты мало отличаются от значений K для границы ртуть/раствор $K_{0,5}=3,7—4,2$ [18]. Заметное снижение коэффициента правила Траубе при переходе от $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ к $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ (табл. 2) можно объяснить тем, что при короткой углеводородной цепи включаются силы специфического взаимодействия между атомами кислорода $-\text{COOH}$ -группы и поверхностью висмута [2].

Как показывает сравнение значений коэффициента правила Траубе при переходе от ацетона к метилэтилкетону ($K=2,9^*$) с соответствующими величинами в ряду от метилэтилкетона до метилбутилкетона ($K=3,4—3,5$), эффект специфического взаимо-

* Значения константы адсорбционного равновесия B_0 дают $K=2,6$.

действия функциональной группы с поверхностью висмута выражены менее ярко, чем в случае жирных кислот. Эти результаты хорошо согласуются с выводами, сделанными выше на основе значений $-\Delta G_A^0$. Следует отметить, что на ртутном электроде явление заметного снижения коэффициента правила Траубе отсутствует [18].

Таблица 2

Вещество	$K_{0,3}$		$K_{0,5}$		ΔW , ккал/моль	
	Вг/р-р	возд/р-р	Вг/р-р	возд/р-р	Вг/р-р	возд/р-р
CH_3COOH	3,02	3,47	2,95	3,31	0,64	0,71
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$	1,51	3,16	1,82	3,32	0,36	0,71
$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$	3,02	3,31	3,02	3,63	0,66	0,76
$\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$	4,26	3,63	4,07	3,55	0,83	0,75
$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOH}$	4,26	3,31	4,26	3,38	0,86	0,72
$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{COOH}$						
Ацетон	2,90	3,17	3,00	3,17	0,63*	0,68*
Метилэтил-кетон	3,40	3,12	3,40	3,17	0,72*	0,67*
Метилпропил-кетон	3,55	3,17	3,50	3,24	0,75*	0,68*
Метилбутил-кетон						
Этилацетат	3,30	3,02	3,35	3,02	0,71	0,65*
Пропилацетат	3,80	2,98	3,60	3,02	0,79	0,65*
Бутилацетат						

* Рассчитано при $\Delta\sigma=0,3$ мкДж/см².

Из табл. 2 видно, что с ростом длины неполярного радикала сложного эфира значения K на Вг несколько увеличиваются, однако значительно меньше, чем на Нг [19]. Этот результат, по-видимому, связан с различиями в изменении ориентации молекул сложного эфира на ртути и висмуте при удлинении углеводородного радикала. Приведенные в табл. 2 значения K для изученных нами соединений хорошо согласуются с соответствующими величинами, полученными из значений $B_0^{\sigma=0}$ в наших более ранних работах [1, 3, 4].

Величина изменения работы адсорбции ΔW при удлинении углеводородного радикала на $-\text{CH}_2$ -группу для поверхности висмута в ряду жирных кислот от $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ до $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{COOH}$ составляет 0,78 ккал/моль, что мало отличается от соответствующих данных на ртутном [18] и медном [14] электродах (одинаковый характер адсорбции на этих электродах). ΔW для кетонов (от

метилэтилкетона до метилбутилкетона) и сложных эфиров на границе V_i /раствор составляет в среднем 0,72 и 0,73 ккал/моль. Близкие значения ΔW у различных органических соединений, а также хорошее согласие их с данными, полученными выше из значений $-\Delta G_A^0$ по формуле (1), еще раз подтверждают, что адсорбция жирных кислот, кетонов и сложных эфиров на висмуте в случае достаточно длинной углеводородной цепи является физической. Несколько заниженные значения ΔW на свободной поверхности раствора следует, по-видимому, связать с различным аттракционным взаимодействием между молекулами адсорбата на границах V_i /раствор и воздух/раствор.

Приведенные в табл. 3 значения $\Delta\Delta G_A$, рассчитанные по формуле (3), характеризуют изменение энергии при переходе от свободной поверхности раствора к границе V_i /раствор. Из значений $\Delta\Delta G_A$ в табл. 3 видно, что в отличие от ароматических соединений [20], поверхностная активность большинства изученных нами веществ на границе V_i /раствор ниже, чем на свободной поверхности раствора. Однако из-за заметного специфического взаимодействия функциональной группы с поверхностью висмута CH_3COOH и C_2H_5COOH адсорбируются несколько лучше на поверхности висмута, чем на границе раствора с воздухом (изменение знака $\Delta\Delta G_A$) [2]. В то же время поверхностная активность ацетона на V_i все же ниже, чем на свободной поверхности раствора. Это связано с более слабым по сравнению с $-COOH$ -группой взаимодействием кетогруппы с поверхностью висмута.

При удлинении углеводородной цепи высших членов гомологического ряда поверхностная активность жирных кислот, кетонов и сложных эфиров увеличивается на границе V_i /раствор быстрее, чем на свободной поверхности раствора (уменьшение значения $\Delta\Delta G_A$). Аналогичное явление наблюдается также при адсорбции жирных кислот и сложных эфиров на Hg (табл. 3), спиртов на V_i [21], и, по-видимому, связано с более быстрым увеличением аттракционной постоянной на границе металл/раствор, чем на свободной поверхности раствора. Более высокие значения $\Delta\Delta G_A$ у сложных эфиров на Hg по сравнению с V_i (табл. 3) частично могут быть обусловлены более низкой концентрацией фона ($0,1 N Na_2SO_4$) [19], а в случае этилацетата причиной расхождений может быть более сильное взаимодействие функциональной группы с висмутом, чем со ртутью.

В заключение отметим, что сопоставление значений $-\Delta G_A^0$, зависимости μ/δ от Θ и адсорбционной активности для спиртов, жирных кислот, кетонов и сложных эфиров показывает, что взаимодействие функциональной группы с поверхностью висмута усиливается в ряду $-OH < \text{>} C=O \leq -COOR < -COOH$,

Таблица 3

Соединение	$\Delta\Delta G_A$, ккал/моль	
	Ві	Hg
Кислоты		
		[18]
CH_3COOH	-0,15	0,36
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$	-0,08	0,27
$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$	0,29	0,27
$\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$	0,44	0,17
$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOH}$	0,36	0,12
$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{COOH}$	0,23	—
Кетоны		
Ацетон	0,15	—
Метилэтилкетон	0,22	—
Метилпропилкетон	0,15	—
Метилбутилкетон	0,09	—
Сложные эфиры		
		[19] *
Этилацетат	0,35	0,58
Пропилацетат	0,34	0,48
Бутилацетат	0,17	0,16

* Приблизительный расчет по данным [19]; фон 0,1 N Na_2SO_4 .

а специфическое взаимодействие этих функциональных групп значительно сильнее с висмутом, чем со ртутью. При более длинной углеводородной цепи, когда влияние функциональной группы из-за удаления ее от поверхности незначительно, поверхностная активность жирных кислот, кетонов и сложных эфиров на висмуте становится нечувствительной к природе алифатической молекулы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пальм У. В., Паст В. Э., Эрлих Ю. И., Эрлих Т. Э., Электрохимия, **9**, 1399 (1973).
2. Пальм У. В., Эрлих Ю. И., Эрлих Т. Э., Электрохимия, **10**, 616 (1974).
3. Эрлих Ю. И., Пальм У. В., Электрохимия, **10**, 1866 (1974).
4. Эрлих Ю. И., Эрлих Т. Э., Пальм У. В., Электрохимия, **11**, 1009 (1975).
5. Эрлих Ю. И., Эрлих Т. Э., Пальм У. В., Деп. ВИНТИ, № 655-76, М., 1976.
6. Пальм У. В., Алумаа А. Р., Петъярв Э. К., Пярноя М. П., Сальве М. А., Эрлих Ю. И., Пятое Всесоюзное совещание по электрохимии. Тезисы докладов I, М., 1974, с. 265.

7. Damaskin B., Frumkin A., Chizhov A., J. Electroanalyt. Chem., 28, 93 (1970).
8. Чижев А. В., Дамаскин Б. Б., — В сб.: Адсорбция и двойной электрический слой в электрохимии, М., «Наука», 1972, с. 55.
9. Чижев А. В., Пирожков С. Д., Дамаскин Б. Б., — В сб.: Адсорбция и двойной электрический слой в электрохимии, М., «Наука», 1972, с. 59.
10. Дамаскин Б. Б., Сурвила А. А., Рыбалка Л. Е., Электрохимия, 3, 146, 927 (1967).
11. Пуллеритс Р. Я., Пальм У. В., Паст В. Э., Электрохимия, 5, 886 (1969).
12. Пальм У. В., Паст В. Э., Успехи химии, 44, 2035 (1975).
13. Гусакова О. Ю., Дамаскин Б. Б., Федорович Н. В., Электрохимия, 9, 1134 (1973).
14. Loutfy R. O., J. Electroanalyt. Chem., 41, 27 (1973).
15. Рыбалка Л. Е., Дамаскин Б. Б., Лейкис Д. И., Электрохимия, 11, 9 (1975).
16. Дамаскин Б. Б., Электрохимия, 6, 1135 (1970).
17. Каганович Р. И., Герович В. М., Электрохимия, 2, 997 (1966).
18. Каганович Р. И., Герович В. М., Осотова Т. Г., Докл. АН СССР, 155, 893 (1964).
19. Восекалис А. В., Каганович Р. И., Дамаскин Б. Б., Электрохимия, 10, 1109 (1974).
20. Алумаа А. Р., Пальм У. В., Электрохимия, 9, 336 (1973).
21. Пуллеритс Р. Я., Молдау М. Э., Пальм У. В., Электрохимия, 11, 493 (1975).

Поступила 17/XI 1976 г.

PROPERTIES OF ADSORBED LAYER AND SURFACE ACTIVITY OF ALIPHATIC COMPOUNDS ON BISMUTH ELECTRODE

J. Ehrlich, T. Ehrlich, U. Palm

Summary

The properties of the adsorbed layer and the surface activity of normal aliphatic acids, ketones, esters and amines were studied on a bismuth drop electrode by the method of differential capacity measurements. The parameters characterizing the structure of the adsorbed layer of aliphatic compounds were calculated on the basis of the generalized surface layer model. Comparison of the adsorption parameters shows that in general the surface activity of aliphatic compounds on bismuth is lower than on mercury and on the solution/air interface. The higher surface activity of the first compounds of the homologous series on bismuth than on mercury was explained by the strong specific interaction of the functional groups with bismuth. The difference between the energies of the specific interaction of the functional groups with bismuth and mercury were calculated by the values

of the standard free energy of adsorption. It was established that the adsorption energy of water on bismuth is 0.3—0.4 *kcal/mole* higher than on mercury. The analysis of the dependence of the ratio of the normal component of the dipole moment of organic molecules to the thickness of the surface layer on degree of coverage shows that the specific interaction of the functional groups with the bismuth surface at small coverage decreases with the increase of the chain length. It was found that the specific interaction of the functional groups with the bismuth surface increases in the sequence $-\text{OH} < \text{C}=\text{O} \leq -\text{COOR} < -\text{COOH}$.

The free energy contribution of each methylene group $\Delta G_{\text{CH}_2}^0$ was calculated for various aliphatic compounds with a longer chain at coverages approaching zero. Values of $\Delta G_{\text{CH}_2}^0$ obtained depend neither on the nature of the functional group nor on the electrode's material. This fact implies the physical nature of the adsorption of aliphatic compounds on the bismuth electrode.

АДСОРБЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ АМИНОВ НА ВИСМУТОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Ю. Эрлих, Т. Эрлих, У. Пальм

Лаборатория электрохимии
Кафедра неорганической химии

Методом измерения зависимости дифференциальной емкости от потенциала исследована адсорбция бутиламина, амиламина и триэтиламина на висмутовом электроде. Методом количественной обработки *C*, *E*-кривых по обобщенной модели поверхностного слоя рассчитаны параметры, характеризующие поверхностную активность и свойства адсорбционного слоя изученных аминов на висмуте. Сопоставлением ряда адсорбционных параметров первичных аминов с соответствующими данными других алифатических соединений найдено, что заметные отклонения в случае аминов обусловлены неполным вытеснением молекул воды с поверхности висмута адсорбирующимися молекулами аминов.

Имеющиеся в литературе сведения об адсорбции алифатических аминов малочисленны [1—5] и относятся в основном к ртутному электроду. Целью настоящей работы является изучение основных закономерностей адсорбции алифатических аминов на висмутовом электроде.

Адсорбция бутиламина (БА), амиламина (АА) и триэтиламина (ТЭА) исследовалась на поликристаллическом висмутовом электроде с гладкой оплавленной поверхностью методом измерения зависимости дифференциальной емкости *C* от потенциала *E* с помощью моста переменного тока Р-568 при частоте 210 Гц и температуре 25 °С. В качестве фона применялся 1 *N* раствор Na₂SO₄. Электродом сравнения служил насыщенный каломельный электрод. Все исследуемые амины были очищены двухкратной перегонкой на ректификационной колонке под пониженным давлением в атмосфере аргона высокой степени чистоты. Очищенные таким путем амины были хроматографически чистыми. Остальные применяемые реактивы и вода очищались по ранее описанной методике [6, 7].

На рис. 1 в качестве примера приведены C, E -кривые висмута в 1 N растворе Na_2SO_4 с различными добавками ТЭА. Как видно из рисунка, на кривых емкости имеются только катодные адсорбционно-десорбционные максимумы. Так как амины обладают свойствами оснований, то измерение C, E -кривых в кислых рас-

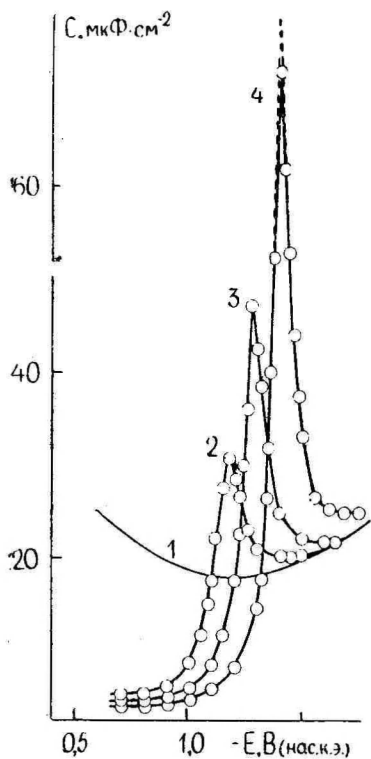


Рис. 1. C, E -кривые висмута в растворе 1 N Na_2SO_4 с добавками триэтиламина в концентрациях: 1 — 0; 2 — 0,008; 3 — 0,015; 4 — 0,04 M ; пунктир — расчет по модели двух параллельных конденсаторов для концентрации триэтиламина 0,04 M .

ворах нецелесообразно и в качестве фона следует использовать щелочные или нейтральные растворы. В это же время при использовании в качестве фона нейтральной соли нельзя достичь достаточно положительных потенциалов, чтобы измерить анодные максимумы. С другой стороны, интервал потенциалов в нейтральном растворе фона (1 N Na_2SO_4), доступный для измерения емкости на висмуте в присутствии аминов, несколько уже, чем в случае спиртов, жирных кислот, кетонов и сложных эфиров [7—10]. Склонность аминов к окислению (положительнее $-0,50$ V появляется анодный ток) затрудняет исследование их адсорбции в области положительных зарядов поверхности. Как видно из рис. 2, высота и потенциал катодных пиков закономерно зависят от концентрации амина в растворе. За исключением ТЭА, десорбционные максимумы являются относительно низкими

(около 40 мкФ/см^2 при концентрации БА $0,15 \text{ М}$ и АА $0,05 \text{ М}$). Аналогично спиртам и жирным кислотам [6, 8], при адсорбции алифатических аминов отсутствует явление расщепления максимумов, обнаруженное нами в случае адсорбции алифатических кетонов [9] и сложных эфиров [10] на оплавленной поверхности висмута, на поверхности которого имеются макроскопические монокристаллические участки [11]. Этот результат подтверждает вывод о существенной роли геометрического строения адсорбированной молекулы в явлениях расщепления максимумов [10, 11]. При достаточно высоких отрицательных потенциалах кривые дифференциальной емкости в растворах с добавками аминов полностью сливаются с C, E -кривой фона. Из характера максимумов на емкостных кривых следует, что они являются истинными адсорбционно-десорбционными пиками.

Потенциал максимальной адсорбции E_M смещен по отношению к точке нулевого заряда $E_{q=0}$ в сторону отрицательных потенциалов ($E_M \approx -0,78 \text{ — } -0,81 \text{ В}$ в зависимости от амина) и практически не зависит от концентрации амина в растворе. Из последнего обстоятельства вытекает, что изменением ориентации адсорбированных молекул амина в поверхностном слое при увеличении концентрации на висмуте в первом приближении можно пренебречь.

Основные адсорбционные параметры были нами рассчитаны из C, E -кривых на основе обобщенной модели поверхностного слоя [12]

$$q = \frac{q_0(1 - \Theta) + nC'E\Theta - nC'E_N[k(1 - \Theta) + n\Theta]\Theta}{1 + n\Theta - \Theta}, \quad (1)$$

где q — заряд электрода; q_0 — заряд электрода в растворе фона; C' — предельная емкость при $\Theta = 1$; E_N — сдвиг $E_{q=0}$ при $\Theta = 1$; n и k — безразмерные параметры.

При расчете параметров адсорбции сначала по теории двух параллельных конденсаторов [13] были найдены эффективные значения величин A^* , E_N^* , константы адсорбционного равновесия B_0^* при $\Theta \rightarrow 0$ и зависимость аттракционной постоянной a от E .

После определения по обобщенной модели поверхностного слоя параметров n и k нетрудно найти истинные значения A , E_N , B_0 , предельную адсорбцию органического вещества Γ_m ($\Gamma_m = A/RT$), площадь, приходящуюся на одну молекулу в адсорбционном слое S и стандартную свободную энергию адсорбции $-\Delta G_A^0$.

Полученные результаты приведены в таблице 1.

Как видно из таблицы 1, при удлинении неполярного радикала C' уменьшается, а аттракционная постоянная при $E_{q=0}$ a_0 и площадь S увеличиваются. Следует отметить, что определение

на висмуте предельного адсорбционного скачка потенциала E_N для аминов по положению минимума на C, E -кривой в разбавленном растворе Na_2SO_4 , а также по точке пересечения q, E -кривых из-за отмеченных выше причин затруднено. В связи с отсутствием анодных десорбционных максимумов E_N для аминов был определен по уравнению

$$E_N = -(C_0 - C') E_M / C', \quad (2)$$

где C_0 — значение емкости электрода в растворе фона. Аналогично ртути [3], значение E_N на висмутовом электроде заметно

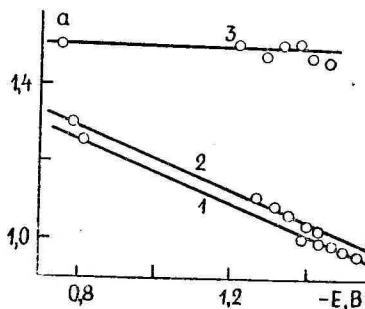
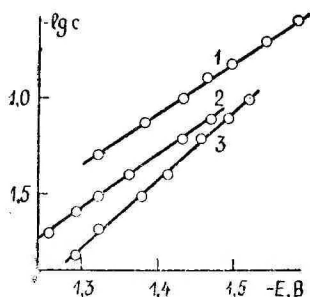


Рис. 2. Зависимость потенциала десорбционных пиков от логарифма концентрации аминов: 1 — бутиламин; 2 — амиламин; 3 — триэтиламин.

Рис. 3. Зависимость a от E : 1 — бутиламин; 2 — амиламин; 3 — триэтиламин.

уменьшается при переходе от БА к АА. В то же время E_N для жирных кислот и кетонов как на висмуте [7, 9], так и на ртути [14, 15] изменяется мало с длиной молекулы органического вещества. Заметная зависимость E_N аминов от длины углеводородной цепи указывает на менее выраженное взаимодействие $-\text{NH}_2$ -группы с растворителем, чем в случае $-\text{COOH}$ - и $>\text{CO}$ -групп.

Таблица 1*

Амин	a_0	β	C'	E_N	A	$\Gamma_M \cdot 10^{10}$	S	$B_0^{\theta=0}$	$-\Delta G_A^0$	n	k
$\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$	1,32	0,41	5,7	0,44	1,36	5,40	30,8	18,5	4,1	1,00	1,20
$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NH}_2$	1,35	0,42	5,5	0,40	1,10	4,44	37,4	58	4,8	1,00	1,21
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	1,51	0,04	4,0	0,47	1,04	4,20	39,5	96	5,1	1,00	1,02

* Приведенные в таблице 1 параметры имеют следующую размерность: β — В^{-1} ; C' — $\text{мкФ}/\text{см}^2$; E_N — В ; A — $\text{мкДж}/\text{см}^2$; Γ_M — $\text{моль}/\text{см}^2$; S — $\text{А}^2/\text{молекулу}$; $B_0^{\theta=0}$ — $\text{л}/\text{моль}$; $-\Delta G_A^0$ — $\text{ккал}/\text{моль}$.

Сопоставление приведенных в таблице 1 адсорбционных параметров с соответствующими данными других алифатических соединений на висмуте [7, 9, 10] показывает, что адсорбция алифатических аминов имеет ряд особенностей. Зависимость a от E при адсорбции жирных кислот, кетонов и сложных эфиров имеет параболический характер, а в случае адсорбции аминов a зависит от E линейно (рис. 3). Аналогичная зависимость была ранее найдена при изучении адсорбции аминов на ртути [3], также как и спиртов на ртути [16] и висмуте [8]. В отличие от ртути [3], где для БА коэффициент зависимости a от потенциала β является величиной отрицательной, на Вi для БА и АА получены положительные значения β . Однако при изучении адсорбции БА на ртути в качестве фона был применен раствор КСl и отрицательное значение β связано, по-видимому, со специфической адсорбцией ионов Cl⁻. Если у первичных аминов $\beta \approx 0,4$ и почти не зависит от длины углеводородного радикала, то у ТЭА, аналогично адсорбции спиртов на Вi [8], $\beta \approx 0$. Из этого вытекает, что ориентация молекул ТЭА практически не изменяется потенциалом или заполнением. Благодаря геометрическому строению молекулы ТЭА энергетически выгодно ориентироваться на поверхности электрода так, что три одинаковых неполярных радикала обращены к поверхности висмута, т. е. молекула ориентирована практически вертикально. Практическая независимость ориентации молекул ТЭА от E и Θ приводит к единичным значениям параметров n и k . Следовательно, адсорбционное поведение ТЭА на Вi весьма хорошо соответствует модели Фрумкина [13] ($n=k=1$). В пользу этого вывода говорит также совпадение экспериментальной изотермы адсорбции с рассчитанной по уравнению Фрумкина при $a=1,5$ (рис. 4) и хорошее согласие между опытной и рассчитанной теоретически по модели двух параллельных конденсаторов C, E -кривыми (рис. 1). Более высокие значения емкости при потенциалах максимума в случае теоретической кривой связаны, по-видимому, с неравновесностью экспериментальных C, E -кривых. Некоторое отклонение от модели Фрумкина к модели Хансена [17] ($n=1; k \gg 1$) наблюдается в случае адсорбции БА и АА ($n > 1$ и $\beta > 0$), однако эти отклонения выражены заметно слабее, чем при адсорбции на висмуте жирных кислот [7], кетонов [9] и сложных эфиров [10].

Адсорбция аминов характеризуется также относительно высокими значениями E_N и C' как на висмуте, так и на ртути [3]. Эти параметры сопоставлены для различных соединений с одинаковой длиной углеводородной цепи на висмуте [7, 8] и ртути [3, 14, 16] в таблице 2.

Из приведенных в таблице 2 данных вытекает, что адсорбционные параметры аминов значительно отличаются от соответствующих данных для спиртов и кислот. Высокие значения C' аминов формально указывают на заметно более плоскую ориен-

Соединение	Висмут		Ртуть	
	C' , мкФ/см ²	E_N , В	C' , мкФ/см ²	E_N , В
C_4H_9OH	4,8	0,27	4,8	0,24
C_4H_9COOH	4,3	0,24	4,6	0,24
$C_4H_9NH_2$	5,7	0,44	5,65	0,54

тацию их молекул по сравнению с молекулами спиртов и кислот в адсорбционном слое. Однако значения других параметров, в частности E_N и S , противоречат такому выводу. Высокие значения E_N требуют относительно вертикальной ориентации группы $C-NH_2$, вектор диполи которой находится почти под прямым

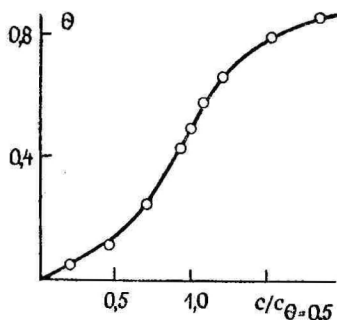


Рис. 4. Изотерма адсорбции триэтиламина: точки — экспериментальные данные; сплошная линия — расчет по уравнению изотермы Фрумкина при $a=1,50$.

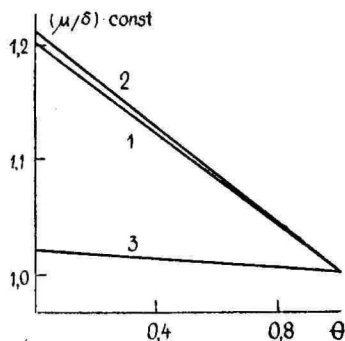


Рис. 5. Зависимость $(\mu/\delta) \cdot const$ от Θ : 1 — бутиламин; 2 — амиламин; 3 — триэтиламин.

углом относительно $C-N$ связи [18]. Сравнение максимальных теоретических и опытных значений E_N также показывает, что ориентация молекул алифатических аминов на поверхности висмута является относительно вертикальной. Поэтому можно считать, что определенную роль в высоких эффективных значениях C' у аминов может играть неполное вытеснение молекул воды с поверхности висмута вблизи $E_{q=0}$ при $\Theta \rightarrow 1$, т. е.

$$C' = C'_{H_2O} (1 - \Theta) + C'_{орг} \cdot \Theta, \quad (3)$$

где C'_{H_2O} — емкость электрода при $\Theta=0$ и $C'_{орг}$ — истинная пре-

дельная емкость электрода при истинном заполнении $\Theta = 1$, достигаемая при полном вытеснении молекул воды с поверхности электрода. Так как при изучении адсорбции ароматических аминов на висмуте было установлено, что $-\text{NH}_2$ -группа относительно слабо взаимодействует с поверхностью висмута [19] и молекулы аминов не способны вытеснить с поверхности висмута хемосорбированные молекулы воды, то такое предположение физически обосновано. Если считать, что на поверхности висмута сохраняются при экспериментально достигаемом предельном заполнении амином хемосорбированные молекулы воды и приравнивая, согласно работе [20], $\Theta_{\text{H}_2\text{O}} \approx 0,1$ и $C_{\text{H}_2\text{O}}^0 \approx 20 \text{ мкФ/см}^2$, то для БА получается $C'_{\text{орг}} = 4,1 \text{ мкФ/см}^2$. Этот результат весьма мало отличается от C' для $\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$, при адсорбции которой происходит, по-видимому, полное вытеснение хемосорбированных молекул воды [7]. Неполным вытеснением хемосорбированных молекул воды обусловлены также различия в значениях $-\Delta G_A^0$ аминов и аналогичных спиртов [16].

На рис. 5 представлена зависимость величины $(\mu/\delta) \cdot \text{const}$ от Θ (μ — средний дипольный момент адсорбированной молекулы в поверхностном слое; δ — средняя толщина этого слоя) для аминов, рассчитанная согласно работе [12]. Как следует из рис. 5, отношение $(\mu/\delta) \cdot \text{const}$ для аминов весьма незначительно уменьшается с ростом Θ , а в случае ТЭА является практически постоянным. Из этого результата следует, что толщина адсорбционного слоя δ и нормальная к поверхности составляющая дипольного момента μ меняются одинаково или остаются практически постоянными при повышении Θ . Однако учитывая вышесказанное, особенно хорошее совпадение опытных и рассчитанных по модели двух параллельных конденсаторов C, E -кривых, такая зависимость $(\mu/\delta) \cdot \text{const}$ от Θ подтверждает вывод о том, что ориентация молекул аминов в поверхностном слое практически не меняется при повышении Θ . Начальное значение $(\mu/\delta) \cdot \text{const}$ увеличивается при удлинении углеводородного радикала на одну $-\text{CH}_2$ -группу весьма незначительно (рис. 5) по сравнению с жирными кислотами, кетонами и сложными эфирами [9, 10]. Это можно объяснить более заметным изменением ориентации адсорбированных молекул амина на поверхности висмута с ростом длины углеводородной цепи при $\Theta \rightarrow 0$, что обусловлено менее сильным взаимодействием $-\text{NH}_2$ -группы с молекулами воды, чем карбоксильной или кетогруппы [7, 9]. Этот вывод подтверждается также значительной зависимостью E_N от длины углеводородной цепи амина как на ртути [3], так и на висмуте.

Следует подчеркнуть, что прямое сопоставление адсорбционных параметров первичных аминов с соответствующими величинами других соединений не всегда оправдано. В случае первич-

ных аминов следует учитывать влияние, обусловленное неполным вытеснением хемосорбированных молекул воды с поверхности висмута при $\Theta \rightarrow 1$, на некоторые параметры адсорбции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lorenz N., Möckel F., Müller W., *Z. phys. Chem. (N. F.)*, **25**, 145 (1960).
2. Фрумкин А. Н., Дамаскин Б. Б., Герович В. М., Каганович Р. И., *Докл. АН СССР*, **158**, 706 (1964).
3. Леркх Р., Дамаскин Б. Б., *Ж. физ. химии*, **38**, 1154 (1964); **39**, 211 (1965).
4. Zwierczikowska I., *Roczn. chem.*, **39**, 101 (1965).
5. Каганович Р. И., Герович В. М., *Электрохимия*, **2**, 977 (1966).
6. Пальм У., Паст В., Пуллеритс Р., *Уч. зап. Тартуского гос. ун-та*, вып. 219, 63 (1968).
7. Пальм У. В., Паст В. Э., Эрлих Ю. И., Эрлих Т. Э., *Электрохимия*, **9**, 1399 (1973).
8. Пуллеритс Р. Я., Пальм У. В., Паст В. Э., *Электрохимия*, **5**, 886 (1969).
9. Эрлих Ю. И., Пальм У. В., *Электрохимия*, **10**, 1866 (1974).
10. Эрлих Ю. И., Эрлих Т. Э., Пальм У. В., *Электрохимия*, **11**, 1009 (1975).
11. Эрлих Ю. И., Пярноя М. П., Эрлих Т. Э., Пальм У. В., Двойной слой и адсорбция на твердых электродах IV. Материалы Всесоюзного симпозиума. Тарту, 1975, с. 342.
12. Дамаскин Б. Б., *Электрохимия*, **6**, 1135 (1970).
13. Frumkin A., *Z. Phys.*, **35**, 792 (1926); *Труды Института им. Л. Я. Карлова*, вып. 5, 3 (1926).
14. Damaskin B., Frumkin A., Chizhov A., *J. Electroanalyt. Chem.*, **28**, 93 (1970).
15. Гусакова О. Ю., Дамаскин Б. Б., Федорович Н. В., *Электрохимия*, **9**, 1134 (1973).
16. Дамаскин Б. Б., Сурвила А. А., Рыбалка Л. Е., *Электрохимия*, **3**, 146, 927 (1967).
17. Hansen R. S., Kelsh D. J., Grantham D. H., *J. Phys. Chem.*, **67**, 2316 (1963).
18. Минкин В. И., Осипов О. А., Жданов Ю. А., Дипольные моменты в органической химии, Л., «Химия», 1968, с. 79.
19. Алумаа А. Р., Пальм У. В., *Электрохимия*, **9**, 396 (1973).
20. Дамаскин Б. Б., Пальм У. В., Сальве М. А., *Электрохимия*, **12**, 232 (1976).

Поступила 06/XII 1976 г.

ADSORPTION BEHAVIOR OF ALIPHATIC AMINES ON BISMUTH ELECTRODE

J. Ehrlich, T. Ehrlich, U. Palm

Summary

The adsorption of butylamine, amylamine and triethylamine on the bismuth electrode has been studied in 1 *N* solution of Na₂SO₄ by the differential capacity measurement method. The parameters characterizing the adsorption layer of organic molecules were calculated on the basis of the generalized model of the surface layer. It was established that the orientation of adsorbed triethylamine molecules was independent on the potential and the degree of surface coverage. Adsorption behavior of triethylamine corresponds to the Frumkin model of the adsorbed layer. The linear dependence of the attraction constant of aliphatic amines on the electrode potential was found. By comparison of the adsorption parameters of aliphatic compounds it was shown that the declinations in the case of amines were caused by incomplete replacement of chemisorbed water molecules by the adsorbed molecules of amines from the bismuth surface.

АДСОРБЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ВИСМУТ/ДИМЕТИЛФОРМАМИД

А. Алумаа, У. Пальм

Лаборатория электрохимии
Кафедра неорганической химии

Методом измерения дифференциальной емкости в широком интервале потенциалов исследована адсорбция некоторых разных по структуре молекул органических соединений на границе раздела висмут/диметилформамид. Установлено, что в общем случае адсорбция органических соединений крайне неравновесна из-за сильного адсорбционного взаимодействия молекул диметилформамида на висмуте. Определены основные параметры адсорбционного слоя, характеризующие поведение адсорбата на незаряженной поверхности висмута.

Адсорбционное поведение органических соединений на электродах тесно связано со спецификой строения межфазной границы. В предыдущих работах [1, 2] всесторонне изучалась адсорбция на висмутовом электроде органических соединений различного типа (алифатические спирты, жирные кислоты, кетоны, сложные эфиры, ароматические и гетероциклические соединения) из их водных растворов. Была установлена специфика адсорбционного поведения органических соединений на поверхности висмута в водных растворах. С точки зрения выяснения влияния природы растворителя на адсорбцию, существенный интерес представляет попытка распространить адсорбционные исследования также на неводные растворители, в частности, на диметилформамид (ДМФ), широко применяемый в электросинтезе. По литературным данным имеются лишь отдельные исследования по адсорбции органических соединений на твердых металлах с высоким перенапряжением водорода из неводных растворителей: В данной работе изучалась адсорбция некоторых различных по структуре молекул органических соединений (*n*-декан, циклогексан, пиридин, бензол, нафталин, антрацен, дифенил, 4-гидроксидифенил) из растворов перхлоратов в ДМФ на висмутовом электроде.

Адсорбция изучалась методом измерения зависимости дифференциальной емкости C каплевидного висмутового электрода от потенциала E с помощью импедансного моста Р-568 при частоте 210 Гц [3]. Измерения проводились при температуре 20°C в 0,1 N растворах NaClO_4 , NH_4ClO_4 и CsClO_4 , содержащих добавки изучаемых соединений в различных концентрациях. Все значения потенциалов измерены по отношению к водному насыщенному каломельному электроду (нас. к. э.), соединенному с исследуемым раствором через электролитный мостик с краном (0,1 N NaClO_4 в ДМФ/0,1 N KCl в воде). Используемый для приготовления растворов ДМФ очищался многократной перегонкой на ректификационной колонке в атмосфере аргона высокой степени чистоты при давлении 6—8 мм ртутного столба. Для предотвращения окисления висмута при относительно низких потенциалах в диметилформамидные растворы добавляли в небольших концентрациях HClO_4 ($\sim 0,0002$ г-экв/л). В результате этого область идеальной поляризуемости висмута расширялась от $-1,8$ до $-0,3$ В (нас. к. э.) [4] и адсорбционные исследования оказались возможными от низких положительных до высоких отрицательных зарядов. Бензол, n -декан, циклогексан и пиридин были дважды перегнаны на ректификационной колонке, а нафталин, антрацен, дифенил и 4-гидроксидифенил были дважды перекристаллизованы из толуола марки «ч. д. а.». Измерения в растворах антрацена проводились при искусственном освещении [5].

На рис. 1, 2 и 3 в качестве примера приведены основные типы C , E -кривых висмута, полученных в диметилформамидных растворах органических соединений. Подобные C , E -кривым висмута в растворах бензола (рис. 1) кривые емкости были получены также в растворах n -декана, циклогексана и пиридина. Основной особенностью C , E -кривых этой группы соединений является отсутствие адсорбционно-десорбционных максимумов выше кривой фона. Как следует из рис. 1, рост дополнительной емкости практически прекращается при потенциалах $-0,6 \div -0,7$ В. Полная десорбция адсорбата с отрицательно заряженной поверхности висмута выражается в этом случае сливанием C , E -кривых с кривой фона. Исключением в этом отношении являются высокие концентрации адсорбата (свыше 2 M), в случае которых емкостная кривая (рис. 1, кривая 4') в широкой области потенциалов протекает параллельно с кривой фона при несколько больших значениях емкости. Причиной возрастания емкости в области высоких отрицательных зарядов при отсутствии на поверхности электрода адсорбата следует считать уменьшение степени сольватации ионов молекулами ДМФ, в результате чего уменьшается эффективный радиус иона в двойном слое. В пользу этого предположения говорит тот факт, что эффект повышения емкости в случае бензола и пиридина, а также нафталина, дифенила и 4-гидроксидифенила, зависит от при-

роды катиона фона. Например, при 5 М добавки бензола C, E -кривая в 0,1 N растворе NaClO_4 поднимается на 0,6, в 0,1 N растворе CsClO_4 на 1,1, а в 0,1 N растворе NH_4ClO_4 на 1,6 мкФ/см^2 . По-видимому, зависимость этого эффекта от природы катиона фона обусловлена различной сольватацией катионов молекулами ДМФ, уменьшающейся при переходе от Na^+ к Cs^+ и NH_4^+ [6]. Учет изменения эффективного радиуса иона в двойном слое при расчетах адсорбционных параметров проводится соответствующим смещением C, E -кривой так, что при

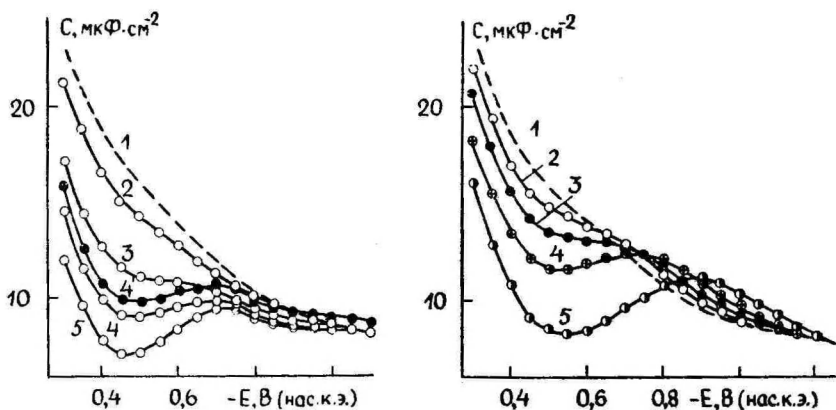


Рис. 1. Кривые дифференциальной емкости висмута для 0,1 N растворов NaClO_4 в диметилформамиде с различными добавками бензола: 1 — 0; 2 — 1; 3 — 3; 4, 4' — 5; 5 — 7 М.

Рис. 2. Кривые дифференциальной емкости висмута для 0,1 N растворов NaClO_4 в ДМФ с различными добавками дифенила: 1 — 0; 2 — 0,2; 3 — 0,4; 4 — 0,8; 5 — 2,3 М.

высоких отрицательных зарядах она совпала бы с кривой фона. В случае C, E -кривых на рис. 1 и 2 такая поправка уже учтена.

В отличие от C, E -кривых в диметилформамидных растворах бензола, кривые емкости для растворов с добавками нафталина, дифенила и 4-гидроксидифенила имеют невысокие адсорбционно-десорбционные максимумы выше кривой фона. Однако по высоте они все же значительно уступают максимумам на C, E -кривых ртути [7]. Так, при одинаковой депрессии емкости вблизи нулевого заряда высота максимума на C, E -кривой ртути в 2,75 М растворе дифенила составляет 7,0 мкФ/см^2 , а на C, E -кривой висмута лишь 1,9 мкФ/см^2 . При этом максимум на C, E -кривой висмута смещен на 0,18 В ближе к точке нулевого заряда, чем на ртути [7]. Как следует из рис. 3, C, E -кривым в растворах антрацена характерна весьма незначительная депрессия емкости

вблизи потенциала нулевого заряда ($-0,38 \text{ В}$) и относительно низкая дополнительная емкость над кривой фона.

Интегрирование [8] полученных в данной работе C, E -кривых в диметилформаидных растворах органических соединений показало, что адсорбция этих соединений на висмуте в общем весьма необратима. Как уже следует из формы C, E -кривых, адсорбционно-десорбционные максимумы (бензол) либо отсутствуют вообще, либо они значительно ниже, чем на C, E -кривых ртути (дифенил) и поэтому дополнительная емкость при инте-

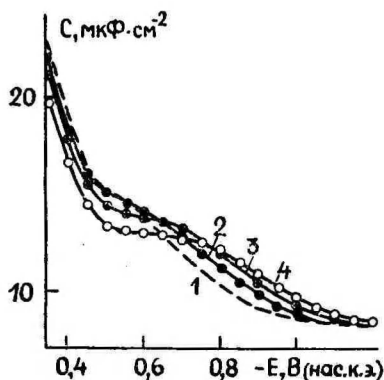


Рис. 3. Кривые дифференциальной емкости висмута для $0,1 \text{ N}$ растворов NH_4ClO_4 в ДМФ с различными добавками антрацена: 1 — 0; 2 — 0,01; 3 — 0,03; 4 — 0,08 М.

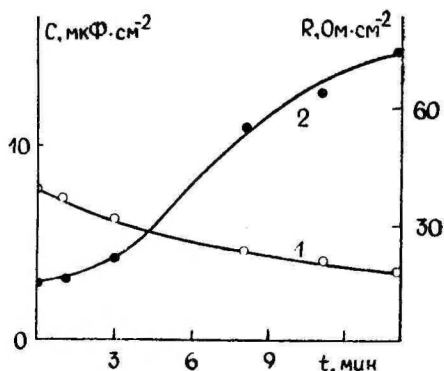


Рис. 4. Изменение емкости (1) и сопротивления (2) во времени и $0,1 \text{ N}$ растворе NaClO_4 при $E = -1,7 \text{ В}$.

грировании не компенсирует депрессии емкости вблизи потенциала нулевого заряда. Неравновесность C, E -кривых выражена слабее всего в растворах антрацена, а наиболее сильно — в растворах соединений типа бензола. Причиной неравновесности адсорбционного процесса следует, по-видимому, считать хемосорбцию диметилформаида на висмуте при повышенной катодной поляризации. Как известно [9], висмут является типичным металлом, который при катодной поляризации может образовывать с углеродом ковалентную связь, приводящую к возникновению металлоорганических соединений. Висмуторганические соединения получены при катодном электролизе растворов карбонильных, ненасыщенных и галоидсодержащих соединений [10]. Длительная катодная поляризация висмута в среде диметилформаида при $-E = 1,4-1,8 \text{ В}$ не приводит к образованию висмуторганических соединений в объеме раствора, однако, она существ-

венно изменяет параметры двойного электрического слоя. В ходе поляризации в $0,1 N$ растворе NaClO_4 дифференциальная емкость висмута постепенно падает, а сопротивление повышается в несколько раз (рис. 4). Следует отметить, что эти эффекты заметно зависят от ряда факторов (катионный состав электролита, следы кислорода, перемешивание раствора и др.). После такой катодной обработки кривая емкости висмута становится в области высоких отрицательных зарядов $-q$ более пологой и она не чувствительна к добавкам адсорбата в растворе (рис. 5,

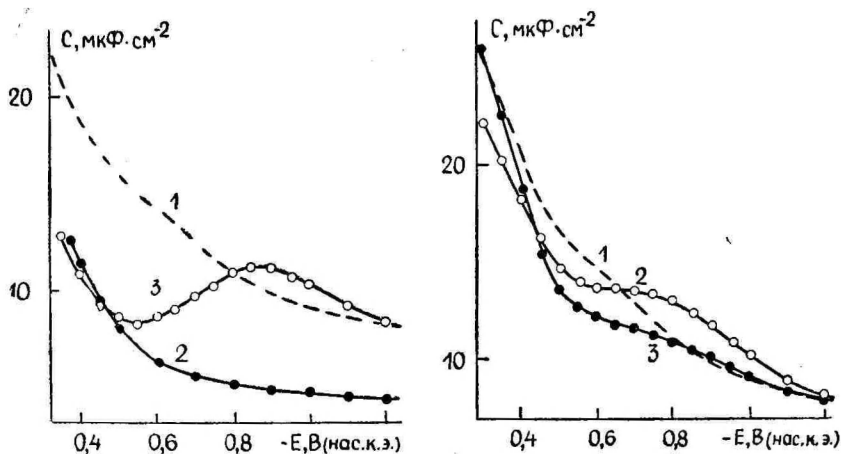


Рис. 5. C, E -кривые висмута в $0,1 N \text{NaClO}_4$ (1) и $0,1 N \text{NaClO}_4 + 2,3 M$ дифенил (2, 3). 2 — после длительной поляризации при $E = -1,7 \text{ В}$; 3 — после поляризации при $E = -0,5 \text{ В}$.

Рис. 6. C, E -кривые висмута в $0,1 N$ растворах NaClO_4 (1) с добавками $0,08 M$ антрацена (2) и $0,27 M$ *n*-декана (3).

кривая 2). Однако возникающее в ходе катодной обработки при $-E = 1,4 - 1,8 \text{ В}$ состояние поверхности неустойчиво при более низких отрицательных потенциалах. Кратковременная поляризация электрода (1—2 мин) при $-E = 0,4 - 0,7 \text{ В}$ полностью восстановит исходные значения емкости и сопротивления, а также форму C, E -кривой (рис. 5). Причиной вышеописанных явлений следует считать упрочнение связи между хемосорбированной молекулой ДМФ и висмутом при высоких отрицательных зарядах и образование поверхностного соединения, неустойчивого при более низких отрицательных потенциалах. В пользу образования поверхностного соединения говорит то, что падение емкости во времени при катодной поляризации зависит от природы катиона в двойном слое. Так, снижение емкости в $0,1 N$ растворах CsClO_4

незначительно по сравнению с NaClO_4 , а в 0,1 *N* растворах NH_4ClO_4 оно вообще отсутствует.

Как известно, Cs^+ и NH_4^+ относительно сильно адсорбируются на отрицательно заряженной поверхности висмута, причем для NH_4^+ -ионов характерно очень сильное отталкивание в плотной части двойного слоя [11]. Своеобразное поведение специфически адсорбированных NH_4^+ -ионов в плотной части двойного слоя связано, по-видимому, с низким значением эффективного радиуса, способствующим проникновению NH_4^+ -ионов в плотный слой и разрушению структуры слоя ориентированных диполей ДМФ.

Образование в определенных условиях на висмуте поверхностного соединения говорит о большом химическом сродстве молекул ДМФ к висмуту при высоких $-q$ и непосредственно указывает на хемосорбцию молекул ДМФ на висмуте, что и является причиной сильной неравновесности *C, E*-кривых в диметилформамидных растворах органических соединений. В пользу хемосорбции молекул ДМФ при $q \ll 0$ говорит также почти в два раза меньшая специфическая адсорбция катионов на висмуте, чем на ртути [11], в то время как в случае анионов это различие является весьма небольшим [12]. Уменьшение неравновесности *C, E*-кривых при переходе от бензола к дифенилу и, особенно, к антрацену объясняется разрушением структурных образований хемосорбированных молекул ДМФ при увеличении размеров адсорбирующейся органической молекулы.

В случае адсорбции дифенила и антрацена дополнительная емкость весьма незначительно зависит от частоты переменного тока. При повышении частоты от 80 Гц до 8000 Гц уменьшение емкости составляет лишь $\sim 2\%$ от измеренной при 80 Гц емкости.

Несмотря на узость достигаемого для измерений интервала потенциалов, на незаряженной поверхности висмута и при низких положительных зарядах *C, E*-кривые явно свидетельствуют об особенностях адсорбционного поведения ароматических соединений на электродах. Если *C, E*-кривая в растворе *n*-декана (рис. 6) при $q > 0$ пересекает кривую фона, то кривые емкости в растворах ароматических соединений протекают практически параллельно с ней. Наиболее отчетливо это явление выражено в растворах антрацена. Такой ход *C, E*-кривой говорит об отсутствии заметной десорбции молекул адсорбата под действием электрического поля из-за взаимодействия π -электронов бензольного кольца с положительными зарядами на поверхности висмута. В отличие от водной среды [2], π -электронное взаимодействие, по-видимому, наблюдается и в случае бензола.

Адсорбционное поведение ароматических соединений на висмуте при $q \geq 0$ заметно отличается от их поведения на ртути [7],

где наблюдаются две области адсорбции, разделенные пиком переориентации при $q \sim 0$.

Для количественной характеристики поверхностной активности органических соединений на границе раздела висмут/ДМФ кривые емкости висмута в растворах антрацена были подвергнуты двукратному интегрированию [8]. Сравнение снижения двумерного давления $\Delta\sigma$ на границах ДМФ с висмутом и ртутью [5] показывает, что на висмуте антрацен значительно менее активен, чем на ртути. При $c=0,026$ М $\Delta\sigma$ на ртути составляет 4,3 дин/см, в то время как на висмуте $\Delta\sigma$ лишь 2,3 дин/см. Уменьшение поверхностной активности при переходе от ртути к висмуту является хорошим подтверждением значительно более сильной адсорбции молекул ДМФ на висмуте, чем на ртути.

Результаты расчета адсорбционных параметров бензола, нафталина и антрацена приведены в таблице. Расчет параметров для циклогексана и *n*-декана оказался невозможным вследствие их относительно низкой адсорбируемости на висмуте. В таблицу включены также значения адсорбционных параметров бензола и нафталина, относящихся к водной среде [1, 2].

Значения приведенных в таблице параметров, характеризующих адсорбционное поведение соединений при $q \approx 0$, были рассчитаны по общепринятым методам [13].

Т а б л и ц а

Соединение	C' , мкФ/см ²	E_N , В	a	$c_{\theta=0,5}$, моль/л
Бензол из ДМФ	4,2	0,05	0,5	4,05
Бензол из воды	2,8	0,08	1,6	0,011
Нафталин из ДМФ	7,6	-0,02	0,5	1,28
Нафталин из воды	4,3	-0,03	0,8	$9,3 \cdot 10^{-5}$
Антрацен из ДМФ	15,2	-0,04	0,5	$6,1 \cdot 10^{-2}$

* Значения емкости в водном и диметилформамидном растворах фона при $q \sim 0$ практически равны.

Из таблицы следует, что предельная емкость C' бензола и нафталина значительно возрастает при переходе от водной среды к ДМФ*. Этот факт свидетельствует о более плоской ориентации адсорбированных молекул и о более разреженной упаковке молекул бензола и нафталина в адсорбционном слое в среде ДМФ. В пользу этого вывода говорит также уменьшение аттракции между адсорбированными молекулами при переходе от воды к ДМФ. Следует отметить, что молекулы бензола на границе висмут/водный раствор ориентированы вертикально и между ними имеет место сильное притягательное взаимодействие

(π -электронное взаимодействие с поверхностью практически отсутствует) [2]. Молекулы нафталина в этих же условиях ориентированы наклонно и проявляют π -электронное взаимодействие с висмутом [1]. Изменение ориентации молекул бензола и нафталина в более наклонную при переходе от границы раздела висмут/вода к границе раздела висмут/ДМФ должно привести к усилению π -электронного взаимодействия молекул адсорбата с висмутом. Мерой π -электронного взаимодействия может служить предельный адсорбционный скачок адсорбата E_N , причем необходимо учитывать адсорбционный скачок вытесненных диполей растворителя. Адсорбционный скачок молекул воды на висмуте составляет примерно $-0,08 \text{ В}$ [2], а у ДМФ превышает $-0,11 \text{ В}$ [4]. Таким образом, в случае адсорбции бензола из ДМФ значение E_N , в отличие от водной среды, указывает на наличие π -электронного взаимодействия с висмутом. Сравнение значений E_N нафталина свидетельствует об усилении π -электронного взаимодействия с поверхностью при переходе от водной среды к ДМФ. Уменьшение депрессии емкости при переходе от бензола к нафталину и антрацену характеризует изменение ориентации адсорбированных молекул в более плоскую. Однако, в отличие от водной среды, изменение ориентации адсорбированных молекул и уменьшение π -электронного взаимодействия слабо сказывается на значениях α .

ЛИТЕРАТУРА

1. Алумаа А. Р., Пальм У. В., Электрохимия, 10, 1871 (1974).
2. Пальм У. В., Паст В. Э., Успехи химии, 44, 2035 (1975).
3. Пальм У., Паст В., Пуллеритс Р., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 219, 63 (1969).
4. Петъярв Э. К., Пальм У. В., Электрохимия, 9, 1836 (1973).
5. Безуглый В. Д., Коршиков Л. А., Электрохимия, 4, 318 (1968).
6. Paul R. C., Singla J. P., Nagula S. P., Indian J. Chem., 8, 63 (1970).
7. Каганович Р. И., Дамаскин Б. Б., Каишева М. К., Электрохимия, 6, 1359 (1970).
8. Дамаскин Б. Б., Дяткина С. Л., Электрохимия, 7, 260 (1971).
9. Томилов А. П., Браго И. Н., Прогресс электрохимии органических соединений, М., «Наука», 1969, с. 208.
10. Черных И. Н., Томилов А. П., Электрохимия, 10, 1424 (1974).
11. Петъярв Э. К., Пальм У. В., Электрохимия, 9, 313 (1975).
12. Петъярв Э. К., Пальм У. В., Электрохимия, 12, 621 (1976).
13. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Батраков В. В., Адсорбция органических соединений на электродах, М., «Наука», 1968, гл. III.

Поступила 15/XI 1976 г.

ADSORPTION OF ORGANIC COMPOUNDS AT THE BISMUTH-DIMETHYLFORMAMIDE INTERFACE

A. Aluma, U. Palm

Summary

By measurement of differential capacity the adsorption of organic compounds with various molecular structures (*n*-decane, cyclohexane, pyridine, benzene, naphthalene, anthracene, diphenyl, 4-hydroxydiphenyl) has been studied on the bismuth drop electrode from the dimethylformamide solutions of perchlorates in a wide range of potentials. It was found that the adsorption of the compounds studied had a nonequilibrium character at the bismuth-dimethylformamide interface and the adsorption maxima on the capacity curves were either absent or very weakly pronounced. The nonequilibrium adsorption of these compounds is due to chemisorption of dimethylformamide on bismuth at higher negative polarizations. The main adsorption characteristics of the compounds studied have been calculated for the uncharged bismuth surface.

ИЗУЧЕНИЕ АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ НИТРИТА НА ЗОЛОТЕ

Ю. Эрлих, Т. Эрлих, У. Пальм

Лаборатория электрохимии
Кафедра неорганической химии

Потенциостатическим снятием поляризационных кривых изучена реакция анодного окисления аниона NO_2^- на вращающемся дисковом электроде из золота и позолоченной платины. Выяснено, что лимитирующей скоростью процесса является стадия диффузии реагирующих частиц к электроду. Показано, что состояние поверхности золотого электрода существенно влияет на скорость процесса электроокисления NO_2^- . Обсуждены возможные механизмы процесса. Показаны возможности применения полученных данных для создания датчика определения концентрации двуокиси азота в газовой среде.

Электрохимическое окисление и восстановление аниона NO_2^- в водной среде относительно мало изучены. Основные данные в литературе об электрохимическом поведении аниона NO_2^- в водных растворах приведены для платинового, золотого и ртутного электродов [1—10]. В последнее время стал актуальным вопрос создания различных приборов для автоматического контроля и определения концентрации разных веществ в газовой среде, в том числе и двуокиси азота. К перспективным методам определения концентрации различных компонентов относится электрохимический способ [11]. Поскольку в водной среде в результате химического взаимодействия NO_2 с молекулами воды происходит диспропорционирование двуокиси азота с образованием ионов NO_3^- и NO_2^- [12], то с точки зрения работы анализатора двуокиси азота важно исследовать электрохимическое поведение аниона NO_2^- на различных электродах, так как только этот анион подвергается анодному окислению.

Нами был изучен процесс анодного окисления аниона NO_2^-

в водной среде методом снятия поляризационных кривых зависимости плотности тока i от потенциала E при помощи потенциостата П-5827 М на позолоченном платиновом и гладком золотом электродах. Измерения проводились на вращающемся дисковом электроде со скоростью вращения m от 340 до 4860 об/мин. Скорость развертки потенциала v в потенциодинамических измерениях была 10—80 мВ/сек. Поляризационные кривые на вращающемся дисковом электроде были сняты также в условиях, близких к стационарным. В этом случае потенциал дискового электрода изменялся скачкообразно на 20—50 мВ и отсчет величины тока проводился через 30—40 минут после установления потенциала электрода. В качестве электролита фона использовались растворы NaNO_3 , Na_2SO_4 и NaClO_4 , для варьирования рН применялись различные буферные смеси.

Золото относительно устойчиво к высоким анодным потенциалам [13], что облегчает его использование для анодного окисления аниона NO_2^- , также как и двуокиси азота в водной среде. Однако при исследовании анодных процессов следует учесть адсорбцию кислорода на золоте, что может оказать существенное влияние на кинетику анодной реакции, в частности, на скорость окисления. В связи с этим необходимым является изучение поверхностного состояния золотого электрода в зависимости от потенциала электрода E .

На рис. 1 приведены потенциодинамические i, E -кривые в фоновом растворе 1 N Na_2SO_4 и в растворе фона с добавкой NaNO_2 . Появление в растворе фона на анодной ветви i, E -кривых небольшого тока положительнее 0,35 В (все потенциалы приведены относительно к нормальному водородному электроду — н.в.э.) связано в основном с заряджением двойного электрического слоя (кривая 1). По-видимому, при этих потенциалах на электроде нет адсорбированного кислорода. Увеличение положительного потенциала электрода выше 0,70—0,75 В приводит к росту анодного тока, обусловленного, по-видимому, образованием адсорбированного кислорода. Более заметное увеличение анодного тока, в некоторых случаях даже появление максимума при $E \geq 1,05$ —1,15 В указывает на образование окисной пленки [14]. Дальнейший рост потенциала приводит к выделению кислорода.

Заметному максимуму тока на катодной ветви потенциодинамической i, E -кривой при $E = 0,45$ —0,55 В (рис. 1) соответствует восстановление окисной пленки, которая возникла на поверхности золотого электрода при снятии анодной ветви потенциодинамической кривой. Заметный гистерезис между анодной и катодной кривыми и более отрицательный потенциал восстановления окисной пленки по сравнению с потенциалом образования обусловлены необратимостью этого процесса. Расположение пика восстановления окислов на катодной потенциодинамической кри-

вой зависит от состава и pH раствора. Если в 1 N растворах NaNO_3 и Na_2SO_4 максимум тока находится при потенциалах 0,48—0,54 В, то в буферированных растворах NaNO_3 катодный пик смещен в сторону более положительных потенциалов (рис. 2). Например, в растворе NaNO_3 в фосфатно-боратной буферной смеси с $\text{pH}=6,7$ максимум восстановления окисной пленки находится при потенциале $0,75 \pm 0,02$ В, а в универсальной буферной смеси Бриттона с $\text{pH} \approx 3,8$ при $0,92 \pm 0,02$ В. Уменьшение pH раствора на единицу приводит к смещению потенциала

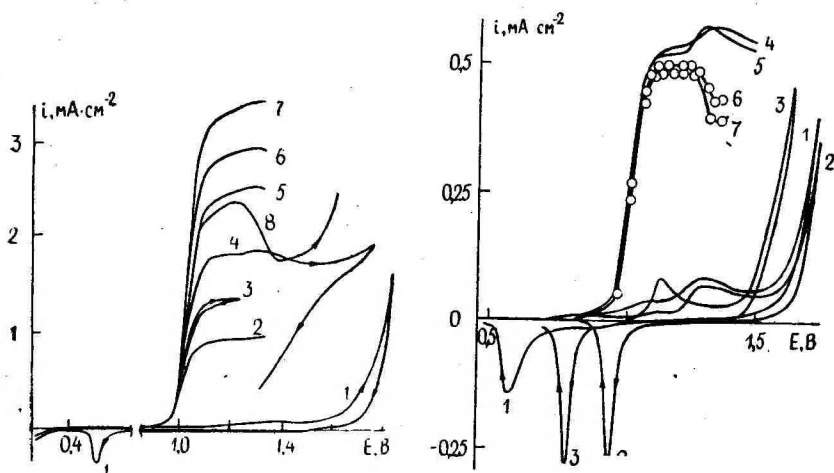


Рис. 1. Потенциодинамические i, E -кривые вращающегося позолоченного дискового электрода при $v=10$ мВ/сек в 1 N Na_2SO_4 (1) и в 1 N Na_2SO_4 с добавкой $1,1 \cdot 10^{-3}$ N NaNO_2 при различных значениях t : 1, 2 — 340; 3 — 725; 4 — 1410; 5 — 2725; 6 — 3650; 7 — 4860 об/мин; 8 — гладкий золотой электрод, $t=2725$ об/мин.

Рис. 2. i, E -кривые вращающегося золотого электрода при $v=10$ мВ/сек и $t=340$ об/мин в 1 N NaNO_3 (1); в 1 N NaNO_3 на фоне буферного раствора Бриттона: 2 — $\text{pH}=3,8$; 3 — $\text{pH}=6,7$; в 1 N NaNO_3 с добавкой $5,5 \cdot 10^{-4}$ N NaNO_2 (4, 6); в 1 N NaNO_3 с добавкой $5,5 \cdot 10^{-4}$ N NaNO_2 на фоне буферного раствора Бриттона: 5, 7 — $\text{pH}=3,8$. Кривые 1—5 сняты в потенциодинамических; 6, 7 — в стационарных условиях.

пика в сторону более положительных потенциалов на 60 мВ. При этом значение потенциала максимума при постоянном значении pH не зависит от состава применяемых нами буферных смесей.

Как видно из рис. 1, на анодной ветви потенциодинамической кривой золотого электрода в присутствии добавки NaNO_2 образуется волна окисления аниона NO_2^- , величина предельного тока которой зависит как от скорости вращения дискового электрода, так и от концентрации NaNO_2 в растворе. Потенциал полуволны

$E_{1/2}$ окисления NO_2^- на позолоченном электроде в растворах Na_2SO_4 и NaNO_3 составляет 0,98 В, а на гладком золоте 1,04 В. В отличие от Pt-электрода [6], на позолоченном электроде $E_{1/2}$ не зависит от концентрации NO_2^- . При $E \approx 1,1$ В образуется плато предельного анодного тока (рис. 1). Дальнейшее увеличение положительного потенциала электрода приводит к уменьшению поляризационного тока, а затем ток резко увеличивается, что обусловлено началом выделения кислорода. Аналогично фоновому раствору, гистерезис между анодной и катодной ветвями потенциодинамической кривой наблюдается и в присутствии добавок NO_2^- . Петля наблюдаемого гистерезиса тем больше, чем положительнее потенциал обращения направления развертки. Если потенциал обращения отрицательнее 1,25 В, гистерезис, например, на позолоченном электроде практически отсутствует. Следует отметить, что присутствие растворенного кислорода и водорода не влияет на реакцию электроокисления NO_2^- на золотом электроде. Сопоставление кривых 1 и 2—7 на рис. 1 показывает, что уменьшение предельного тока электроокисления NO_2^- начинается при потенциалах образования окисной пленки в растворе фона. Следовательно, протекание процесса электроокисления NO_2^- зависит от состояния поверхности золотого электрода. На глубоко окисленной поверхности золота электроокисление нитрита заметно заторможено. Если на позолоченном электроде торможение относительно невелико, то на гладком золоте плато предельного тока намного уже и ток окисления NO_2^- в области торможения существенно ниже по сравнению с позолоченным электродом (рис. 1). С другой стороны, на i, E -кривых вращающегося электрода, снятых путем скачкообразного изменения потенциала в условиях, близких к стационарным, уменьшение тока окисления NO_2^- на позолоченном электроде начинается также при более отрицательных потенциалах, чем в случае потенциодинамических поляризационных кривых (рис. 2). Причиной этого явления следует считать упрочнение окисной пленки на поверхности золота во времени. Полученные результаты показывают, что поверхность позолоченного электрода электрохимически значительно активнее, чем гладкая поверхность и состояние поверхности существенно влияет на механизм соответствующих электрохимических процессов [15—17]. Для получения воспроизводимых результатов при изучении реакции электроокисления NO_2^- следует учитывать влияние состояния поверхности электрода и стандартизировать условия проведения опытов.

Согласно рис. 3, ток электроокисления на вращающемся электроде в области потенциалов предельного тока линейно

зависит от концентрации NO_2^- в широком интервале концентраций как в потенциодинамических, так и стационарных условиях при фиксированном потенциале. Однако в более кислых растворах ($\text{pH} < 2$) в стационарных условиях наблюдается уменьшение тока. Это связано с медленным разложением NO_2^- в кислых растворах, что приводит к постепенному уменьшению эффективной концентрации NO_2^- во времени [12]. В опытах, про-

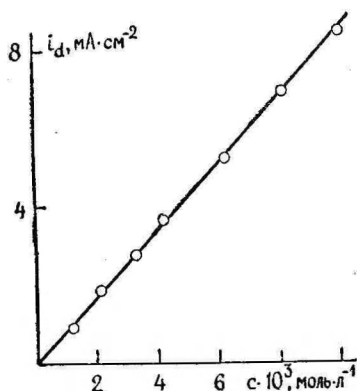


Рис. 3. Зависимость плотности предельного диффузионного тока вращающегося позолоченного дискового электрода от концентрации NaNO_2 в стационарных условиях при $E=1,17 \text{ В}$ (н. в. э.), $t=340 \text{ об/мин}$ в 1 N растворе Na_2SO_4 .

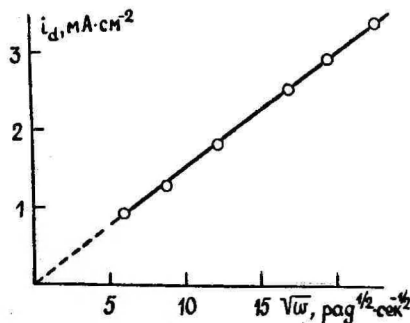


Рис. 4. Зависимость плотности предельного диффузионного тока вращающегося позолоченного дискового электрода от $\omega^{1/2}$ при $v=10 \text{ мВ/сек}$ в 1 N растворе Na_2SO_4 с добавкой $1,1 \cdot 10^{-3} \text{ N}$ NaNO_2 .

веденных в потенциодинамических условиях, ввиду коротких промежутков времени этот фактор влияния не оказывает.

Как видно из рис. 4, величина плотности предельного тока на позолоченном электроде пропорциональна корню квадратному от угловой скорости вращения электрода, что хорошо согласуется с уравнением вращающегося дискового электрода

$$i_d = 0,62nFD^{2/3}v^{-1/6}\omega^{1/2}c_0, \quad (1)$$

где i_d — плотность предельного диффузионного тока; n — количество электронов; F — число Фарадея; D — коэффициент диффузии NO_2^- ; v — кинематическая вязкость раствора; ω — угловая скорость вращения электрода; c_0 — концентрация NO_2^- в объеме раствора. Линейная зависимость плотности предельного анодного тока от $\omega^{1/2}$ и c_0 показывает, что на золотом электроде в области максимальных токов скорость процесса анодного окис-

ления NO_2^- лимитируется диффузией ионов NO_2^- из объема раствора к поверхности электрода. На замедленность стадии диффузии указывает также независимость предельного тока от истинной поверхности электрода, так как на позолоченном и гладком электродах с одинаковой видимой площадью потенциодинамические кривые отличаются незначительно. Однако линейность зависимости i_d от $\omega^{1/2}$ не всегда служит достаточно точным критерием замедленной диффузии процесса. Поэтому нами были

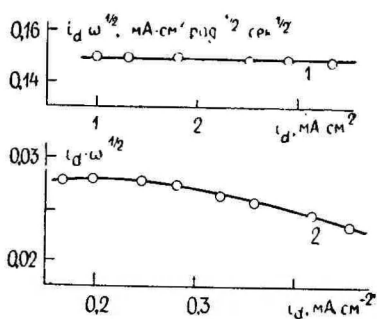
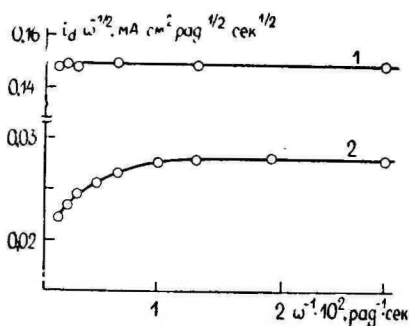


Рис. 5. Зависимость $i_d \cdot \omega^{-1/2}$ от ω^{-1} при $v=10$ мВ/сек: 1 — позолоченный электрод в растворе фона (1 N Na_2SO_4) с добавкой $1,1 \cdot 10^{-3}$ N NaNO_2 ; 2 — гладкий золотой электрод в растворе фона с добавкой $2,4 \cdot 10^{-4}$ N NaNO_2 .

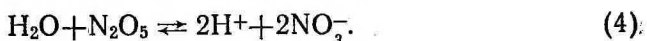
Рис. 6. Зависимость $i_d \cdot \omega^{-1/2}$ от i_d при $v=10$ мВ/сек: 1 — позолоченный электрод в растворе фона (1 N Na_2SO_4) с добавкой $1,1 \cdot 10^{-3}$ N NaNO_2 ; 2 — гладкий золотой электрод в растворе фона с добавкой $2,4 \cdot 10^{-4}$ N NaNO_2 .

составлены также зависимости $i_d \cdot \omega^{-1/2}$ от ω^{-1} и $i_d \cdot \omega^{-1/2}$ от i_d [18] (рис. 5 и 6). Независимость отношения $i_d \cdot \omega^{-1/2}$ от ω^{-1} и i_d в изученной области скоростей вращения указывает на диффузионный характер электроокисления NO_2^- на позолоченном электроде.

Однако для гладкого золота в 1 N растворах Na_2SO_4 эти зависимости при больших значениях ω отклоняются от прямой линии. Следовательно, при низких скоростях вращения электрода выполняются условия диффузионного контроля, т. е. замедленной является стадия диффузии реагирующих частиц к электроду. При более высоких скоростях вращения диффузия к электроду настолько ускоряется, что становится сравнимой со скоростью электрохимической стадии, т. е. скорости обеих стадий на гладком электроде становятся сравнимыми и реакция протекает по смешанной кинетике. Различное поведение позолоченного и гладкого золотого электродов в зависимости от скорости вращения еще раз подчеркивает значение состояния поверхности электрода при электроокислении нитрита и свидетельствует о

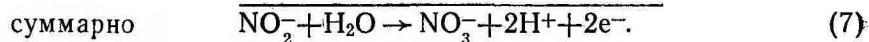
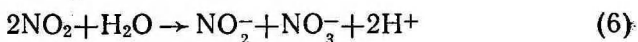
более высокой электрохимической активности позолоченного электрода.

Предложенные в литературе различные механизмы электроокисления аниона NO_2^- в основном относятся к Pt-электроду [1, 2, 4, 6]. В работе [4] обсуждена возможность протекания процесса на платине по следующей схеме:



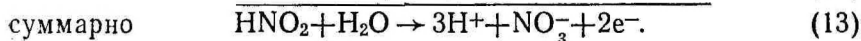
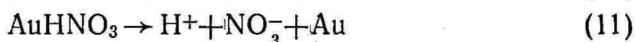
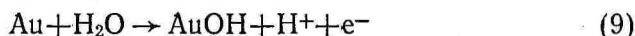
По полученным нами данным этот механизм в случае золотого электрода маловероятен. По уравнению (1) нами было рассчитано число электронов, участвующих в реакции (коэффициент диффузии NO_2^- принимался равным $1,92 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$ [2]). В 1 N растворе Na_2SO_4 в области максимальных токов число электронов n , участвующих в реакции окисления NO_2^- , составляет 1,55—1,60, в 1 N растворе NaNO_3 1,9 и в растворе $\text{NaClO}_4 + \text{NaNO}_3$ в универсальной буферной смеси 1,8—1,9. Следовательно, суммарная реакция электроокисления нитрита является двухэлектронным, а не четырехэлектронным процессом, как вытекает из приведенных выше механизмов. Полученные нами несколько уменьшенные значения n , по-видимому, связаны с влиянием поверхностных окислов золота, ингибирующих реакцию окисления [19].

Более вероятным для золотого электрода следует считать предложенный Феттером [1] и Танака и Като [2] для Pt-электрода механизм, согласно которому реакция окисления нитрита протекает через образование промежуточного продукта N_2O_4 . Предложенный в работе [6] механизм окисления NO_2^- мало отличается от механизма Феттера [1]



По этой схеме реакция протекает по двухстадийному и двухэлектронному механизму. Первая стадия — разряд аниона NO_2^- является обратимой и следовательно, быстрой. Реакция (6) протекает в растворе, является относительно медленной и может быть лимитирующей, если скорость диффузии на электрод превышает скорость самой реакции, т. е. в кинетической области протекания процесса. Однако исходя из такого механизма труд-

но объяснить уменьшение скорости реакции электроокисления NO_2^- при увеличении положительных потенциалов электрода (рис. 1 и 2). Такой эффект при протекании процесса по данному механизму может быть вызван более глубоким окислением золотого электрода в этой области потенциалов, что может привести к существенному уменьшению активности отдельных участков электрода. С другой стороны возможно, что аналогично предложенному для Pt-электрода механизму [4], реакция окисления нитрита на золоте протекает с участием поверхностных окислов.



Медленной стадией в данном случае является реакция (10). Уменьшение скорости электроокисления NO_2^- при $E > 1,25 \text{ В}$, по-видимому, связано также с более глубоким окислением поверхности электрода, в результате чего вместо AuOH образуются частицы AuO. Таким образом, существенно меняются условия протекания реакции, лимитирующей может оказаться иная стадия и в результате самой медленной не является диффузия, что приводит к уменьшению скорости. Для точного выяснения вопроса о том, протекает ли реакция окисления нитрита на золоте по механизму (5—7) или (8—13), требуются дальнейшие детальные исследования.

На основе полученных данных нами был собран образец датчика, работающий в амперометрическом режиме, для определения концентрации двуокиси азота в воздухе. Предварительно было установлено, что характер процесса электроокисления NO_2^- не зависит от того, что применено в качестве электрохимически активного вещества — двуокись азота или нитрит натрия. Основным элементом датчика является индикаторный электрод, покрытый полупроницаемой мембраной и погруженный в раствор электролита. Для поддержания необходимого потенциала индикаторного электрода в области максимальных токов окисления NO_2^- можно использовать специальный вспомогательный электрод или потенциостат. В качестве полупроницаемой мембраны могут служить различные тонкие полимерные пленки, устойчивые к химическому воздействию двуокиси азота и имеющие достаточно высокий коэффициент пропускания двуокиси азота. Полимерная мембрана, полупроницаемая по отношению

к двуокиси азота и непроницаемая для раствора, создает диффузионный слой при переходе молекул двуокиси азота из внешней среды к индикаторному электроду. Тем самым скорость реакции окисления на индикаторном электроде лимитируется диффузией молекул газа через тонкую полимерную пленку, а вырабатываемый в датчике предельный диффузионный ток пропорционален концентрации двуокиси азота в окружающей среде. Из результатов измерений вытекает, что ток датчика зависит, кроме концентрации NO_2 в окружающей среде, еще от толщины и материала полупроницаемой мембраны, а также от конструкции датчика.

ЛИТЕРАТУРА

1. Vetter K. J., *Z. phys. Chem.*, **194**, 199 (1950).
2. Tanaka N., Kato K., *Bull. Chem. Soc. Japan.*, **29**, 837 (1956).
3. Ляликов Ю. С., Мухамедназарова О. М., *Изв. АН Туркм. ССР. Сер. физ.-техн., хим. и геол. н.*, № 5, 45 (1963).
4. Julien E., Comtat M., *Rev. Chim. Miner.*, **6**, 885 (1969).
5. Ehman D. L., Sawyer D. T., *J. Electroanal. Chem.*, **16**, 541 (1968).
6. Guidelli R., Pergola F., Raspi G., *Anal. Chem.*, **44**, 745 (1972).
7. Heckner H. N., Schmid G., *Electrochim. Acta*, **16**, 131 (1971).
8. Wargon J. A., Arvia A. J., *Electrochim. Acta*, **16**, 1619 (1971).
9. Salzberg H. V., *J. Electrochem. Soc.*, **121**, 1451 (1974).
10. Castellano C. S., Calandra A. J., Arvia A. J., *Electrochim. Acta*, **19**, 701 (1974).
11. Лопатин Б. А., Теоретические основы электрохимических методов анализа, М., «Высшая школа», 1975, с. 4.
12. Latimer W. M., *The Oxidation States of the Elements and their Potentials in Aqueous Solution*, New York, 1953, p. 32.
13. Hamelin A., Bellier J. P., *J. Electroanal. Chem.*, **41**, 179 (1973).
14. Böld W., Breiter M., *Electrochim. Acta*, **5**, 145, 169 (1961).
15. Фрумкин А. Н., Айказян Э. А., *Докл. АН СССР*, **100**, 315 (1955).
16. Розенталь К. И., Веселовский В. И., *Ж. физ. химии*, **27**, 1163 (1953).
17. Борисова Т. И., Веселовский В. И., *Ж. физ. химии*, **27**, 1195 (1953).
18. Галюс Э., Теоретические основы электрохимического анализа, М., «Мир», 1974, с. 155, 315.
19. Breiter M., *Electrochim. Acta*, **7**, 601 (1962).

Поступила 20/XII 1976 г.

INVESTIGATION OF ANODIC OXIDATION OF NITRITE IONS ON GOLD

J. Ehrlich, T. Ehrlich, U. Palm

Summary

The dependence of the anodic oxidation kinetics of nitrite ions on surface properties, composition and pH of the solution were studied on a gold electrode. The experiments were carried

out on a rotating disc electrode in potentiodynamic conditions. It was established that the rate of the electrooxidation was limited by the diffusion of NO_2^- ions to the electrode. Limiting diffusion current was proportional to the nitrite concentration in the solution and to the square root of the angular velocity of rotating. The mechanisms of the electrooxidation of NO_2^- ions have been discussed. An electrochemical sensor operating on the principle of the recording of the limiting diffusion current of the electrooxidation was constructed on the basis of the data obtained for quantitative determination of gaseous NO_2 .

ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛЕНИЯ ДВУОКСИ СЕРЫ НА ЗОЛОТОМ ЭЛЕКТРОДЕ В КИСЛОЙ СРЕДЕ

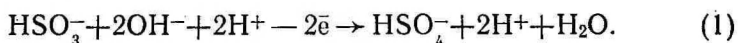
Т. Сильк

Лаборатория электрохимии

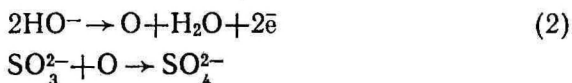
Дан обзор предложенных в литературе механизмов электроокисления двуокиси серы на анодах из платины и золота. Исследовано окисление SO_2 на гладком и позолоченном золотом электродах в кислых растворах при значениях pH от 0,3 до 3,9 на установке вращающегося дискового электрода потенциодинамическим методом. Определено число участвующих в процессе электронов и коэффициент диффузии SO_2 . Показано, что в зависимости от условий реакция протекает через различные поверхностные кислородосодержащие частицы.

Анодное окисление двуокиси серы и сульфит-иона в водных растворах является объектом исследования уже больше ста лет. Предложен даже технический способ производства серной кислоты путем электролиза водного раствора H_2SO_3 [1]. Много внимания уделено на выяснение процессов, протекающих на аноде. Измерения проведены в растворах различного состава и pH, а также варьирован материал анода. Большинство исследований выполнены на анодах из платины [1—15], менее подробно исследована реакция на золоте [16—19], графите [20—23], никеле [21] и серебре [22].

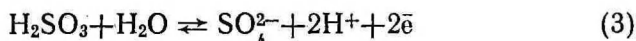
В первом сообщении об этом процессе [2] сказано, что при электролизе раствора сульфита калия на платиновых электродах в анодном пространстве образуется только серная кислота. Фарадеем [3] отмечено, что при электролизе раствора сернистой кислоты на аноде выделяется кислород наряду с образованием серной кислоты. В более поздней работе [4] предполагается образование дитионат-ионов $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ в нейтральных и щелочных растворах, поскольку израсходованное количество электричества не соответствует уменьшению концентрации сульфита. Такое предположение подтверждается в работе Есина [5]. В случае кислых растворов единственным продуктом является серная кислота согласно суммарной реакции



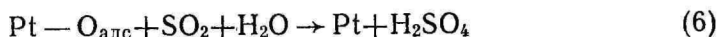
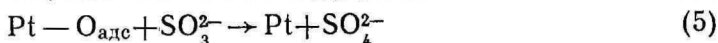
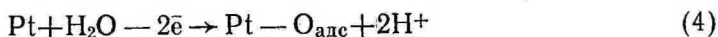
Уже в первых работах обращено внимание на существенную роль кислорода в процессе электроокисления сульфита и высказана мысль, что образование SO_4^{2-} (или $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$) является продуктом секундарной реакции ионов SO_3^{2-} с аноднообразовавшимся кислородом по схеме



Более детально исследован механизм электроокисления H_2SO_3 [6, 7]. На анодных полярограммах вращающегося Pt-микроэлектрода в 1 N H_2SO_4 обнаружены максимумы тока на i, E -кривых. Ток, соответствующий окислению H_2SO_3 , наблюдается начиная с $E \approx 0,6 \text{ В}^*$, достигает предельного значения при $E \approx 1,05 \text{ В}$ и затем резко падает при дальнейшем увеличении потенциала. Пропорциональность между величиной предельного тока и концентрацией H_2SO_3 в растворе соблюдается с точностью 2—3% в интервале 10^{-4} — 10^{-2} М . Так как нормальный окислительно-восстановительный потенциал реакции

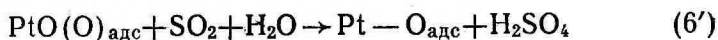
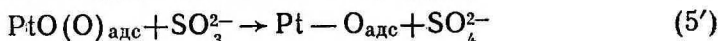
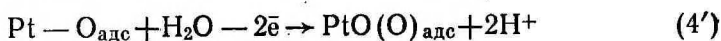


равен $\sim 0,2 \text{ В}$, то, следовательно, анодное окисление H_2SO_3 протекает с большим перенапряжением. С другой стороны, независимыми измерениями установлено [7, 24, 25], что поверхность Pt-электрода окисляется заметно в кислой среде уже при $E \approx 0,7 \text{ В}$ и при $E \geq 1,5 \text{ В}$ изменяется характер поверхностного окисла [7]. На основе полученных данных в [6, 7] высказано предположение, что механизм анодного окисления H_2SO_3 не является чисто электрохимической, а скорее всего электрокаталитической реакцией, в которой окисление происходит через адсорбированный на поверхности электрода кислород. Роль электрохимического процесса состоит в регенерации поверхностных кислородосодержащих соединений на электроде и механизм анодного окисления можно представить в виде следующей схемы:



* Все потенциалы даны относительно потенциалу нормального водородного электрода (н. в. э.).

или в случае протекания реакции на предварительно окисленной поверхности (т. е. при более высоких анодных потенциалах)

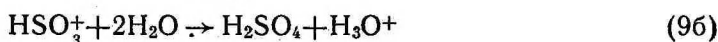
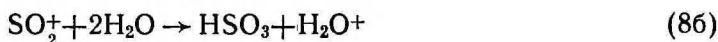


Реакции (5, 6) и (5', 6') учитывают существование в растворе ионного равновесия H_2SO_3 :

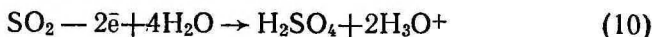


Скорость реакции (5, 6) и (5', 6') зависит и от прочности связи кислород-платина. В связи с этим становится понятным и зависимость предельного диффузионного тока от состояния поверхности электрода. Согласно [5], максимальные и воспроизводимые величины тока окисления наблюдались только после циклизации электрода в интервале $0,3 < E < 1,7 \text{ В}$. Резкий спад тока окисления начиная с $E = 1,2 \text{ В}$ связывается с изменением природы поверхностных кислородосодержащих частиц, сопровождающихся упрочнением связи кислород-металл.

Отличающий механизм электроокисления сернистого газа и иона SO_3^{2-} предложен Шлыгиным [13—15]. Согласно этому т. н. электронно-радикальному механизму в случае окисления сернистого газа суммарная двухэлектронная реакция включает две одноэлектронные стадии. В каждой стадии происходит переход электрона и одновременная реакция образовавшегося молекулярного иона с H_2O согласно схеме:

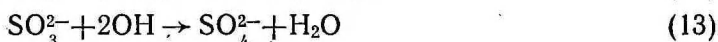
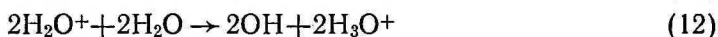


Суммарную реакцию можно представить:



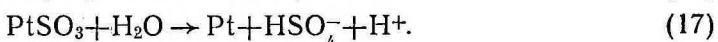
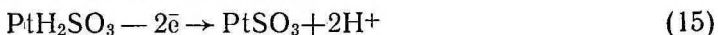
Такой механизм реализуется в случае, если на поверхности электрода отсутствует адсорбированный кислород. При появлении на электроде адсорбированного кислорода ($E \geq 1,0 \text{ В}$) реакция окисления SO_2 протекает аналогично стадиям (4—6) через поверхностные кислородосодержащие частицы [13, 15].

В случае окисления SO_3^{2-} -иона авторами предложена иная схема [14]. По их мнению, в кислой среде одновременно с молекулярной SO_2 присутствуют ионы SO_3^{2-} и HSO_3^- , и окислению по электронно-радикальному механизму подвергаются лишь молекулы сернистого газа, а не ионы SO_3^{2-} и HSO_3^- . Доказательством авторы считают обстоятельство, что ток окисления в щелочной среде, где в растворе отсутствуют молекулы SO_2 , наблюдается начиная с $E \geq 1,2 \text{ В}$. Однако известно, что в щелочной среде на платине кислород начинает выделяться уже при потенциале $1,5 \text{ В}$ относительно водородного электрода в исследуемом растворе, т. е. около $0,7 \text{ В}$ по н. в. э. При указанном в [13] значении $E \geq 1,2 \text{ В}$ поверхность электрода покрыта слоем фазового окисла, на нем происходит бурное выделение кислорода и обнаружение тока окисления связано с определенными трудностями. Тем не менее в [14] предложена для окисления SO_3^{2-} следующая схема



Таким образом, падение тока в области $E > 1,2 \text{ В}$ в кислой среде объясняется уже протеканием реакций (11)–(13), а не окислением SO_2 с участием хемосорбированного кислорода [реакции (4')–(6')]. В целом изложенный в [13–15] материал противоречивый и не объясняет всех полученных результатов.

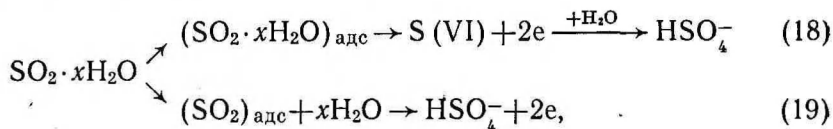
В [10] на основе потенциодинамических исследований на Pt-аноде сделано заключение об участии поверхностного окисного слоя в процессе окисления SO_2 , причем лимитирующей является также стадия отрыва электрона от адсорбированной молекулы [стадия (15) в последующей схеме]. Стадия (16) является причиной спада активности электрода, так как поверхность электрода блокируется адсорбированным кислородом:



В подтверждение данной схемы проведен теоретический расчет i, E -кривых для различных путей реакции. Наиболее хорошее совпадение с экспериментом получено в случае изотермы Темкина (коэффициент $f=10$ и коэффициент переноса $\beta=0,2$).

Электронно-радикальный механизм находит новое подтверждение в работах по исследованию электроокисления SO_2 на золотом стационарном и вращающемся электродах [18, 19]. Авторы приходят к заключению, что скорость процесса определяется двухэлектронной реакцией окисления SO_2 и образование конечного продукта (SO_4^{2-} или HSO_4^-) происходит без участия поверхностных кислородосодержащихся частиц. Последние резко уменьшают скорость окисления сернистого газа, вытесняя адсорбированный промежуточный продукт двухэлектронного отщепления. Для объяснения всей совокупности данных предполагается существование на поверхности электрода двух форм адсорбированного SO_2 , различающиеся энергией связи с металлом. Наличие на поверхности адсорбированного SO_2 с большей энергией связи может влиять на скорость окисления слабосвязанного SO_2 .

В целом реакция происходит по схеме, отличающейся лишь по форме от предложенной в [10]



где реакции (18) соответствуют слабосвязанному, а (19) сильносвязанному состоянию SO_2 на электроде. S(VI) отвечает, по-видимому, нестабильному промежуточному продукту (аналогично PtSO_3 в [10]).

Таким образом, механизмы окисления SO_2 , предложенные в [10] и [18, 19], в принципе совпадают. Однако, учитывая все экспериментальные данные, вырисовывается более сложная картина окисления SO_2 , особенно в зависимости от потенциала предварительной поляризации электрода [18, 19].

На гладком золотом электроде ток окисления SO_2 состоит из диффузионного и адсорбционного компонента, которым соответствуют пики тока при различных потенциалах. Предложены методы определения количества адсорбированного на электроде $\text{SO}_2(\Theta)$. Так как зависимость Θ от концентрации логарифмическая, то адсорбция подчиняется изотерме Темкина или Фрумкина.

Если потенциал золотого электрода $E < 0,4 \text{ В}$, то на поверхности появляется т. н. «восстановленная форма SO_2 », на окисление которой требуется 4—5 электрона на частицу и которая тоже существует в слабо- и сильносвязанной форме. Слабосвязанная «восстановленная форма SO_2 » представляет собой H_2S , которая окисляется при потенциалах ниже образования кислородосодержащих частиц на поверхности. Сильносвязанное состояние, по мнению авторов [18], представляет элементарную серу. Предель-

ное заполнение электрода «восстановленной формой SO_2 » достигает 70% от поверхности.

Механизм окисления молекулярной SO_2 на электроде, покрытом «восстановленной формой SO_2 », осуществляется через стадии (18). Термодинамические равновесные значения потенциала равны соответственно для $\text{S}/\text{H}_2\text{SO}_3$ и $\text{H}_2\text{S}/\text{S}$ 0,45 и 0,17 В, т. е. в принципе не противоречит сделанным предположениям, хотя необходимо сделать дополнительное допущение, что восстановление SO_2 происходит практически без перенапряжения.

Нами проведено исследование реакции электроокисления SO_2 на гладких (I) и позолоченных (II) золотых электродах методом снятия потенциодинамических кривых на установке вращающегося дискового электрода. Электроды представляли собой диски площадью 0,20 см^2 из золота марки Зл-00, золочение производилось в цианидном растворе при температуре 60 °С. Скорость вращения электрода m варьировалась от 5,8 до 87 оборотов в секунду. Все измерения выполнены в кислой среде, чтобы исключить побочное образование дитионитов.

Общезвестно, что в водном растворе двуокись серы образует сернистую кислоту, которая диссоциирует на ионы H^+ , HSO_3^- и SO_3^{2-} . Однако константа равновесия реакции газообразного SO_2 с водой низка (порядка 10^{-4} [26]) и доля H_2SO_3 в водном растворе составляет по спектроскопическим данным всего несколько процентов [27]. Основная часть растворенной двуокиси серы существует в виде гидратов $\text{SO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, доля которых увеличивается с ростом температуры. Кроме того, возможно еще наличие таутомерных форм. Такая же картина наблюдается в растворе серной кислоты, где максимальное содержание гидратов наблюдается в 4 N H_2SO_4 . В присутствии избытка кислоты в растворах сульфитов также преобладает гидратная форма двуокиси серы. Лишь при близких концентрациях сульфита и кислоты спектр поглощения аналогичен нейтральному раствору сульфита (отсутствие или низкое содержание гидратной формы) [28]. Возможно, что этим и объясняется уменьшение содержания SO_2 при выдерживании на воздухе сернокислого раствора с $\text{pH} > 3$. Если окислению кислородом воздуха подвержены лишь ионы HSO_3^- и SO_3^{2-} , а не молекулярная кислота и гидратная форма, то причина изменения концентрации становится ясней.

Форма потенциодинамических кривых (i, E -кривых) зависит от потока SO_2 на электрод (т. е. от скорости вращения электрода и концентрации SO_2), от скорости развертки потенциала и типа электрода. На рис. 1 изображены i, E -кривые на гладком золотом электроде при различных m . Если поток вещества, определяемый как $j = 0,62D^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2}c$, где D — коэффициент диффузии SO_2 , ν — кинематическая вязкость раствора, ω — угловая скорость вращения электрода, c — концентрация раствора в

моль/см³, находится ниже определенного значения, то во всех случаях полученные i, E -кривые имеют хорошо выраженное плато предельного диффузионного тока. При значении потока $j > 5 \cdot 10^{-8}$ моль/сек·см² на гладком электроде i, E -кривые постепенно приобретают иную форму с максимумом тока при $E = 1,4$ В (кривые 1—5 на рис. 1). При этом характерно, что в области потенциалов $1,0 > E > 0,5$ В анодный ток уменьшается с ростом ω , а при $1,3 < E < 1,4$ В наблюдается пропорциональная зависимость

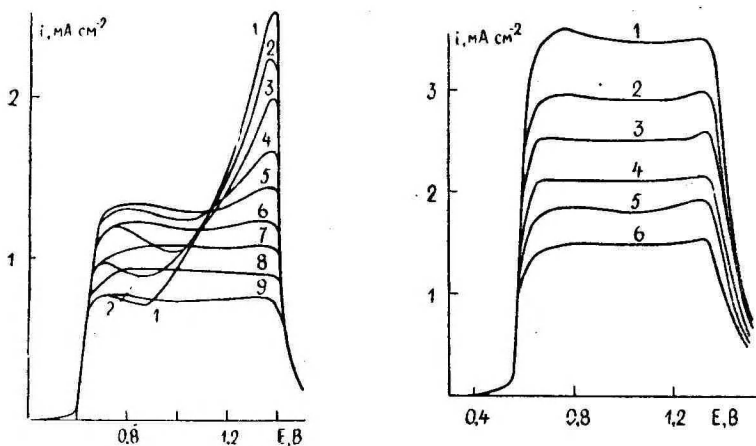


Рис. 1. Потенциодинамические кривые окисления SO_2 на гладком золотом электроде (I) в растворе $1 \text{ N HClO}_4 + 1,65 \cdot 10^{-2} \text{ N SO}_2$. Скорость развертки потенциала $v = 10$ мВ/сек. Скорость вращения электрода 1 — $m = 87$; 2 — 63,5; 3 — 47,5; 4 — 31,7; 5 — 23,8; 6 — 15,8; 7 — 11,9; 8 — 7,4; 9 — 5,8 об/сек.

Рис. 2. Потенциодинамические кривые окисления SO_2 на позолоченном золотом электроде (II) в растворе $0,1 \text{ N H}_2\text{SO}_4 + 0,9 \text{ N K}_2\text{SO}_4 + 2,15 \cdot 10^{-3} \text{ N SO}_2$. $v = 10$ мВ/сек, 1 — $m = 87$; 2 — 63,5; 3 — 47,5; 4 — 31,7; 5 — 23,8; 6 — 15,8 об/сек.

между i и $\omega^{1/2}$, вытекающая из уравнения для вращающегося дискового электрода

$$i_d = nFj = 0,62nFD^{2/3}v^{-1/6}\omega^{1/2}c, \quad (1)$$

где F — число Фарадея, n — количество электронов, участвующих в процессе, i_d — значение предельного диффузионного тока.

На электродах II проводились измерения при различных значениях pH раствора: 0,30; 1,84; 2,85 и 3,90, соответствующих 1, 0,1; 0,01 и 0,001 N H_2SO_4 . Общая концентрация фона поддерживалась постоянной добавлением K_2SO_4 до суммарной концентрации 1 N. Участок предельного тока наблюдается в интервале потенциалов $0,7 < E < 1,25 - 1,4$ В в зависимости от pH. На рис. 2

приведены i , E -кривые окисления SO_2 при $\text{pH}=1,75$. Прямая пропорциональность между i и $\omega^{1/2}$ сохраняется в некотором интервале скоростей вращения и в том случае, если мы не имеем чисто предельный диффузионный ток. Чтобы проверить, в каком режиме происходит окисление SO_2 в интервале $0,7 < E < 1,3 \text{ В}$, удобно строить зависимость $i\omega^{-1/2}$ от ω^{-1} . Если процесс контролируется скоростью диффузии деполаризатора к электроду, то произведение $i\omega^{-1/2}$ не зависит от ω^{-1} [30]. Как показали расчеты, это условие выполняется лишь в случае электрода II при

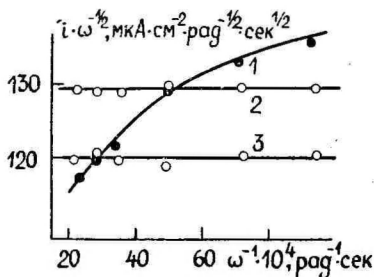


Рис. 3. Зависимость произведения $i\omega^{-1/2}$ от ω^{-1} в случае электрода II в сернокислых растворах с различным значением pH : 1 — $\text{pH}=0,30$; 2 — $1,84$; 3 — $2,92$.

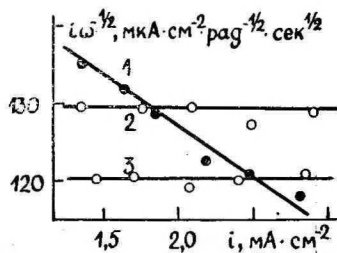


Рис. 4. Зависимость произведения $i\omega^{-1/2}$ от тока окисления SO_2 на электроде II в сернокислых растворах с различным значением pH : 1 — $\text{pH}=0,30$; 2 — $1,84$; 3 — $2,92$.

исследованных $\text{pH}=1,84$ и $2,92$ (рис. 3). Различия в значениях тока обусловлены несовпадением концентрации SO_2 в растворе. В $1,0 \text{ N}$ растворе H_2SO_4 процесс приближается к диффузионному режиму при уменьшении скорости вращения электрода, т. е. при снижении потока SO_2 на электрод (кривая 1 рис. 3). Из экспериментальной величины i_d можно оценить коэффициент диффузии по уравнению (1). В литературе получено для D значения $1,8 \cdot 10^{-5}$ [19] и $2 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \text{сек}^{-1}$ [31]. В работе [32] определены коэффициенты диффузии молекулярного SO_2 и ионов SO_3^{2-} и HSO_3^- с помощью изотопов серы и для SO_2 получено несколько меньшее значение $D=1,27 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \text{сек}^{-1}$. Число электронов в области соблюдения диффузионного режима получается около $1,4-1,6$, если принять $D=2 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \text{сек}^{-1}$. Если принять, что реакция протекает по двухэлектронному механизму, то близкое к теоретическому значению $n=2$ количество электронов $n=1,9 \pm 0,1$ получается нами в предположении, что коэффициент диффузии SO_2 соответствует определенному в [32] $D=1,27 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \text{сек}^{-1}$. Такое же значение n получено и на электродах I как в сернокислом, так и в хлорнокислом растворах.

Представляет интерес выяснить причины, вызывающие отклонение от чисто диффузионного режима при неизменной форме i, E -кривых. В некоторых случаях можно с помощью графического анализа получить дополнительную информацию о механизме реакции [30]. Если построить зависимость $i\omega^{-1/2}$ от i , то в случае лимитирующей диффузии получается прямая параллельная оси абсцисс (рис. 4). При наличии предшествующей химической реакции первого порядка получается прямая с наклоном, зависящим от кинетических констант предшествующей химической реакции. Судя по нашим данным, в зависимости от рН и области потенциалов на скорость процесса может влиять некоторая предварительная химическая реакция. При повышении рН исчезает побочное влияние химической реакции (прямые 2 и 3 на рис. 4). В случае гладкого электрода влияние предшествующей химической реакции сохраняется и при рН=1,72. По наклону $i\omega^{-1/2}$, i -кривой можно высчитать величину $K(k_1+k_2)^{1/2}$, где K — константа равновесия химической реакции, k_1 и k_2 — константы скорости прямой и обратной реакции. Из наших данных следует, что на электродах I в растворах H_2SO_4 и $HClO_4$ при рН=0,30 и 1,72 произведение кинетических констант равно 12 ± 4 . Определение k_1 и k_2 затруднено ввиду неопределенности значения K .

При увеличении потока SO_2 на вращающийся дисковый электрод наблюдается очень своеобразная зависимость скорости процесса от ω (рис. 1). Похожее явление обнаружено нами ранее в случае окисления SO_2 на позолоченном платиновом электроде [33]. В работе [19], выполненной в сравнимых с нашими условиях измерений, такого эффекта не обнаружено. Возможно, это связано с тем, что в [19] во всех случаях j остался ниже величины $5 \cdot 10^{-8}$ моль/сек см².

Для подробного понимания происходящих на электроде процессов нами исследовалось влияние потенциала, с которого снимается поляризационная кривая, E_n и времени поддержания электрода t при E_n на форму i, E -кривых в случае электрода I. На рис. 5 приведены i, E -кривые окисления SO_2 при $E_n=0,1$ В. Из рисунка видно, что существенное изменение формы i, E -кри-

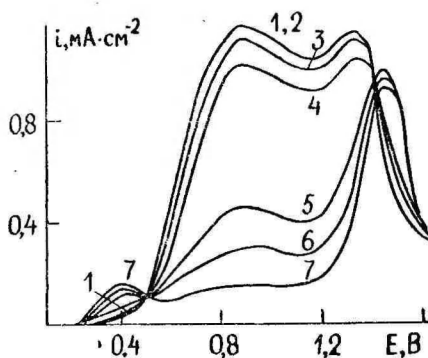


Рис. 5. Зависимость формы i, E -кривых окисления SO_2 на электроде I от времени поддержания электрода при начальном потенциале $E_n=0$ В в сернокислом растворе при рН=1,72. $c_{SO_2}=1,28 \cdot 10^{-3}$, $v=10$ мВ/сек, $m=31,7$ об/сек. 1 — $t=0$; 2 — 10; 3 — 30; 4 — 60; 5 — 180; 6 — 300; 7 — 900 сек.

вой, и, следовательно, механизма реакции окисления происходит при $t > 60$ сек. Основная часть измерений выполнена при $t \approx 0$, т. е. кривая снималась сразу после наложения E_n на электрод. На кривых, снятых таким образом, потенциал начала уменьшения скорости процесса зависит от рН раствора (при изменении рН от 0,30 до 2,92 потенциал сдвигался на 0,15 В в катодную сторону). Если же электрод поддерживался при E_n больше 60 сек, то на i, E -кривой наблюдается лишь один пик окисления при $E = 1,45$ В независимо от рН раствора. Величина тока в максимуме пропорциональна содержанию SO_2 в растворе. При $E_n = 0,1$ В и $t > 60$ сек появляется еще один маленький пик тока при $E \approx 0,4$ В, увеличивающийся с ростом t . Ход i, E -кривых, измеренных с более анодных значений E_n (+0,5 и +0,9 В), совершенно аналогичен с соответствующими участками на рис. 5. Различие состоит лишь в том, что при $E_n = 0,5$ В величина тока в интервале $1,2 < E < 0,6$ В и $t > 60$ сек в некоторой степени больше, а при $E_n = 0,9$ В почти в два раза меньше, чем при $E_n = 0,1$ В. На основе этих измерений можно сделать некоторые предположения о процессах, происходящих на электроде. По-видимому, можно согласиться с предположением, выдвинутым в [18, 19], что при $E < 0,4$ В на электроде накапливается в какой-то форме «восстановленная SO_2 », которая обуславливает максимум тока при $E = 0,4$ В. Интегрирование i, E -кривой в пределах этого максимума дает количество электричества 500 мкКл/см^2 . Если допустить, что при этом происходит окисление элементарной серы с участием четырех электронов до SO_3^{2-} , то получаем для степени заполнения электрода примерно 60—70%. Этот результат находится в согласии с данными работы [18], в которой на покоящемся золотом электроде получена степень заполнения $\Theta \approx 70\%$. Учитывая то, что наши данные соответствуют лишь времени восстановления в течение 15 минут и неполное окисление «восстановленной SO_2 » в течение одного цикла развертки потенциала [18], можно считать совпадение результатов хорошим. В пользу присутствия на электроде «восстановленной» формы SO_2 говорит также обстоятельство, что скорость процесса при условиях $t > 60$ сек и $E_n = 0,5$ В больше, чем при $E_n = 0,1$ В. Согласно [18], на электроде, покрытом «восстановленной» формой SO_2 , наблюдается существенно меньшая адсорбция двуокиси серы. При $E_n = 0,5$ В поверхность электрода полностью свободна от «восстановленной SO_2 » и поэтому наблюдаемые токи несколько больше в сравнимых условиях, так как окисление SO_2 протекает через адсорбированные молекулы двуокиси серы.

Уменьшение тока окисления во времени в области $E < 1,2$ В и при $E_n = 0,5$ и $0,9$ В можно объяснить следующим образом. На рис. 6 изображены i, E -кривые в растворе фона при различных рН. Небольшой анодный ток появляется уже при $E \geq 0,5$ В неза-

висимо от рН раствора. Резкое увеличение тока наступает при менее положительных E в более разбавленных растворах кислоты (рН=0,30, $E=1,34$ В; рН=3,90, $E=1,05$ В). На катодной ветви наблюдается лишь один хорошо выраженный максимум, который зависит таким же образом от рН (рН=0,30, $E=1,08$; рН=3,90, $E=0,79$ В). Так как в области $1,6 < E < 0,4$ В ток в

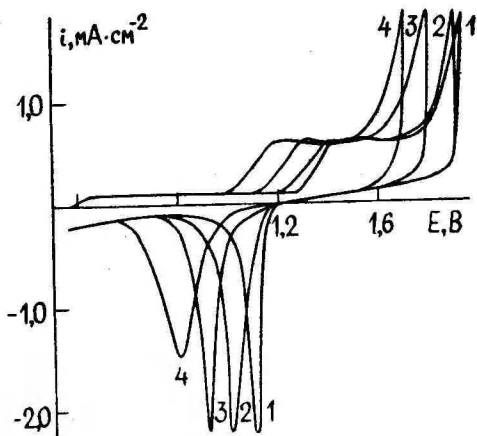


Рис. 6. i, E -кривые на электроде П в сернокислых растворах с различным значением рН, $v=10$ мВ/сек. 1 — рН=0,30; 2 — 1,84; 3 — 2,85; 4 — 3,90.

растворе фона не зависит от ω , то мы имеем дело с процессами окисления-восстановления поверхности. По данным эллипсомерии [34] посадка кислорода на золотом электроде в кислой среде начинается при $E \approx 0,45$ В и при $E > 1,3-1,4$ В образуется фазовый окисел золота. Близость значений потенциалов образования поверхностных кислородосодержащих соединений и начала реакции окисления двуокиси серы свидетельствует об определенной роли хемосорбированного кислорода в процессе окисления SO_2 . Влияние потенциала и времени предварительной поляризации электрода на величину тока окисления двуокиси серы в таком случае может быть объяснено медленным упрочнением связи золото—кислород. Такое явление хорошо известно у платиновых металлов [34] и весьма вероятно также в случае золота. Упрочнение связи происходит быстрее при более высоких E_n и со временем может произойти перестройка адсорбированных частиц, что в свою очередь изменяет их реакционную способность. Изменение характера i, E -кривых при достаточно больших t (кривые 5—7 на рис. 5) и независимость максимума тока от рН раствора указывают на изменение механизма реакции электроокисления SO_2 . Можно предположить, что в таких условиях реакция протекает по схеме (19), т. е. без участия поверхностных кислородосодержащих частиц.

В итоге можно сказать, что окисление двуокиси серы на золотом электроде является сложным процессом, в котором участ-

вуют, кроме поверхностных кислородосодержащих частиц, и предшествующие химические реакции. При $\text{pH}=2-3$ можно выбирать условия, когда реакция электроокисления SO_2 на вращающемся дисковом электроде протекает в чисто диффузионном режиме, который позволяет определить некоторые характеризующие величины (n , D). Для выяснения всех подробностей данной реакции в большом интервале концентрации требуются, по-видимому, измерения на установке вращающегося дискового электрода с кольцом и снятие кривых заряжения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Boehringer & Söhne, DRP 117129, kl. 12 k.
2. Wiedemann E., Elektrizität, Vol. 2, Leipzig, 1839, p. 516.
3. Faraday M., Exper. Res. Lect., 7, 755 (1834).
4. Friessner A., Z. Elektrochem., 10, 265 (1904).
5. Essin O., Z. Elektrochem., 34, 78 (1918).
6. Розенталь К. И., Веселовский В. И., Ж. физ. химии, 27, 1163 (1953).
7. Борисова Т. А., Веселовский В. И., Ж. физ. химии, 27, 1195 (1953).
8. Кузина Н. Н., Сонгина О. А., Изв. вузов. Химия и хим. технология, 6, 201 (1963).
9. Gonzales J., Capel-Boute C., Decroy C., Compt. Rend., C 256, 5548 (1963).
10. Comtat M., Mahenc J., Bull. Soc. Chim. France, 3862 (1969).
11. Strafelda F., Krofta J., Coll. Czech. Chem. Comm. 36, 1634 (1971).
12. Loucka T., J. Electroanalyt. Chem., 31, 319 (1971).
13. Богдановский Т. А., Шлыгин А. И., Ж. физ. химии, 32, 418 (1958).
14. Клянина Т. Л., Шлыгин А. И., Ж. физ. химии, 36, 1310 (1962).
15. Клянина Т. Л., Уч. зап. Дальневост. гос. ун-та, 15, 48 (1968).
16. Лежнева К. А., Борисова Т. А., Кинетика и катализ, 2, 854 (1961).
17. Seo E. T., Sawyer, D. T., Electrochim. Acta, 10, 239 (1965).
18. Samec Z., Weber J., Electrochim. Acta, 20, 403 (1975).
19. Samec Z., Weber J., Electrochim. Acta, 20, 413 (1975).
20. Novák I. V. A., Coll. Czech. Chem. Comm. 25, 3098 (1960).
21. Glasstone S., Hickling A., J. Chem. Soc. 829 (1933).
22. Иवानей И. Ф., Ж. прикл. химии, 13, 181 (1940).
23. Ворошилов И. П., Нечипоренко Н. Н., Ворошилова Е. П., Электрохимия, 10, 1378 (1974).
24. Фрумкин А. Н., Ж. физ. химии, 14, 1200 (1940).
25. Делахей П., Двойной слой и кинетика электродных процессов, М., «Мир», 1967, с. 278—311.
26. Кемпбелл Дж., Современная общая химия, М., «Мир», 1975, т. 2, с. 52.
27. Реми Г., Курс неорганической химии, ИЛ, 1963, т. 1, с. 768.
28. Schoufer K., Z. anorg. allg. Chemie, 104, 212 (1918).
29. Залкинд Ц. И., Эршлер Б. В., Ж. физ. химии, 25, 65 (1951).
30. Галюс З., Теоретические основы электрохимического анализа, М., «Мир», 1974.
31. Kolthoff I. M., Miller C. S., J. Amer. Chem. Soc., 63, 2828 (1941).
32. Eriksen T. E., Chem. Eng. Sci., 24, 273 (1969).
33. Сильк Т. Х., Кейс Х. Э., Двойной слой и адсорбция на твердых электродах, IV. Материалы Всесоюзного симпозиума, Тарту, 1975, с. 293.
34. Sirohi R. S., Genshaw M. A., J. Electrochem. Soc., 116, 910 (1969).

Поступила 30/X 1976 г.

INVESTIGATION OF ELECTROOXIDATION OF SULFUR DIOXIDE ON GOLD ELECTRODE IN ACIDIC SOLUTIONS

T. Silk

Summary

The mechanisms of the electrochemical oxidation of sulfur dioxide on platinum and gold electrodes were reviewed. The oxidation of SO_2 has been studied on gold rotating disc electrodes with various surface pretreatment in acidic solutions with pH 0.3—3.9 by the potentiodynamic method. It was found that the electrooxidation of SO_2 occurs according to the electrocatalytical mechanism. Corresponding with this mechanism oxygen adsorbed on the electrode surface participates in the electrode reaction. It was shown that at the potentials below 0.4 V (related to the potential of a normal hydrogen electrode) the electrode surface is covered with so-called «adsorbed reduced» SO_2 . The degree of coverage is no less than 60—70 per cent.

The rate of electrooxidation and reproducibility of results significantly depends upon the nature of the adsorbed oxygen layer on the electrode surface. The formation of a phasic oxide layer (at potentials above 1.4 V) causes considerable inhibition of anodic oxidation of SO_2 .

Assuming the SO_2 diffusion coefficient value is $1.27 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$, the number of electrons consumed in the overall electrode reaction was found 1.9 ± 0.1 .

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗАТОР ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ДВУОКСИ СЕРЫ

Т. Сильк, А. Прукс, Х. Кейс
Лаборатория электрохимии

Описан амперометрический датчик для определения концентрации двуокиси серы. Показано, что в качестве полупроницаемой мембраны выгодно использовать полиэтилен. Исследована зависимость характеристик датчиков от толщины мембраны. Максимальная концентрация двуокиси серы, при которой сохраняется прямолинейная зависимость выходного тока датчика от концентрации, равняется 5—20% SO_2 . Чувствительность составляет 15—75 $\mu\text{кА}$ на 1% определяемого вещества, время установления 90% показа 0,5—4 минуты.

В настоящее время бурно развивающаяся промышленность поставила перед нами важную цель: контроль и наблюдение за динамикой содержания в атмосфере ряда токсических газов, в том числе и двуокиси серы. Для этой цели электрохимические методы анализа газов обладают рядом преимуществ по сравнению с физическими, химическими и другими физико-химическими методами, а именно: высокой чувствительностью, быстродействием, относительной простотой и дешевизной измерительной аппаратуры, а также простотой обращения с ней. Для определения двуокиси серы наиболее широкое распространение нашли амперометрические и кулонометрические датчики [1—6]. Последние более сложные по конструкции и дают усредненное значение концентрации.

Для определения двуокиси серы нами был выбран амперометрический способ, основанный на измерении предельного диффузионного тока электроокисления SO_2 . Следовательно, необходимыми условиями для осуществления датчика этого типа является диффузионная кинетика электродной реакции определяемого компонента и инертность индикаторного электрода в используемой области потенциалов по отношению к раствору

электролита и присутствующим в анализируемом газе посторонним компонентам.

Для электрохимического окисления SO_2 нашли применение электроды из Pt [7—9], Au [10, 11], PbO_2 [9] и графита [12]. Известно, что электрохимическая активность электродов, особенно в случае платиновых металлов и золота, значительно зависит от состояния поверхности электрода [13]. Поэтому для выбора электрода и рабочего потенциала, а также раствора электролита нами было проведено потенциодинамическое исследование окисления SO_2 на ряде металлов в растворах различного состава на стационарном и вращающемся дисковом электродах [14]. Самым подходящим материалом индикаторного электрода оказалось золото, обладающее при достаточно высоких положительных потенциалах, необходимых для окисления SO_2 , наименьшей скоростью растворения. В присутствии кислорода количественное определение SO_2 должно быть проведено в кислом растворе ($\text{pH} < 3,5$), иначе двуокись серы в значительной степени будет окисляться растворенным в электролите кислородом.

Для поддержания потенциала индикаторного электрода датчика можно использовать внешний источник напряжения или потенциалопределяющий вспомогательный электрод. В датчике с внешним источником напряжения большое значение имеет соотношение рабочих площадей катода и анода. Особенно важен выбор вспомогательного электрода при реализации датчиков с потенциалопределяющим электродом. Желательно, чтобы тот имел в используемом растворе потенциал, соответствующий предельному диффузионному току анализируемого газа и незначительно поляризовался бы протекающим через датчик током. Если потенциал вспомогательного электрода несколько отличается от вышеуказанного, можно наложить на индикаторный и вспомогательный электроды определенный напряжение от внешнего источника постоянного напряжения.

Чтобы найти подходящий потенциалопределяющий вспомогательный электрод для датчика SO_2 , было исследовано несколько систем, из которых самым подходящим был электрод на основе двуокиси марганца.

Конструктивно датчик SO_2 оформлен аналогично датчику кислорода [15]. Индикаторный электрод представляет собой золотую фольгу цилиндрической формы и отделен от исследуемой среды тонкой полимерной пленкой. Используем полимерных мембран для отделения индикаторного электрода от анализируемой среды достигается стабилизация приэлектродного диффузионного слоя δ [16]. У датчика, работающего с помощью малогабаритного потенциостата, внутри фторопластового корпуса, кроме вспомогательного электрода, находится и электрод сравнения. В качестве последнего применен сульфатно-серебряный электрод.

В качестве полупроницаемой мембраны использованы пленки из полиэтилена и фторопласта различной толщины. Исследование зависимости выходного тока датчика от концентрации SO_2 показало, что ток находится в линейной зависимости от содержания двуокиси серы в газовой фазе до 5—20%, в зависимости от толщины пленки. При более высоких концентрациях не вся поступающая к индикаторному электроду двуокись серы реагирует и концентрация SO_2 в приэлектродном слое будет отличаться от нуля, что соответствует протеканию реакции по механизму смешанной кинетики. Величина диффузионного потока, при котором меняется механизм реакции, зависит также от электрохимической активности индикаторного электрода. Следовательно, для измерения высоких концентраций SO_2 надо применять датчики с более толстой пленкой (что, однако, уменьшает чувствительность) или более активным индикаторным электродом, например, с позолоченной золотой фольгой.

Чувствительность датчика SO_2 составляет от 15 до 75 $\mu\text{кА}$ на 1% определяемого вещества в зависимости от толщины и материала мембраны. Проницаемость SO_2 через фторопласт низка по сравнению с полимерами ряда незамещенных полиолефинов, хотя первый имеет ряд преимуществ: химическая и механическая стойкость выше, скорость прохождения водяных паров меньше. При равной толщине мембраны выходной ток датчика с фторопластовой мембраной в 3—4 раза меньше, чем в случае полиэтилена. Используя пленку из высокоэластичных полимеров (например, «Сигма ГМ»), удалось повысить чувствительность почти на два порядка, но в кислой среде эта пленка не обладала достаточной химической стойкостью.

Предельный диффузионный ток зависит, кроме концентрации газа, и от толщины приэлектродного диффузионного слоя δ , складывающейся из толщины мембраны и слоя электролита между пленкой и индикаторным электродом. Как показывают расчеты, роль последнего незначительна и, следовательно, зависимость выходного тока датчика от толщины мембраны должна быть линейной. Проведенные нами исследования подтверждают это предположение.

Чувствительность датчика определяется не только величиной выходного тока, но и остаточным током, то есть током датчика в отсутствие SO_2 . Чем меньше и стабильнее остаточный ток, тем меньше минимальная концентрация, обнаруживаемая датчиком. Остаточный ток может быть обусловлен, например, присутствием в растворе примесей, способных окисляться (или восстанавливаться) на индикаторном электроде или процессами изменения поверхностного состояния индикаторного электрода и составляет в случае гладкого золотого электрода около 1 $\mu\text{кА}$. Применяя Au/Au электрод, остаточный ток выше, чем на гладком золоте, благодаря большей величине истинной поверхности. Применяя

потенциостат для поддержания рабочего потенциала, мы наблюдали в действительности также колебания потенциала вблизи точки потенциостатирования. Из-за большой истинной поверхности в этом случае роль побочных поверхностных реакций и колебаний тока заряжения намного больше, чем в случае гладкого электрода. Исходя из вышесказанного желательнее применять гладкий индикаторный электрод с потенциостатом, а Au/Au электрод с внутренним потенциалопределяющим электродом.

Важной характеристикой датчика является время установления конечного показания. Время установления 90% от конечного показания в зависимости от толщины полиэтиленовой пленки составляет 0,5—4 минуты. Датчики с фторопластовой мембраной требуют для установления показа в 3—4 раза больше времени. При уменьшении концентрации SO_2 время установления показа такое же или незначительно выше, чем при повышении концентрации. Некоторое влияние, очевидно, имеет и величина изменения концентрации SO_2 : при низких концентрациях время среагирования больше. Нет существенных различий в инерциях датчиков с потенциалопределяющим вспомогательным электродом и работающих с внешним потенциостатом, однако, у последних время установления выходного тока при изменении концентрации SO_2 более стабильное.

Скорость диффузии газа через полимерную пленку значительно зависит также от температуры. Это обстоятельство вызывает необходимость компенсировать температурную зависимость выходного тока датчика при помощи термисторов или применять малогабаритный термостат для поддержания постоянной рабочей температуры датчика. С повышением температуры помимо увеличения тока происходит также уменьшение инерционности датчика. Из сказанного вытекает, что для улучшения характеристик датчика рабочую температуру термостата следует установить как можно выше. С другой стороны известно, что полиэтилен в качестве материала мембраны применим только до температуры около $+40^\circ\text{C}$. При более высоких температурах газопроницаемость пленки и тем самым ток датчика уже не будут стабильными во времени, увеличивается также испарение раствора электролита из датчика путем диффузии через мембрану.

ЛИТЕРАТУРА

1. Альперин В. З., Чернин Я. М., Сергеева М. А., Вольберг Н. Ш., Сб. Автоматизация химических производств, 1, 76 (1968).
2. Kuempel J. R., Shults W. D., Anal. Lett., 4, 107 (1971).
3. Trischmann W., Techn. Inform. GRW., 11, 231 (1973).
4. Liberti A., Possanzini M., Ricci R., Inquinamento, 13, 28 (1971).
5. Helbig H., Chemische Technik, 21, 553 (1969).
6. Potter L. B., Feldstein M., AJAA Paper, № 1113, 1 (1971).

7. Борисова Т. А., Веселовский В. И., Ж. физ. химии, 27, 1195 (1953).
8. Comtat M., Mahenc I., Bull. Soc. Chim. France, 3862 (1969).
9. Strafelda F., Krofta J., Coll. Czech. Chem. Comm. 36, 1634 (1971).
10. Samec Z., Weber J., Electrochim. Acta, 20, 403 (1975).
11. Samec Z., Weber J., Electrochim. Acta, 20, 413 (1975).
12. Ворошилов И. П., Нечипоренко Н. Н., Ворошилова Е. П., Электрохимия, 10, 1378 (1974).
13. Дамьянович А., Современные проблемы электрохимии, М., «Мир», 1971, с. 345.
14. Сильк Т. Х., Кейс Х. Э., Двойной слой и адсорбция на твердых электродах, IV. Материалы Всесоюзного симпозиума, Тарту, 1975, с. 293.
15. Марвет Р., Раудсепп И., Тенно Т., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 235, 34 (1969).
16. Clark L. C., Weld R. C., Taylor Z., Appl. J. Physiol., 6, 186 (1953).

Поступила 30/X 1976 г.

ELECTROCHEMICAL SULFUR DIOXIDE SENSOR

T. Silk, A. Pruks, H. Keis

Summary

The construction and working principle of a electrochemical sensor for measuring sulfur dioxide concentration has been described. It has been shown that the most suitable material for the semipermeable membrane is polyethylene. The dependence of the characteristics of the sensor on the thickness of the semipermeable membrane has been investigated. The dependence of the sensor current upon sulfur dioxide concentration was linear up to the concentration of 5—20%, the current value was 15—75 μA per 1 per cent of sulfur dioxide, 90% of the maximal value was obtained in 0.5—4 minutes.

ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЙ ЭЛЕКТРОД ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ДАТЧИКА КОНЦЕНТРАЦИИ ДВУОКСИ СЕРЫ

А. Прукс, Х. Кейс

Лаборатория электрохимии

Исследованы поляризационные характеристики некоторых электродов для выяснения возможности использования их в качестве потенциалоопределяющего электрода датчика SO_2 . Показано, что электроды из Hg_2SO_4 и HgO непригодны для этой цели. Более пригодными являются MnO_2 - и PbO_2 -электроды. PbO_2 -электрод можно использовать с внешним источником напряжения. MnO_2 -электрод применим в качестве внутреннего потенциалоопределяющего электрода и без обратной поляризации индикаторного электрода.

Использование электрохимических методов анализа газов в течение последних лет непрерывно увеличивалось. Широко применяются различные виды полярографии, например, полярография на твердых электродах. При анализе газов часто выгоднее проводить измерения при постоянном потенциале, находящемся в области плато предельного диффузионного тока реакции электроокисления или -восстановления определяемого компонента. На основе этого принципа разработаны анализаторы различных газов, в том числе и двуокиси серы.

Для поддержания потенциала индикаторного электрода датчика можно использовать внешний источник напряжения или потенциалоопределяющий вспомогательный электрод. Если потенциал неполяризуемый вспомогательный электрод, равновесный потенциал которого находится в области потенциалов, соответствующих предельному диффузионному току, то нет необходимости использовать источник напряжения. Если потенциал несколько отличается, можно накладывать на индикаторный и вспомогательный электроды определенное напряжение от стабилизированного источника постоянного напряжения. Преимущество таких датчиков заключается в простоте конструкции ана-

лизаторов и обращения с ними. Применение потенциостата усложняет измерительную аппаратуру, но позволяет более точно поддерживать потенциал индикаторного электрода. Для определения двуокиси серы выработаны несколько типов гальванических датчиков, где в качестве материала вспомогательного электрода применены $PbSO_4$ [1], PbO_2 и Hg_2SO_4 [2]. Можно применять и другие малополяризуемые электроды, обладающие в данном растворе подходящим значением потенциала, например Ag_2SO_4 , $AgCl$, Ag_2CrO_4 , Ag_2CO_3 , Sb_2O_3 , Tl_2O_3 , MnO_2 и окислы некоторых других металлов [2].

Целью настоящей работы являлось изучение работы некоторых из вышеуказанных электродов в условиях, аналогичных тем, которые имеются в датчике SO_2 . Нами были выбраны в качестве самых перспективных широко применяемые в химических источниках тока PbO_2 , MnO_2 и HgO (последний применяется в щелочной среде), а также Hg_2SO_4 , который является хорошим электродом сравнения. При исследовании стабильности и времени установления бестокового потенциала главное внимание обращали на поляризацию электрода — изменение потенциала при пропускании тока. Исследования проводились в гальваностатическом режиме при силе тока $I \leq 1$ мА и гальванодинамическими импульсами амплитудой 2 мА со скоростью развертки тока $v = 1-4$ мкА/сек. Пропускание тока постоянной силы моделирует работу электрода при неизменной концентрации двуокиси серы, второй способ соответствует плавному изменению концентрации SO_2 . Исследования проводили в кислых растворах, главным образом, в растворе 1 N серной кислоты, который считают подходящим электролитом для анализатора SO_2 [2]. При изготовлении вспомогательных электродов датчика важными требованиями являются их достаточная механическая прочность и хорошая электропроводность. Для улучшения электропроводности к материалу электрода добавили графит, содержание которого варьировалось от 25 до 75%. Чтобы электроды обладали достаточной механической прочностью, полученная смесь была пропитана раствором полистирола в дихлорэтаноле. Электроды были запрессованы в корпус датчика, аналогичный корпусу датчика кислорода [3] или в трубкообразную перфорированную полиэтиленовую пленку. Средняя масса электрода была около 5 граммов. Контакт с электродом осуществлялся с помощью графитового стержня.

Надо отметить, что разные электроды, как правило, не имели хорошо воспроизводимых потенциалов. Лучшими в этом отношении были электроды из двуокисей свинца и марганца. Значение потенциала PbO_2 -электрода, изготовленного из смеси двуокиси свинца и графита с добавкой полистирола, составляло в растворе 1 N серной кислоты 1580 ± 10 мВ по н. в. э. Потенциал PbO_2 -электрода, хотя и понижался добавлением сульфата, но

его использование в датчике без цепи обратной поляризации индикаторного электрода исключено из-за резкого уменьшения скорости электроокисления SO_2 при потенциалах выше $+1,4 \text{ В}$ [4]. Поляризация электрода (ΔE) при пропускании тока заметно зависела от состава электрода, главным образом от содержания графита, но также от концентрации кислоты. Из полученных данных следует, что ΔE в большей части обусловлено омическим сопротивлением системы. Это подтверждается и близкой к прямолинейной зависимостью ΔE от силы тока. У PbO_2 -электрода оптимального состава значение ΔE было $20\text{--}35 \text{ мВ/мА}$ ($v=1 \text{ мкА/сек}$). При опытах в гальваностатическом режиме включению тока сопутствовал значительно бóльший спад потенциала, чем дальнейшее уменьшение потенциала во времени: после включения тока в 1 мА спад потенциала составлял $15\text{--}25 \text{ мВ}$, в то время как в течение последующих 30 минут потенциал менялся всего на $5\text{--}10 \text{ мВ}$. Аналогичная картина наблюдалась при исследовании MnO_2 -электрода. Наши опыты показали, что для достижения хорошей электропроводности требуется довольно высокое содержание графита, примерно $50\text{--}60\%$. Содержание полистирола повышает омическое сопротивление и его следует добавлять в таком минимальном количестве, которое еще гарантирует механическую прочность электрода (около $2\text{--}3\%$).

В гальваническом датчике слой электролита между электродами значительно тоньше и омическое сопротивление системы, а тем самым и поляризация электрода несколько меньше. При умеренных концентрациях SO_2 выходной ток датчика меньше 1 мА . Изменение потенциала при этом не превышает $20\text{--}30 \text{ мВ}$ и главным недостатком PbO_2 -электрода остается высокое значение потенциала.

Значение потенциала свежеизготовленного электрода из смеси Hg_2SO_4 и графита в растворе $1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ составляло $870 \pm 20 \text{ мВ}$. Это значение потенциала сохранялось только до начала поляризационных измерений. После длительной нагрузки током устанавливалось новое, довольно стабильное значение потенциала $E=670 \pm 10 \text{ мВ}$. При гальванодинамических измерениях с возрастанием силы тока от нуля до $\approx 300 \text{ мкА}$ наблюдался очень крутой спад потенциала, который при дальнейшем увеличении I уменьшался. При первых опытах после выключения тока первоначальный потенциал полностью не восстанавливался. После достижения вышеуказанного нового значения потенциала зависимость E от I приближалась к прямолинейной и величина ΔE уменьшалась, особенно при малых силах тока. Окончательные значения ΔE остались в пределах $40\text{--}80 \text{ мВ/мА}$. Следовательно, поляризационные характеристики Hg_2SO_4 -электрода хуже чем у PbO_2 -электрода, значение потенциала малостабильное и низкое для применения в датчике, хотя и потенциал инди-

каторного электрода описанных в литературе датчиков [1, 2] не превышает 0,8 В.

Свежеизготовленный окиснортутный электрод из смеси HgO и графита имел в растворе 1 *N* H_2SO_4 значение потенциала $E=840\pm 20$ мВ, которое во время поляризационных измерений уменьшалось до 770 ± 10 мВ. Гальванодинамические кривые имели при малой силе тока (до 150—300 мкА) очень крутой спад потенциала ΔE , который несколько уменьшался в ходе измерений. Аналогичное поведение наблюдалось в случае Hg_2SO_4 -электрода. Таким образом, окиснортутный электрод в кислых растворах не имеет необходимых для вспомогательного электрода датчика поляризационных свойств.

Потенциал MnO_2 -электрода был наиболее стабильный и хорошо воспроизводимый. Значение потенциала электрода из равных количеств двуокиси марганца и графита, упроченного полистиролом, было в растворе 1 *N* H_2SO_4 1270 ± 5 мВ. Электроды с разным соотношением компонентов имели практически одинаковое значение потенциала, но установление стабильного E требовало много времени, иногда даже несколько суток. Спад потенциала на гальванодинамических кривых у большинства электродов составлял 15—30 мВ/мА, при уменьшении содержания графита ниже 50—40% эта величина быстро возрастала. Омическое сопротивление искусственной двуокиси марганца по сравнению с природной MnO_2 при равном содержании графита было больше, следовательно больше и величина ΔE . Зависимость потенциала MnO_2 -электрода от силы тока имела прямолинейную форму. На гальваностатических кривых изменение потенциала во времени было незначительным. Увеличением концентрации кислоты до 7,5 *N* удалось уменьшить ΔE примерно на 30%, при этом потенциал электрода увеличился на 50 мВ. При уменьшении концентрации кислоты наблюдались обратные явления.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что для датчика SO_2 самым подходящим вспомогательным электродом является упроченный полистиролом электрод из двуокиси марганца, содержащий не менее 50% графита. Значение его потенциала несколько выше оптимального, но при отсутствии окислов азота в анализируемой среде датчик может успешно работать на данном потенциале. Применяя обратную поляризацию индикаторного электрода, можно пользоваться и PbO_2 -электродом, поляризационные характеристики которого близки к характеристикам электрода из MnO_2 . Hg_2SO_4 - и HgO -электроды имеют нестабильные потенциалы и сильно поляризуются при нагрузке током. Вследствие этого потенциал индикаторного электрода может оказаться вне пределов плато предельного диффузионного тока реакции окисления SO_2 и, следовательно, применение данных электродов нецелесообразно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Chand R., US Patent 3.763.025, 1973.
2. Chand R., Shaw M., US Patent 3.622.488, 1971.
3. Марвет Р., Раудсепп И., Тенно Т., Уч. зап. Гартуского гос. ун-та, вып. 235, 94 (1969).
4. Сильк Т. Х., Кейс Х. Э., Двойной слой и адсорбция на твердых электродах, IV. Материалы Всесоюзного симпозиума, Гарту, 1975, с. 293.

Поступила 30/X 1976 г.

COUNTERELECTRODE OF GALVANIC SULFUR DIOXIDE SENSOR

A. Pruks, H. Keis

Summary

The characteristics of some electrodes have been investigated to use them as counterelectrodes of galvanic cells for measuring sulfur dioxide concentration. It has been shown that mercurous sulfate and mercurous oxide electrodes are not suitable in sulfur dioxide sensors. Lead dioxide and manganese dioxide electrodes have more suitable characteristics. A lead dioxide counterelectrode needs an external voltage source. The sulfur dioxide sensor with a manganese dioxide counterelectrode may be used without an external voltage source.

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТОКА АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ДАТЧИКА КИСЛОРОДА

Т. Тенно, А. Маширин, И. Раудсепп, В. Паст

Кафедра неорганической химии

Уточняется формула температурной зависимости выходного тока амперометрического датчика кислорода. Уточненная формула позволяет выразить температурную зависимость тока датчика с точностью до $\pm 1\%$.

Влияние температуры на ток амперометрического диффузионного датчика кислорода с пленочным индикаторным электродом [1] обусловлено зависимостью от температуры газопроницаемости полимерной пленки (полупроницаемой мембраны) [1—3]:

$$P_m = P_m^0 \exp(-E/RT), \quad (1)$$

где: P_m — коэффициент газопроницаемости, P_m^0 — стандартный коэффициент газопроницаемости, E — энергия активации процесса газопроницаемости, R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура.

Ток датчика кислорода при стационарном режиме диффузии газа через мембрану (I) линейно зависит от коэффициента газопроницаемости мембраны [1]:

$$I = nFS \frac{P_m}{l} \cdot c, \quad (2)$$

где: n — число электронов, участвующих в элементарном акте реакции, F — число Фарадея, S — величина поверхности индикаторного электрода датчика, l — толщина мембраны датчика, c — концентрация газа (кислорода) во внешней среде. На основании (1) и (2) температурная зависимость тока амперометрического датчика кислорода выражается формулой:

$$I = A \exp(-W/T), \quad (3)$$

где предэкспоненциальный множитель $A = nFS \frac{P_m^0}{l} c$; температурная постоянная датчика $W = \frac{E}{R}$.

Для обработки экспериментальных данных и нахождения параметров уравнения (3) его используют в форме:

$$I = I_0 \exp \frac{W(T - T_0)}{T_0 T}, \quad (4)$$

где T_0 — стандартное значение температуры, I_0 — величина тока датчика при $T = T_0$.

Так как I_0 является индивидуальным параметром датчика, то для исследования температурной зависимости тока амперометрического датчика более удобно обобщенное выражение в виде температурного коэффициента тока датчика:

$$k_t = \frac{I}{I_0} = \exp \frac{W(T - T_0)}{T_0 T} \quad (5)$$

или его логарифма:

$$\ln k_t = \frac{W}{T_0} - \frac{W}{T}. \quad (6)$$

Обработка с помощью уравнения (6) экспериментальных данных температурной зависимости тока амперометрических датчиков кислорода с полиэтиленовой и фторопластовой мембраной показывает (рис.), что это уравнение в общем удовлетворительно описывает эту зависимость [7]. Но величина расхождений (табл., гр. 2, 3) между экспериментальными данными и результатами расчета по формуле (5) достигает $\pm 4,6\%$ для датчиков кислорода с полиэтиленовой мембраной и $\pm 3,2\%$ для датчиков с фторопластовой мембраной.

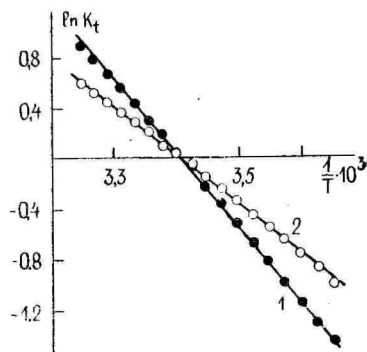


Рис. Температурная зависимость тока амперометрических датчиков кислорода: 1 — теоретическая зависимость для полиэтилена, 2 — теоретическая зависимость для фторопласта (точки — экспериментальные данные, сплошные линии — результат расчета).

Таблица

Данные о погрешности расчетных значений температурного коэффициента тока электрохимического датчика кислорода по отношению к экспериментальным данным

Т °К	Погрешность (в%) без учета темпер. сдвига		Погрешность (в%) с учетом темпер. сдвига	
	полиэтилен	фторопласт	полиэтилен	фторопласт
1	2	3	4	5
274	4,51	2,83	0,98	0,24
276	1,28	1,14	-0,22	-0,05
280	0,00	0,00	0,25	0,00
282	-1,05	-1,24	0,61	-0,25
278	-2,80	-1,97	-0,02	-0,20
284	-3,41	-2,67	0,17	-0,30
286	-3,80	-3,63	0,26	-0,83
288	-4,53	-3,35	-0,20	-0,31
290	-4,66	-2,94	-0,35	0,17
292	-4,47	-2,97	-0,43	0,07
294	-4,56	-3,63	-1,01	-0,77
296	-3,83	-3,12	-0,98	-0,61
298	-2,32	-2,81	-0,38	-0,76
300	-0,94	-1,94	-0,08	-0,48
302	0,00	-0,89	-0,36	-0,11
304	1,19	0,00	-0,54	0,00
306	3,21	1,20	0,00	0,34
308	4,56	2,17	-0,25	0,37

Сопоставление величины погрешности теоретических данных (по отношению к экспериментальным) с допустимой погрешностью серийно выпускаемых анализаторов растворенного кислорода, основанных на применении амперометрических датчиков кислорода, показывает, что точность формул (5) и (6) недостаточна. Если в 1960—1965 гг. серийные анализаторы кислорода имели допустимую погрешность около $\pm 5\%$, то к 1970—1975 гг. допустимая погрешность лучших образцов этих приборов была снижена до $\pm 2\%$.

Для соответствующего теоретического обеспечения опытно-конструкторских разработок анализаторов кислорода необходимо повышение точности математического воспроизведения характеристик амперометрических датчиков кислорода. Монотонный характер погрешности теоретических данных (табл., гр. 2, 3) указывает на закономерность причин погрешности и на наличие дополнительных температурных факторов, не учтенных в математической модели (3) зависимости тока датчика от температуры.

Аналогичная проблема решалась в физике по уточнению математической модели температурной зависимости типа:

$$R_t = R_0 \exp(B/T), \quad (7)$$

где: R_t — некоторое свойство вещества (например, электрическое сопротивление), R_0 — предельное значение R_t при $T \rightarrow \infty$, B — температурная постоянная, T — температура вещества. Было предложено [4—6] несколько уточненных математических моделей температурной зависимости. Соответствующие модели для температурной зависимости тока амперометрических датчиков:

$$I = A_W \exp\left(-\frac{W_T}{T}\right), \quad (8)$$

где $A_W = \text{const}$, $W_T = W(T)$.

$$I = A_T \exp\left(-\frac{W}{T}\right), \quad (9)$$

где: $A_T = A(T)$, $W = \text{const}$,

$$I = A_0 \exp\left(-\frac{W_0}{T - \Theta}\right), \quad (10)$$

где: $A_0 = \text{const}$, $W_0 = \text{const}$, $\Theta = \text{const}$.

Лучшую воспроизводимость экспериментальных данных дает та из формул (8, 9, 10), которая в большей степени отражает физическое содержание процессов в амперометрическом датчике.

Основным процессом, определяющим ток датчика, является диффузия молекул газа через полимерную мембрану. Коэффициент газопроницаемости полимерной мембраны (P_m) непосредственно связан с коэффициентом диффузии (D) газа в полимерном материале [1, 3].

$$P_m = D\sigma \quad (11)$$

где: σ — коэффициент растворимости газа в полимере. Теория диффузии низкомолекулярных газов в полимерах [3], учитывающая, кроме размеров диффундирующих молекул, и молекулярные свойства полимерной среды, предлагает формулу зависимости коэффициента диффузии от температуры в виде:

$$\ln \frac{D}{D_0} = B \left(\frac{1}{\Psi_0} - \frac{1}{\Psi} \right), \quad (12)$$

где: D_0 — стандартное значение коэффициента диффузии, B — минимальный размер отверстия, необходимый для перемещения диффундирующей молекулы, $\Psi = \Psi_c + \Delta\alpha(T - T_c)$ — доля свободного объема диффузионной среды, Ψ_0 — стандартное значение Ψ , $\Delta\alpha$ — разность коэффициентов теплового расширения полимеров

выше и ниже температуры стеклования $T = T_c$, Ψ_c — доля свободного объема диффузионной среды при температуре T_c . Уравнению (12) легко придать форму, соответствующую выражению (10):

$$D = A' \exp \left(- \frac{W'}{T - \Theta} \right), \quad (13)$$

где $A' = D_0 \exp \frac{B}{\Psi_0}$; $W' = \frac{B}{\Delta \kappa}$ — температурная постоянная величины D , $\Theta = T_c - \Psi_c / \Delta \kappa$ — температурный сдвиг начала координаты T .

На основании уравнений (11) и (13) коэффициент газопроницаемости зависит от температуры по уравнению:

$$P_m = \sigma A' \exp \left(- \frac{W'}{T - \Theta} \right), \quad (14)$$

где $\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta H/RT)$ [1, 3], поэтому полное выражение коэффициента газопроницаемости получается:

$$P_m = A' \sigma_0 \exp \left[- \left(\frac{W'}{T - \Theta} + \frac{\Delta H}{RT} \right) \right]. \quad (15)$$

Так как теплота растворения газов ΔH в полимерах достаточно мала [3], т. е. $\frac{\Delta H}{RT} \ll \frac{W'}{T - \Theta}$, то можно приближенно считать, что

$$\frac{\Delta H}{RT} + \frac{W'}{T - \Theta} \approx \frac{W_0}{T - \Theta}. \quad (16)$$

На основании (16) коэффициент газопроницаемости принимает вид:

$$P_m \approx A' \sigma_0 \exp \left(- \frac{W_0}{T - \Theta} \right) \quad (17)$$

На основании уравнений (2) и (17) ток амперометрического диффузионного датчика зависит от температуры по уравнению:

$$I = nFS \frac{\sigma_0}{l} cD_0 \exp \left(\frac{B}{\Psi_0} \right) \exp \left(- \frac{W_0}{T - \Theta} \right), \quad (18)$$

где $nFS \frac{\sigma_0}{l} cD_0 \exp \left(\frac{B}{\Psi_0} \right) = \text{const.}$

Таким образом, получено уравнение (18), описывающее температурную зависимость тока амперометрического датчика, совпадающее с уравнением модели (10). Такое совпадение позволяет принять уравнение (10) как уточненную модель температурной зависимости тока амперометрического датчика.

Для обработки экспериментальных данных и нахождения параметров уравнения (10) его целесообразно привести к виду

$$I = I_0 \exp \frac{W_0(T - T_0)}{(T_0 - \Theta)(T - \Theta)}. \quad (19)$$

Уравнение (19) можно переписать в виде

$$k_t = \exp \frac{W_0(T - T_0)}{(T_0 - \Theta)(T - \Theta)}, \quad (20)$$

где $k_t = \frac{I}{I_0}$

Обработка с помощью уравнения (20) экспериментальных данных по температурной зависимости тока амперометрических датчиков кислорода с полиэтиленовой и фторопластовой мембранами показывает (табл., гр. 4, 5), что это уравнение воспроизводит экспериментальные данные с погрешностью не более $\pm 1\%$ для датчиков с полиэтиленовой мембраной и не более $\pm 0,6\%$ для датчиков с фторопластовой мембраной. Такая точность математического воспроизведения экспериментальных данных температурной зависимости тока амперометрических датчиков позволяет применить его для современных опытно-конструкторских разработок анализаторов кислорода.

Характер распределения погрешностей полученных данных температурной зависимости тока датчиков кислорода (табл., гр. 4, 5) позволяет предполагать наличие неучтенных предлагаемой формулой более тонких факторов. Предлагаемая уточненная формула температурной зависимости тока амперометрических датчиков кислорода может обеспечить выявление более точных температурных закономерностей показаний амперометрических датчиков и стать основой для более совершенной математической модели этих закономерностей в целом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мансу К. Н., Окуп Д. А., Рейллей С. Н., J. Electroanalyt. Chem., 4, 65 (1962).
2. Иолланов Ю. М., Физические и механические свойства полиэтилена и полипропилена. М., «Знание», 1966, стр. 219.
3. Рейтлингер С. А., Проницаемость полимерных материалов. М., «Химия», 1974, стр. 24.

4. Sachse H. B., Electron. Inds., 18, 81 (1959).
5. Armstrong H. L., Electron. Inds., 19, 118 (1960).
6. Малиновский А., Изв. Геофиз. ин-т, Бълг. АН, 2, 249 (1961).
7. Tenno T., Бергманн К., Тамм Л., РAUDСЕПП И., ПАСТ В.,
Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 378, 110 (1976).

Поступила 9/XII 1976 г.

THE INFLUENCE OF TEMPERATURE ON THE CURRENT OF ELECTROCHEMICAL OXYGEN SENSOR.

T. Tenno, A. Maširin, J. Raudsepp, V. Past

Summary

The dependence of the current of the electrochemical oxygen sensor on temperature has been investigated. The dependence of the equation of the sensor's current — temperature has been corrected on the basis of the experimental data. The corrected equation of the current at different temperatures enables us to obtain the electrochemical oxygen sensor in its value more exactly than one per cent.

ОГЛАВЛЕНИЕ

П. Варес, Л. Тамм, Ю. Тамм. Исследование перенапряжения водорода на железе в сернокислых растворах	3
P. Vares, L. Tamm, J. Tamm. Study of the Hydrogen Overpotential on Iron in Sulphuric Acid Solutions. <i>Summary</i>	7
Л. Тамм, Ю. Тамм. Изучение катодного выделения водорода на никеле в метанольных растворах щелочи	8
L. Tamm, J. Tamm. Cathodic Hydrogen Evolution on Nickel in Methanolic Solutions of LiOH. <i>Summary</i>	12
А. Тьюр, В. Лоодмаа, В. Паст. Изучение поведения катоднополяризованного магниевго электрода в щелочной среде	13
A. Tüür, V. Loodmaa, V. Past. Cathodic Behaviour of Magnesium Cathode in Alkaline Medium. <i>Summary</i>	13
Р. Пуллеритс, М. Молдау, В. Паст. Сравнительное изучение адсорбции ионов тетраалкиламмония на сурьме и висмуте	20
R. Pullerits, M. Moldau, V. Past. Comparative Study of Adsorption of Teraalkylammonium Cations on Antimony and Bismuth Electrodes. <i>Summary</i>	29
Р. Пуллеритс, М. Молдау, В. Паст. Адсорбция алифатических спиртов на сурьяном электроде	30
R. Pullerits, M. Moldau, V. Past. Adsorption of Normal Aliphatic Alcohols on Antimony Electrode. <i>Summary</i>	38
М. Вяэртнуу, М. Сальве, У. Пальм. Строение плотной части двойного электрического слоя на перезаряженной поверхности электрода	39
M. Väärtnuu, M. Salve, U. Palm. Structure of Inner Part of Electrical Double Layer on Recharged Electrode Surface. <i>Summary</i>	58
М. Вяэртнуу, Н. Палтусова, У. Пальм. Адсорбция анионов бромидна на висмуте из этанольной среды	59
M. Väärtnuu, N. Paltusova, U. Palm. Adsorption of Bromide Ions on Bismuth in Ethanol. <i>Summary</i>	65
Э. Юриадо, У. Пальм. Специфическая адсорбция анионов на висмутовом электроде из растворов в диметилсульфоксиде	66
E. Jüriado, U. Palm. Specific Adsorption of Anions on Bismuth Electrode From Solutions in Dimethylsulphoxide. <i>Summary</i>	75
Ю. Эрлих, Т. Эрлих, У. Пальм. Свойства адсорбционных слоев и поверхностная активность алифатических соединений на висмутовом электроде	76

J. Ehrlich, T. Ehrlich, U. Palm. Properties of Adsorbed Layer and Surface Activity of Aliphatic Compounds on Bismuth Electrode. <i>Summary</i>	85
Ю. Эрлих, Т. Эрлих, У. Пальм. Адсорбционное поведение алифатических аминов на висмутовом электроде	87
J. Ehrlich, T. Ehrlich, U. Palm. Adsorption Behaviour of Aliphatic Amines on Bismuth Electrode. <i>Summary</i>	95
А. Алумаа, У. Пальм. Адсорбция органических соединений на границе раздела висмут/диметилформаид	96
A. Alumaа, U. Palm. Adsorption of Organic Compounds at the Bismuth-Dimethylformamide Interface. <i>Summary</i>	104
Ю. Эрлих, Т. Эрлих, У. Пальм. Изучение анодного окисления нитрита на золоте	105
J. Ehrlich, T. Ehrlich, U. Palm. Investigation of Anodic Oxidation of Nitrite Ions on Gold. <i>Summary</i>	113
Т. Сильк. Исследование окисления двуокиси серы на золотом электроде в кислой среде	115
T. Silk. Investigation of Electrooxidation of Sulfur Dioxide on Gold Electrode in Acidic Solutions. <i>Summary</i>	127
Т. Сильк, А. Прукс, Х. Кейс. Электрохимический анализатор для определения концентрации двуокиси серы	128
T. Silk, A. Pruks, H. Keis. Electrochemical Sulfur Dioxide Sensor. <i>Summary</i>	132
А. Прукс, Х. Кейс. Вспомогательный электрод гальванического датчика концентрации двуокиси серы	133
A. Pruks, H. Keis. Counterelectrode of Galvanic Sulfur Dioxide Sensor. <i>Summary</i>	137
Т. Тенно, А. Маширин, И. Раудсепп, В. Паст. Температурная зависимость тока амперометрического датчика кислорода	138
T. Tenno, A. Maširin, J. Raudsepp, V. Past. The Influence of Temperature on the Current of Electrochemical Oxygen Sensor. <i>Summary</i>	144

Ученые записки Тартуского государственного университета. Выпуск 441.
Труды по химии XI (1). Электрохимия. На русском языке. Резюме на ан-
глийском языке. Тартуский государственный университет. ЭССР, г. Тарту,
ул. Юликооли, 18. Ответственный редактор У. Пальм. Корректоры Н. Чика-
лова, И. Пауска, Г. Лийв. Сдано в набор 20 V 1977. Подписано к печати 08.
XII 1977. Бумага печатная № 1, $60 \times 90^{1/16}$. Печ. листов 9,25. Учетно-изд. лис-
тов 9,02. Тираж 500. МВ-07346. Заказ № 2674. Типография им. Х. Хейдеманна,
ЭССР, г. Тарту, ул. Юликооли, 17/19. I

Цена 1 руб. 40 коп.