

TARTU RIIKLIKU ÜLIKOOLI TOIMETISED
УЧЕННЫЕ ЗАПИСКИ
ТАРТУСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
ACTA ET COMMENTATIONES UNIVERSITATIS TARTUENSIS
ALUSTATUD 1893. a. VIHK 378 ВПУСК ОСНОВАНЫ в 1893 г.

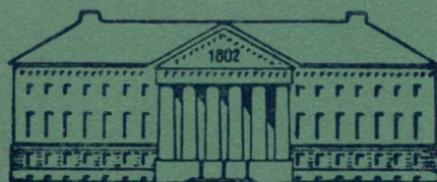
KEEMIA-ALASED TÖÖD

(ELEKTROKEEMIA)

ТРУДЫ ПО ХИМИИ

(ЭЛЕКТРОХИМИЯ)

X (I)



TARTU 1976

TARTU RIIKLIKU ÜLIKOOLI TOIMETISED
УЧЕННЫЕ ЗАПИСКИ
ТАРТУСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
ACTA ET COMMENTATIONES UNIVERSITATIS TARTUENSIS

Alustatud 1893. a.

Vihik **378** Выпуск

Основаны в 1893 г.

KEEMIA-ALASED TÖÖD
(ELEKTROKEEMIA)

ТРУДЫ ПО ХИМИИ
(ЭЛЕКТРОХИМИЯ)

X (I)

ТАРТУ 1976

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

Redaktsioonikolleegium: M.-L. Allsalu, T. Ilomets, U. Palm,
V. Palm, V. Past, L. Suit
Vastutav toimetaja U. Palm

ИЗУЧЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ КАТОДНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА НИКЕЛЕ В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ

Л. Тамм, Ю. Тамм, В. Паст

Кафедра неорганической химии

Изучено влияние концентрации щелочного раствора на перенапряжение водорода на никелевых электродах с механически обработанной и электролитически полированной поверхностью. Наряду с поляризационными измерениями проведено определение стехиометрического числа реакции выделения водорода и емкости никелевых электродов. В области рН от 12 до 14 не обнаружено заметной зависимости перенапряжения ни от концентрации щелочи, ни от рН при постоянной общей концентрации электролита. Предположено, что в щелочной среде катодное выделение водорода на меньшей части поверхности никелевого электрода протекает по механизму замедленной рекомбинации атомов водорода, а на большей части замедленной стадией является разряд протонов из молекул воды.

В продолжение работ по изучению перенапряжения η водорода на никеле в щелочных растворах [1] в настоящем сообщении излагаются результаты изучения влияния концентрации щелочи на η .

В литературе встречаются весьма противоречивые сведения о влиянии состава щелочного раствора на перенапряжение водорода на никеле. В работах [2, 3] была обнаружена значительная зависимость η от концентрации чистой щелочи: при десятикратном разбавлении раствора NaOH η увеличивался на 45—60 мв в интервале концентраций 1,0—0,01 N и на 22 мв в интервале 0,01—0,001 N. В работе [4] $\partial\eta/\partial\text{pH} = -10 \div -26$ мв. Однако в [5] отсутствовала зависимость η от концентрации щелочи в интервале рН от 10,7 до 13,7. Поскольку в работах [2—4] применялись никелевые электроды, прокаленные в атмосфере водорода, а в [5] никелевые электроды получали напылением металла на стекло в вакууме, то может возникнуть вопрос, не обусловлена ли

разная зависимость η от состава раствора различиями в способах подготовки поверхности. Поэтому в настоящей работе влияние состава раствора на перенапряжение водорода изучалось на разных никелевых электродах.

Исследуемые электроды изготовлены из никеля электронно-лучевой плавки [6], и их поверхность подготавливалась тремя различными способами: а) механическая зачистка тонким кварцевым порошком; б) химическое полирование; в) электрохимическое полирование. Методика подготовки электродов описана более подробно в [7]. Исследуемые растворы готовились на тридистилляте из реактивов квалификации «ос. ч.». Все исследуемые растворы проходили предварительную электрохимическую очистку, а соль K_2SO_4 дополнительно прокаливалась при температуре $700-800^\circ C$.

Изучение влияния состава раствора на перенапряжение водорода проведено как при постоянной общей концентрации электролита, так и в щелочи без добавки соли. Измерения выполнялись как на отдельных электродах, так и на одном электроде в нескольких растворах. В последнем случае замена растворов производилась в гальваностатических условиях поляризации исследуемого электрода. Во всех опытах измерялись кривые спада перенапряжения (КСП) после отключения внешней поляризации и кривые переключения тока (КПТ), на основе которых рассчитывалась емкость никелевых электродов в области потенциалов от $-0,3$ до $+0,2$ в (по отношению к потенциалу равновесного водородного электрода в том же растворе — шкала φ_r).

Изучение влияния рН раствора на перенапряжение водорода в чистой щелочи ($0,05-1,0 N KOH$) и в системе $x N KOH + (1-x) N K_2SO_4$ при $x=0,01-1,0 N$ показало, что в этом интервале рН ($13,9-12$) η практически не зависит от состава раствора (рис.). Такие результаты получены как при сравнении поляризационных кривых, измеренных на отдельных электродах в разных растворах, так и при проведении измерений со сменяемыми растворами на одном и том же электроде. Наиболее четкие результаты дают исследования со сменяемыми растворами, когда во

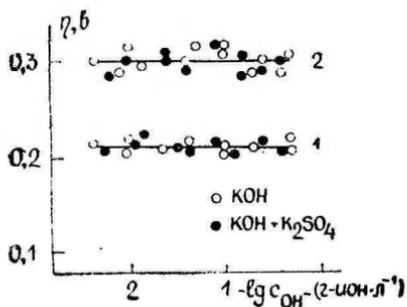


Рис. Зависимость перенапряжения водорода на никеле от концентрации KOH : 1 — на электроде с механически зачищенной поверхностью при $i=10^{-3} а/см^2$; 2 — на электрохимически полированном электроде при $i=10^{-4} а/см^2$.

время замены раствора можно следить за величиной η при постоянной плотности поляризующего тока. Оказалось, что перенапряжение сохраняло постоянное значение с точностью до ± 5 мв в случае электродов с механически обработанной поверхностью и до ± 10 мв в случае электролитически (химически или электрохимически) полированной поверхности. В ряде опытов с полированными электродами наблюдалось некоторое изменение η (на 10—20 мв) в течение 1—2 часов после замены раствора, однако это, по-видимому, связано с изменением состояния поверхности электрода.

На электродах с механически обработанной поверхностью проводились поляризационные измерения вблизи потенциала равновесного водородного электрода, что позволяло определить величину стехиометрического числа ν' из выражения

$$\nu' = \frac{2F}{RT} \left(\frac{\partial \eta}{\partial i} \right)_{\eta \rightarrow 0} \cdot i'_0,$$

где i'_0 — экстраполированный ток обмена, $\left(\frac{\partial \eta}{\partial i} \right)_{\eta \rightarrow 0}$ — наклон

поляризационных кривых при малых перенапряжениях ($\eta < 10$ мв). Определенное таким образом ν' не зависело от состава раствора и имело значение 1,8—2,0.

На электродах с механически обработанной поверхностью выполнены измерения при разных давлениях водорода в пространстве исследуемого электрода, чтобы проверить, как никель работает в качестве водородного электрода. Давление водорода понижали путем продувания чистого гелия. В этих опытах в пространстве исследуемого электрода, кроме никелевого, находился платиновый электрод. Потенциал обоих электродов измерялся по отношению к потенциалу водородного электрода сравнения при нормальном давлении водорода (1 атм). При отсутствии внешней поляризации при нормальном давлении водорода потенциал как никелевого, так и платинового электродов равнялся нулю (± 1 мв). Снижение давления водорода вызывало сдвиг потенциала исследуемых электродов в сторону анодных потенциалов. До значения 0,05 в потенциал обоих электродов сдвигался в одинаковой мере, а в более анодной области потенциал никелевого электрода сдвигался меньше, чем платинового.

В работах [8] выдвинуто предположение, что катодное выделение водорода на никеле в щелочной среде протекает через щелочной металл, причем замедленной стадией является рекомбинация атомарного водорода на поверхности электрода. Если это так, то ток обмена реакции разряда и ионизации щелочного металла должен иметь большее значение, чем ток обмена стадии рекомбинации. В этом случае потенциал никелевого электрода в

условиях отсутствия внешней поляризации не должен быть потенциалом равновесного водородного электрода в данном растворе, а должен зависеть от концентрации катионов в растворе.

С другой стороны, хорошо известно, что для разряда щелочных катионов в водных растворах на твердых металлах необходимо образование интерметаллического соединения щелочного металла с металлом электрода [9]. Обычно внедрение щелочных металлов даже в электроды из металла, с которым щелочной металл образует интерметаллиды, протекает при сравнительно высоких отрицательных потенциалах. Однако, по литературным данным [10], щелочные металлы не образуют с никелем интерметаллидов. Согласно работе [11], некоторое накопление лития на поверхности никелевого электрода происходит при перенапряжениях выше 0,5 в, а калий в этих условиях практически не накапливается на никеле. Поэтому разряд щелочных катионов на никеле при невысоких перенапряжениях маловероятен.

В настоящей работе потенциал никелевых электродов после отключения внешней поляризации относительно быстро принимал значение, совпадающее с потенциалом равновесного водородного электрода. В литературе указывается на возможность применять никель для определения рН раствора [12]. Из факта, что равновесный потенциал никелевого электрода хорошо реагирует на изменение рН в щелочных растворах, нельзя еще сделать однозначного заключения, что никель работает в качестве обратимого водородного электрода, поскольку изменение потенциала электрода с изменением концентрации OH^- -ионов может быть обусловлено реакцией между OH^- -ионами и поверхностью никеля, например по реакции $\text{Ni} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{NiOH}_{\text{адс}} + e$. Для уяснения вопроса, является ли никелевый электрод в щелочных растворах действительно обратимым водородным электродом, и были проведены опыты с изменением парциального давления водорода над раствором. Эти опыты показали, что до потенциала 50 мв, чему соответствует изменение парциального давления водорода почти на два порядка, потенциалы никелевого и платино-водородного электродов точно совпадают. Отсюда следует, что никелевый электрод в щелочной среде действительно является обратимым водородным электродом. При более анодных потенциалах (т. е. при более низких давлениях водорода) начинается существенное окисление поверхности никелевого электрода и он перестает работать в качестве обратимого водородного электрода. Из вышесказанного можно заключить, что вблизи потенциала $\varphi = 0$ потенциал никелевого электрода определяется только реакцией $\text{H}_2\text{O} + e \rightleftharpoons \text{H}_{\text{адс}} + \text{OH}^-$, а не другими реакциями. Поэтому можно предположить, что катодное выделение водорода на никеле, по меньшей мере при невысоких перенапряжениях, протекает непосредственно из молекул воды, а не через щелочной металл.

Расчеты емкости никелевых электродов из КСП и КПТ проводились способом, описанным в [1]. Количество электрохимически активного вещества Q_k определялось по площади под C, η -кривыми до $\eta=0$ в с учетом емкости двойного слоя и шероховатости поверхности. Значения Q_k на $см^2$ истинной поверхности для разных никелевых электродов в $0,5N$ КОН в зависимости от начального перенапряжения η_H приведены в таблице 1.

Таблица 1

Способ подготовки поверхности электрода	$Q_k, \text{ мккул/см}^2$ при $\eta_H, \text{ в}$			
	0,30	0,25	0,20	0,15
Механическая зачистка		22 ± 3	18 ± 3	14 ± 3
Электрохимическое полирование	10 ± 2	9 ± 2	8 ± 2	7 ± 2
Химическое полирование	12 ± 2	10 ± 2	8 ± 2	6 ± 2

Из этих данных видно, что с увеличением η_H наблюдается некоторое повышение количества электрохимически активного вещества. Возможно, что не все количество электричества связано с ионизацией адсорбированного атомарного водорода, а частично — с адсорбцией ОН-радикалов при низких перенапряжениях. Несколько бóльшие значения Q_k в случае механически обработанных электродов могут быть обусловлены не только большей активностью к адсорбции атомарного водорода, но и большей адсорбцией ОН-радикалов на поверхности этих электродов.

Зависимость заполнения поверхности никелевого электрода электрохимически активным водородом от перенапряжения указывает на замедленность стадии десорбции катодного выделения водорода, а независимость η от концентрации щелочи говорит о том, что этой стадией, по всей вероятности, является рекомбинация атомарного водорода.

Однако определенное в данной работе изменение заполнения поверхности не отвечает результатам расчетов, проведенных исходя из теории замедленной рекомбинации [13]. В таблице 2 приведены величины заполнения поверхности в зависимости от перенапряжения, рассчитанные в этой работе для никеля в щелочной среде, которые обеспечивают нормальный наклон полупологарифмической поляризационной кривой и появление предельного тока при $2 \cdot 10^2 \text{ а/см}^2$.

Таблица 2

$\eta, \text{ в}$	0	0,06	0,12	0,18	0,23	0,35	0,47	0,59	0,82
θ	0,31	0,36	0,41	0,46	0,51	0,61	0,71	0,80	0,97

На основе определенного в настоящей работе количества электрохимически активного вещества можно рассчитать только заполнение поверхности никеля катодным водородом Θ_K , поскольку определение заполнения поверхности атомарным водородом при потенциале равновесного водородного электрода Θ_0 связано с большими трудностями, которые обусловлены адсорбцией кислорода на никеле при положительных потенциалах. Так как общее заполнение поверхности адсорбированным водородом $\Theta = \Theta_0 + \Theta_K$, то можно сравнивать зависимость Θ_K от перенапряжения. Так, для химически полированного никелевого электрода Θ_K имеет следующие значения: при $\eta_H = 0,30$ в $\Theta_K = 5,0$; $\eta_H = 0,25$ в $\Theta_K = 4,2$; $\eta_H = 0,20$ в $\Theta_K = 3,3$; $\eta_H = 0,15$ в $\Theta_K = 2,5$. Сравнение показывает, что изменение Θ_K в зависимости от перенапряжения, определенное в настоящей работе, явно меньше рассчитанного исходя из рекомбинационной теории. Несколько лучшее совпадение с теорией можно получить, если предположить, что замедленная рекомбинация доминирует примерно на четвертой части общей поверхности электрода. Значение стехиометрического числа ν' , определенное в настоящей работе, также не согласуется с предположением, что рекомбинация является замедленной стадией на всей поверхности электрода. На большей части поверхности (около трех четвертых) выделение водорода протекает по механизму замедленного разряда. Сложная форма $\eta, \lg i$ -кривых на никеле в щелочной среде указывает на то, что при более высоких перенапряжениях удаление адсорбированного водорода происходит с участием реакции электрохимической десорбции [14].

Если реакции замедленного разряда на большей и замедленной рекомбинации на меньшей части поверхности протекают со сравнимыми скоростями, то перенапряжение должно в некоторой мере зависеть от концентрации щелочи. Учитывая практическую независимость ψ_1 -потенциала на никеле от концентрации электролита в кислой среде [15], можно предположить, что и в щелочной среде ψ_1 -потенциал на никелевом электроде практически не зависит от состава раствора, что уменьшает общую зависимость перенапряжения от концентрации щелочи. Некоторую роль в уменьшении зависимости перенапряжения от рН раствора может играть изменение энергии связи Me-H в зависимости от концентрации КОН.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тохвер Л., Тамм Ю., Паст В., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 289, 3 (1971); Тамм Ю. К., Сильк Т. Г., Тохвер Л. В., Паст В. Э., Двойной слой и адсорбция на твердых электродах, III. Материалы симпозиума. Тарту, 1972, с. 237.
2. Луковцев П., Левина С., Фрумкин А., Ж. физ. химии, 13, 916 (1939).

3. Луковцев П., Левина С., Ж. физ. химии, 21, 599 (1947).
4. Voskris J. O.M., Potter E. C., J. Chem. Phys., 20, 614 (1952).
5. Matsuda A., Ohmori T., J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ., 10, 203 (1962).
6. Тихоновский А. Л., Авт. сварка, вып. 8, 54 (1964).
7. Тамм Л., Тамм Ю., Паст В., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 332, 3 (1974).
8. Ohmori T., Matsuda A., J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ., 15, 201 (1968); 17, 39 (1969).
9. Кабанов Б. Н., Астахов И. И., Киселева И. Г., Успехи химии, 34, 1813 (1965).
10. Корнилов И. И., Матвеева Н. М., Пряхина Л. И., Полякова Р. С., Металлохимические свойства элементов периодической системы. «Наука», М., 1966.
11. Сильк Т., Тамм Ю., Паст В., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 332, 38 (1974).
12. Березина С. И., Воздвиженский Г. С., Дезидерьев Г. П., Докл. АН СССР, 77, 53 (1951); Березина С. И., Воздвиженский Г. С., Ж. прикл. химии, 24, 832 (1951).
13. Kita H., Yamazaki T., J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ., 11, 10 (1963).
14. Тамм Ю., Паст В., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 235, 20 (1969).
15. Тамм Л., Тамм Ю., Паст В., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 332, 12 (1974).

Поступила: 25/III 1975 г.

VESINIKU KATOODSE ERALDUMISE SEADUSPÄRASUSTE URIMINE NIKLIL LEELISELISTES LAHUSTES

L. Tamm, J. Tamm, V. Past

Resümee

Uuriti leelise lahuse kontsentratsiooni mõju vesiniku ülepingele mehaaniliselt töödeldud ja elektrolüütiliselt poleeritud pinnaga nikkelelektroodidel. Leiti, et pH vahemikus 12—14 vesiniku ülepinge praktiliselt ei sõltu leelise kontsentratsioonist ja pH-st konstantsel elektrolüüdi üldkontsentratsioonil. Galvanostaatilisest ümberlülituskõveratest määrati elektroodide mahtuvus ja elektroodil adsorbeerunud elektrokeemiliselt aktiivse vesiniku hulga sõltuvus ülepingest. Eksperimentaalsete tulemuste seletamiseks on tehtud oletus, et leeliselises keskkonnas vesiniku katoodne eraldumine niklil toimub eri pinnaosadel erineva mehhanismi järgi: väiksemal osal pinnast on limiteerivaks staadiumiks vesiniku aatomite aeglane rekombinatsioon, suuremal osal pinnast — aeglane prootonite neutralisatsioon vee molekulidest.

INVESTIGATION OF THE REGULARITIES OF CATHODIC HYDROGEN EVOLUTION ON NICKEL IN ALKALINE SOLUTIONS

L. Tamm, J. Tamm, V. Past

Summary

The influence of the concentration of alkaline solution on the hydrogen overpotential has been studied on mechanically treated and electrolytically polished nickel electrodes. It has been established that the hydrogen overpotential depends neither on the alkali concentration nor on the pH of solution in the pH range from 12 to 14. The capacity of nickel electrodes and the quantity of electrochemically active adsorbed hydrogen on different overpotentials have been determined on the basis of galvanostatic transients. It is assumed that in alkaline media the discharge of protons from water molecules is rate-determining on the greater part of the nickel electrode surface but hydrogen evolution on a small part of the surface is limited by recombination of adsorbed hydrogen atoms.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЯ КАТОДНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА НИКЕЛЕ В СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ

Ю. Тамм, Л. Тамм, А. Пикат

Кафедра неорганической химии

Исследованы закономерности катодного выделения водорода на никеле в растворах серной кислоты и в системе $H_2SO_4 + K_2SO_4$. Обнаружено, что в подкисленных растворах K_2SO_4 наклон полулогарифмической поляризационной кривой при умеренных плотностях катодного тока увеличивается из-за концентрационной поляризации по ионам гидроксония. Изменение рН прикатодного слоя раствора, определенное при помощи микро-платино-водородного электрода, зависело как от состава раствора, так и условий поляризации и достигало 8 единиц. Установлено, что различия в закономерностях катодного выделения водорода на никеле в растворах чистой серной кислоты и с добавкой соли практически полностью обусловлены различием в изменении рН прикатодного слоя раствора.

Для выяснения механизма катодного выделения водорода и, особенно, влияния ϕ_1 -потенциала на скорость этой реакции необходимо проводить измерения в растворах подкисленных солей. Однако в этих растворах возможно возникновение концентрационной поляризации, которая может существенным образом исказить форму поляризационной кривой. Поскольку концентрационная поляризация по ионам водорода вызывает изменение рН в прикатодном слое раствора, то для измерения этой величины могут быть использованы различные методы определения рН. Более надежные результаты дают методы, основанные на непосредственном определении рН в растворе. Для этой цели применяются стеклянный, сурьмяной и платино-водородный электроды [1]. В настоящей работе измерения рН в прикатодном пространстве проводились при помощи микро-платино-водородного электрода с видимой поверхностью $0,008 \text{ см}^2$. Электродом служила торцевая поверхность проволоки из платины, впаянной в

тонкий стеклянный капилляр. Перед измерениями электрод платинировался и регулярно проходил цикл анодно-катодной активации. Специальное приспособление позволяло варьировать расстояние микро-платинового электрода от поверхности исследуемого никелевого электрода и измерять это расстояние при помощи микрометрической системы с точностью 10 мкм.

Измерения перенапряжения катодного выделения водорода проводились в системах $x N \text{H}_2\text{SO}_4 + (1-x) N \text{K}_2\text{SO}_4$ и $y N \text{H}_2\text{SO}_4 + (0,1-y) N \text{K}_2\text{SO}_4$, где x варьировался от 1 *N* до 0,005 *N* и y — от 0,1 *N* до 0,005 *N*. Растворы готовились из дважды перегнанной серной кислоты («ос. ч.»), а соль («ос. ч.») прокаливалась при температуре 750—800 °С. Все растворы проходили дополнительную электрохимическую очистку. Системы с концентрацией кислоты меньше 0,1 *N* составлялись из предварительно очищенных растворов серной кислоты и слабо подкисленной соли. Исследуемые электроды из никеля электроннолучевой плавки проходили перед каждым опытом механическую зачистку кварцевым порошком (согласно методике, описанной в [2]). Исследуемый электрод вставлялся в пустую измерительную часть ячейки, которая затем насыщалась водородом в течение 2—3 часов. Остальные части ячейки приводились уже ранее в рабочее состояние. После этого исследуемый электрод присоединялся к поляризационной цепи и в пространство его впускался раствор, предварительно насыщенный водородом в отдельной части ячейки. Затем раствор дополнительно насыщался водородом в течение 15 минут при поляризации электрода катодным током 0,1 ма/см². При такой методике изменения рН в объеме раствора, в котором находится исследуемый электрод, практически не происходит.

Поляризационные измерения проводились обычным компенсационным методом в интервале плотностей катодного тока от $1 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-2}$ а/см². Некоторые типичные поляризационные кривые, измеренные в растворах разного состава, представлены на рисунке 1. Из рисунка видно, что с уменьшением концентрации ионов гидроксония в растворе перенапряжение водорода η несколько увеличивается. В растворах сульфата калия, которые содержат относительно мало серной кислоты, наблюдается увеличение наклона полулогарифмической поляризационной кривой, и, начиная с некоторой плотности поляризующего тока, величина которого зависит как от состава раствора, так и условий перемешивания, наблюдается резкое увеличение η на 300—400 мВ (рис. 2). Аналогичное явление отмечено в работе [3], в которой исследовалось катодное выделение водорода на никеле в системе $\text{HClO}_4 + \text{LiClO}_4$ на вращающемся дисковом электроде.

Измерения рН раствора в прикатодном пространстве показали, что в тех случаях, когда на поляризационной кривой обнаруживается резкое увеличение перенапряжения, наблюдается

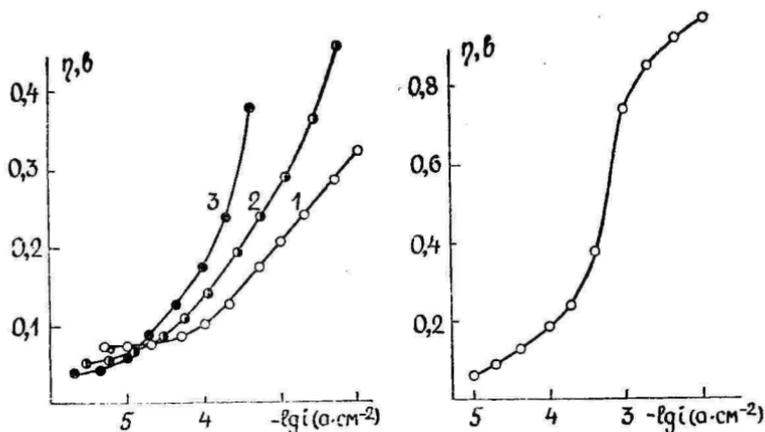


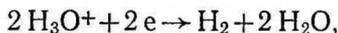
Рис. 1. Поляризационные кривые никелевого электрода: 1 — $1,0 N H_2SO_4$; 2 — $0,1 N H_2SO_4 + 0,9 N K_2SO_4$; 3 — $0,01 N H_2SO_4 + 0,99 N K_2SO_4$.

Рис. 2. Поляризационная кривая никелевого электрода в $0,01 N H_2SO_4 + 0,99 N K_2SO_4$.

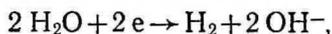
существенное изменение рН прикатодного слоя раствора, достигающее 8 единиц. Поскольку во время обычных поляризационных измерений рН раствора в пространстве электрода сравнения остается постоянным, а рН вблизи исследуемого электрода может существенно измениться, то по существу исследуемый электрод и электрод сравнения находятся в растворах разного состава. Если концентрация соли значительно превышает концентрацию кислоты, то диффузионным потенциалом на границе растворов с разной концентрацией ионов гидроксония можно пренебречь, и поэтому практически вся разность потенциалов между исследуемым электродом и электродом сравнения обусловлена только перенапряжением реакции и изменением рН. В растворах с малой концентрацией соли некоторую роль может играть омическое падение потенциала в прикатодном слое раствора, а также диффузионный потенциал на границе слоев растворов с сильно отличающимися концентрациями электролита. Сравнение значений рН в прикатодном пространстве раствора при разных условиях поляризации исследуемого электрода выявляет закономерное увеличение рН с ростом плотности поляризующего тока. При этом необходимо учитывать, что с увеличением скорости катодного выделения водорода растет интенсивность перемешивания раствора вблизи поверхности электрода пузырьками выделяющегося водорода. Однако, как показывают рН, x -профилограммы (где x — расстояние от поверхности исследуемого электрода), это перемешивание не способно существен-

но изменить рН в прикатодном слое раствора. Продувание пространства исследуемого электрода водородом значительно увеличивает интенсивность перемешивания раствора, но не способно заметно изменить рН в непосредственной близости от поверхности исследуемого электрода (рис. 3).

В кислой среде катодное выделение водорода происходит преимущественно из ионов гидроксония



в результате чего в слабокислых растворах может возникнуть существенная концентрационная поляризация по ионам гидроксония, что вызывает изменение рН в приэлектродном пространстве. Уменьшение концентрации ионов гидроксония способствует включению реакции разряда протонов из молекул воды



что вызывает дальнейший рост рН в прикатодном слое раствора.

Крайне же возможности для проведения измерений в слабокислых растворах при условии, чтобы состав раствора в приэлектродном пространстве имел практически тот же состав, что и в объеме. Для этого поляризационные измерения необходимо проводить так быстро, чтобы состав раствора в приэлектродном пространстве не успел значительно измениться. Такие условия можно реализовать при помощи нестационарных методов измерения. В настоящей работе для этой цели применялись кривые переключения катодного тока с небольшой величины, при которой не наблюдается концентрационной поляризации, на разные

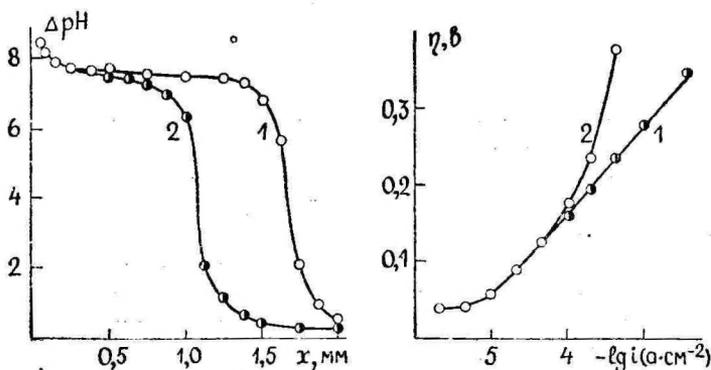


Рис. 3. Изменение рН прикатодного слоя раствора при поляризации электрода плотностью тока $i = 10^{-4}$ а/см² в 0,01 N H₂SO₄ + 0,99 N K₂SO₄: 1 — без перемешивания раствора; 2 — с перемешиванием раствора.

Рис. 4. Поляризационные кривые никелевого электрода в 0,01 N H₂SO₄ + 0,99 N K₂SO₄: 1 — построенная на основе кривых переключения тока, 2 — измеренная обычным методом.

бóльшие значения катодного тока. Кривые переключения регистрировались при помощи осциллографа С1—19Б. На кривых переключения катодного тока можно различать три участка: а) область сравнительно быстрого изменения потенциала электрода, где основным процессом является зарядка двойного электрического слоя; б) область, где η практически не изменяется; в) область, где наблюдается медленное увеличение η во времени, обусловленное влиянием концентрационной поляризации. Второй участок кривых переключения тока характеризует перенапряжение катодного выделения водорода в условиях, когда рН приэлектродного слоя раствора практически еще не изменилось. Эти значения η и использованы для построения нестационарных поляризационных кривых. Из рис. 4 видно, что построенная таким способом поляризационная кривая имеет хорошо выраженный прямолинейный участок с наклоном 122 ± 3 мВ, т. е. по форме и значению коэффициента наклона является близкой к полученной в растворе чистой кислоты [2].

Сравнение зависимости перенапряжения водорода от кислотности раствора как в чистых растворах серной кислоты, так и с добавкой соли показывает, что после устранения изменения рН в прикатодном пространстве раствора при постоянной активности ионов гидроксония η практически не зависит от наличия соли в растворе. Таким образом, проведенные в настоящей работе исследования подтверждают высказанное нами ранее [2, 4] предположение о малой зависимости ϕ_1 -потенциала на никеле от общей концентрации сернокислого раствора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Головчанская Р. Г., Селиванова Г. А., Итоги науки. Электрохимия, 1968, ВИНТИ АН СССР, М., 1970, с. 96.
2. Тамм Л. В., Тамм Ю. К., Паст В. Э., Электрохимия, 10, 83 (1974).
3. Arvia A. J., Piatti R. C. V., Podesta J. J., Anales Asoc. Quim. Argentina, 57, 1 (1969).
4. Тамм Л., Тамм Ю., Паст В., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 332, 12 (1974).

Поступила: 25/III 1975 г.

VESINIKU KATOODSE ERALDUMISE ÜLEPINGE UURIMINE NIKLIL VÄÄVELHAPPELISTES LAHUSTES

J. Tamm, L. Tamm, A. Pikat

Resümee

Uuriti vesiniku katoode eraldumise seaduspärasusi niklil väävelhappe lahustes ja süsteemis $H_2SO_4 + K_2SO_4$. Leiti, et poollogaritmiliste polarisatsioonikõverate tõusu kasv voolutiheduse

suurenedes kaaliumsulfaadi hapustatud lahustes on tingitud kontsentratsioonipolarisatsioonist hüdroksooniumioonide järgi. Mikroplaatina-vesinikelektroodi abil määratud pH muutus katoodilähedases lahusekihis sõltus lahuse koostisest ja polarisatsioonitingimustest. Vesiniku katoodse eraldumise uurimiseks tingimustes, kus kontsentratsioonipolarisatsiooni ei esine, kasutati galvanostaatilisi ümberlülituskõveraid, mille alusel koostati mittestatsionaarsed polarisatsioonikõverad. Leiti, et vesiniku katoodse eraldumise seaduspärasuste erinevus puhta happe ja soola lisandiga lahustes on praktiliselt täielikult põhjustatud pH erinevusest katoodilähedases lahusekihis.

STUDY OF THE CATHODIC HYDROGEN EVOLUTION OVERPOTENTIAL ON NICKEL IN SULPHURIC ACID SOLUTIONS

J. Tamm, L. Tamm, A. Pikat

Summary

The regularities of the cathodic hydrogen evolution have been studied on nickel in sulphuric acid solution and in systems $H_2SO_4 + K_2SO_4$. It has been established that the increase of the slope of the polarisation curves with increasing the cathodic current density in acidic solutions of K_2SO_4 is caused by the concentration polarisation by hydrogen ions. The change of the pH in the nearcathodic layer of the solution determined by a micro-platinum-hydrogen electrode depends on the consistent of solution and the polarisation conditions. On the basis of galvanostatic transients the nonstationary polarisation curves have been built up which correspond to the conditions when there is no concentration polarisation. The comparison of these curves with the results of measurements in pure H_2SO_4 solutions shows that the differences between the regularities of the cathodic hydrogen evolution reaction in solutions of pure H_2SO_4 and $H_2SO_4 + K_2SO_4$ are almost completely caused by the difference in the pH of the nearcathodic layer of the solution.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ГАЛОГЕНИДНЫХ ИОНОВ НА КИНЕТИКУ КАТОДНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА НИКЕЛЕ

Л. Тамм, Ю. Тамм, В. Паст

Кафедра неорганической химии

Изучено влияние добавок хлорид-, бромид- и иодид-ионов на величину перенапряжения катодного выделения водорода и емкость никелевого катода. Обнаружено, что скорость перехода адсорбированного галогенида в прочно-связанную форму, которая сопровождается повышением перенапряжения водорода, уменьшается в ряду $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$. При наличии галогенид-ионов в растворе емкость никелевых электродов, определенная по кривым спада перенапряжения, имеет значительно большие значения по сравнению с емкостью в растворе фона, что обусловлено процессом ионизации атомарного водорода, вытесняемого с поверхности никеля адсорбируемыми галогенид-ионами.

Изучение влияния галогенид-ионов на перенапряжение катодного выделения водорода η представляет большой интерес для выяснения механизма этого процесса. В литературе имеется сравнительно мало количественных данных о влиянии адсорбции галогенид-ионов на величину η и практически отсутствуют сведения о том, как адсорбирующиеся анионы влияют на емкость никелевого электрода. Поэтому представляется целесообразным проведение разносторонних исследований по воздействию галогенидов на скорость катодного выделения водорода как в стационарных, так и в нестационарных условиях поляризации, а также на емкость никелевых электродов.

Измерения проводились на никелевых электродах с механически зачищенной поверхностью. Методика подготовки электродов, очистки растворов и введения добавок солей галогенидов аналогична описанной в [1]. В каждом опыте на одном и том же электроде сначала измерялась поляризационная кривая в растворе фона ($0,1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$), а затем — с добавкой калиевой соли

соответствующего галогенида. Вслед за поляризационными измерениями снимались кривые спада перенапряжения (КСП) после отключения внешней поляризации и кривые переключения тока (КПТ) с одного значения на другое.

Добавление к раствору фона бромида или иодида калия вызывало заметное повышение перенапряжения катодного выделения водорода, а добавки KCl практически не влияли на η . В таблице приведены значения повышения перенапряжения ($\Delta\eta$) при плотности катодного тока $i=1 \cdot 10^{-4}$ а/см² под влиянием разных количеств добавок галогенидов.

Т а б л и ц а

Галогенид	$\Delta\eta$ (мв) при концентрации галогенида (г-ион/л)				
	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}
Cl ⁻	—	—	0	0	8±2
Br ⁻	—	0	16±2	30±3	38±3
I ⁻	30±3	78±5	114±6	137±8	154±10

На примере системы H₂SO₄ + K₂SO₄ показано [2, 3], что заметного изменения перенапряжения водорода на никеле под влиянием уменьшения ϕ_1 -потенциала при добавлении соли к раствору серной кислоты не наблюдается. Поэтому эффект влияния добавки солей галогенидов практически полностью обусловлен специфическим воздействием галогенид-ионов с никелем.

При наличии в растворе галогенид-ионов на η , lg i -кривых, измеренных в противоположном направлении, появляется гистерезис, достигающий 10 мв в случае бромид-ионов и 30 мв в случае иодид-ионов (рис. 1). Это указывает на то, что изменение адсорбции галогенидов в зависимости от перенапряжения протекает сравнительно медленно. Поскольку при наличии галогенид-ионов в растворе перенапряжение в известной мере зависит от времени поляризации при данной плотности тока, то проведены специальные измерения η во времени t после переключения поляризующего тока на меньшую или большую величину. Методика снятия кривых переключения тока описана более подробно в [1].

На η , t -кривых переключения поляризующего катодного тока i_1 на меньшую величину i_2 наблюдается минимум, связанный с изменением адсорбции галогенид-ионов. Глубина минимума зависит от природы и концентрации галогенид-ионов, а также от соотношения $i_1 : i_2$, имея наибольшие значения при $i_1 : i_2 = 20 - 50$. Наиболее глубокий минимум отмечается при следующих концентрациях галогенида в растворе: 0,2 г-ион/л хлорида (10 мв); 10^{-2} г-ион/л бромид (20 мв) и 10^{-4} г-ион/л иодида (35 мв). На кривых переключения тока на большую величину наблюдается

максимум, высота которого, как и глубина минимума, зависит от соотношения $i_1:i_2$, характера и концентрации галогенида. Появление минимума (максимума) на кривых переключения тока связано с тем, что переход галогенид-ионов в прочносвязанное состояние происходит с умеренной скоростью, так что можно различить области, где ход η, t -кривой определяется зарядением двойного слоя, с одной стороны, и кинетикой хемосорбции галогенид-ионов, с другой. В точке минимума (максимума) на η, t -кривой двойной слой, в основном, уже успел зарядиться, а количество прочно адсорбированного галогенида практически еще не успело измениться [1]. Используя значения перенапряжения, которые отвечают минимуму или максимуму на КПТ, построены нестационарные поляризационные кривые, характеризующие процесс катодного выделения водорода на никеле при практически постоянном заполнении поверхности электрода прочносвязанным галогенидом. На рисунке 1 приведены такие кривые для растворов с добавками $0,1 N$ KBr и $0,001 N$ KI . Нестационарные поляризационные кривые, построенные на основе η в минимуме КПТ, лежат несколько ниже поляризационных кривых, измеренных обычным компенсационным методом в сторону уменьшения плотности поляризующего тока (время выдержки при каждой плотности тока около 15 сек), а $\eta, \lg i$ -кривые, построенные на

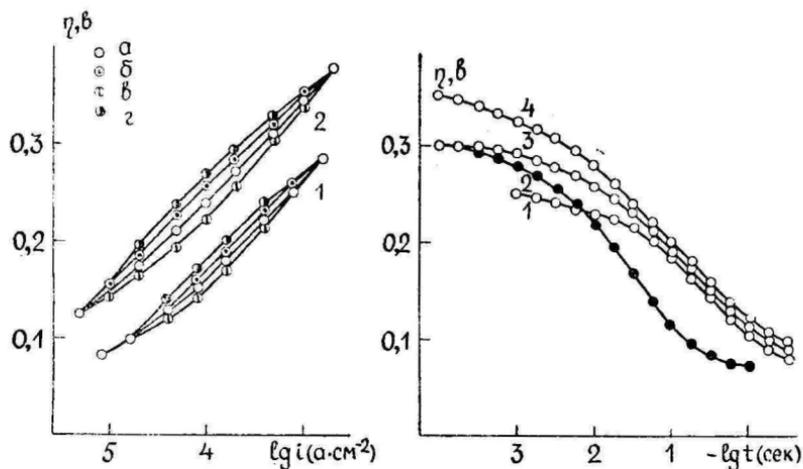


Рис. 1. Поляризационные кривые никелевого электрода: 1 — $0,1 N$ $H_2SO_4 + 0,1 N$ KBr ; 2 — $0,1 N$ $H_2SO_4 + 0,001 N$ KI ; а, б — измеренные обычным методом; в, г — составленные на основе кривых переключения тока; а, в — измеренные в сторону уменьшения поляризующего тока; б, г — измеренные в сторону увеличения поляризующего тока.

Рис. 2. Кривые спада перенапряжения водорода на никеле: 1 — $0,1 N$ H_2SO_4 ; 2, 3, 4 — $0,1 N$ $H_2SO_4 + 0,1 N$ KBr ; 1 — $\eta_n = 0,00$ в; 2 — $\eta_n = 0,25$ в; 3 — $\eta_n = 0,50$ в; 4 — $\eta_n = 0,35$ в.

основе η в максимуме КПП, лежат выше обычных поляризационных кривых, измеренных в сторону увеличения поляризующего тока. Это вполне понятно, поскольку η , $\lg i$ -кривые, построенные на основе минимумов, характеризуют кинетику катодного выделения водорода на никелевом электроде в условиях относительно малого заполнения поверхности галогенидом, а поляризационные кривые, построенные на основе максимумов, соответствуют значительно большему заполнению поверхности галогенидом (различие в исходных значениях η 0,20—0,25 в), а с увеличением количества прочно адсорбированного галогенида растет перенапряжение катодного выделения водорода на никеле.

Характер и концентрация галогенид-ионов в растворе оказывают значительное влияние и на время, в течение которого заканчивается сравнительно быстрое (более 0,1 мв/сек) изменение η после переключения плотности поляризующего тока. В случае хлорид-ионов для этого требуется не более 5 сек, бромид-ионов — 30 сек и иодид-ионов — несколько минут. Отсюда следует, что скорость перехода галогенид-ионов в прочноадсорбированную форму уменьшается в ряду $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$.

Для изучения процессов, протекающих на поверхности никелевого электрода после отключения внешней поляризации в присутствии Br^- и I^- -ионов в растворе, снимались КСП с разных начальных перенапряжений η_n . Полулогарифмические КСП для растворов фона и с добавкой 0,1 N КВг представлены на рисунке 2. При наличии в растворе ионов галогенидов спад η протекает более медленно, чем в растворе фона, а коэффициент наклона полулогарифмической КСП b' имеет несколько меньшие значения. В растворе с добавками КВг b' практически не зависит от η_n и равняется 80—85 мв, а в растворах с добавками КИ $b' = 75$ —90 мв, в зависимости от величины η_n . При этом η , $\lg t$ -кривые, измеренные в растворах с добавкой КИ с более высоких η_n , в некоторой области перенапряжений лежат ниже кривых, снятых с более низких η_n , т. е. имеются две точки пересечения полулогарифмических КСП. Такие различия в закономерностях спада перенапряжения после выключения внешней поляризации обусловлены, по-видимому, разной скоростью установления адсорбционного равновесия между раствором и адсорбированным на никеле галогенидом.

Емкость никелевых электродов рассчитывалась из КСП по уравнению [4]:

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

где i — ток реакции катодного выделения водорода. Некоторые зависимости емкости от перенапряжения представлены на рисунках 3 и 4. Из этих рисунков видно, что при наличии в растворе

бромид- или иодид-ионов C , η -кривые существенным образом отличаются от кривых, полученных в растворе фона. Обнаружена зависимость емкости как от концентрации галогенида, так и от начального перенапряжения η_n . Если $\eta_n \geq 0,3$ в, то емкость электрода в известной степени зависит от того, каким способом получена поляризационная кривая, используемая для определения тока реакции выделения водорода. Если для этой цели применяется импульсная поляризационная кривая, составленная на основе КПТ, то емкость имеет большее значение, особенно в случаях, когда в растворе имеется относительно большое количество галогенид-ионов. Наиболее правильные результаты получаются в тех случаях, когда для расчета используются поляризационные кривые, измеренные со скоростью, близкой к скорости изменения перенапряжения при измерении КСП. Это условие точно выполнить очень трудно, но η , $\lg i$ -кривые, составленные на основе КПТ, служат хорошим приближением.

Согласно переменноточковым измерениям [5], бромид- и иодид-ионы сравнительно мало изменяют емкость двойного электрического слоя на никеле. Поэтому определенная по КСП емкость никелевого электрода в присутствии галогенидов в растворе, по всей вероятности, в значительной степени является псевдоемкостью, обусловленной изменением заполнения поверхности никелевого электрода электрохимически активным веществом. После отключения внешней поляризации потенциал исследуемого электрода изменяется в сторону более положительных значений, что увеличивает адсорбцию галогенид-ионов. По-видимому, при этом галогенид-ионы вытесняют с поверхности никеля некоторое

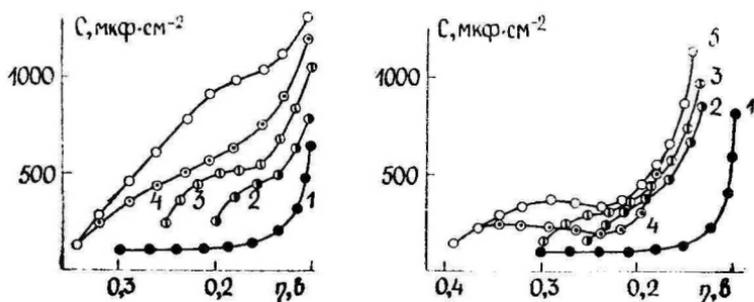


Рис. 3. C , η -кривые никелевого электрода:
 1 — $0,1 N H_2SO_4$; 2 — 5 — $0,1 N H_2SO_4 + 0,1 N KBr$; 1 — $\eta_n = 0,30$ в; 2 — $\eta_n = 0,20$ в; 3 — $\eta_n = 0,25$ в; 4 — $\eta_n = 0,35$ в; 5 — $\eta_n = 0,35$ в (рассчитана на основе нестационарной поляризационной кривой).

Рис. 4. C , η -кривые никелевого электрода:
 1 — $0,1 N H_2SO_4$; 2 — 5 — $0,1 N H_2SO_4 + 0,001 N KI$; 1 — $\eta_n = 0,30$ в; 2 — $\eta_n = 0,25$ в; 3 — $\eta_n = 0,30$ в; 4 — $\eta_n = 0,40$ в; 5 — $\eta_n = 0,40$ в (рассчитана на основе нестационарной поляризационной кривой).

количество адсорбированного атомарного водорода, ионизация которого и вызывает появление псевдоемкости. По площади между C, η -кривыми для раствора фона и растворов с галогенид-ионами можно рассчитать количество электричества, которое обусловлено ионизацией вытесняемого водорода. Из рисунков 3 и 4 видно, что с увеличением η_n растет псевдоемкость, поскольку расширяется интервал потенциалов, охватываемый кривой спада перенапряжения. Максимальное изменение заполнения поверхности никелевого электрода атомарным водородом в исследованных растворах и интервале потенциалов достигало 0,15 части монослоя. Это значение не является полным заполнением поверхности никеля адсорбированным водородом, поскольку с ростом концентрации галогенида в растворе, а также η_n , определенная по КСП псевдоемкость еще не достигла предельного значения. Для определения максимального количества адсорбированного атомарного водорода, которое может быть вытеснено с поверхности никеля в кислой среде, необходимо провести исследование в более концентрированных растворах, что и является нашей дальнейшей целью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тамм Л. В., Тамм Ю. К., Паст В. Э., Электрохимия, 9, 1332 (1973).
2. Тамм Л. В., Тамм Ю. К., Паст В. Э., Электрохимия, 10, 83 (1974).
3. Тамм Л., Тамм Ю., Паст В., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 332, 12 (1974).
4. Тохвер Л., Тамм Ю., Паст В., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 339, 3 (1971).
5. Михайлова Э. И., Иофа З. А., Электрохимия, 6, 231 (1970).

Поступила: 26/III 1975 г.

HALOGENIIDIOONIDE MÕJU UURIMINE VESINIKU KATOODESE ERALDUMISE KINEETIKALE NIKLIL

L. Tamm, J. Tamm, V. Past

Resümee

Uuriti kloriid-, bromiid- ja jodiidioonide mõju vesiniku katoode seeraldumise ülepinglele ja n.kkelelektroodi mahtuvusele. Leiti, et adsorbeerunud halogeniidioonide ülemineku kiirus tugevalt seotud vormi, mis põhjustab vesiniku ülepinge kasvu, väheneb reas $Cl^- \rightarrow Br^- \rightarrow I^-$. Halogeniidioone sisaldavas lahuses on nikkellektroodide ülepingelangusekõveratest määratud mahtuvus märgatavalt suurem mahtuvusest halogeniidioone mittesisaldavas lahuses. Mahtuvuse kasv on tingitud adsorbeerunud halogeniidioonide poolt nikli pinnalt väljatõrjutud atomaarse vesiniku ioniseerumisest.

STUDY OF THE INFLUENCE OF HALIDE IONS ON THE KINETICS OF CATHODIC HYDROGEN EVOLUTION ON NICKEL

L. Tamm, J. Tamm, V. Past

Summary

The influence of chloride, bromide and iodide anions on the hydrogen overpotential and the capacity of a nickel electrode has been studied. It has been established that the velocity of the transition of halide ions into the strongly adsorbed state decreases from Cl^- to I^- . In the presence of halide ions in the solution the nickel electrode capacity determined on the basis of the overpotential decay measurements is significantly greater than in the absence of halide ions. The pseudocapacity is assumed to be caused by the process of ionisation of the adsorbed atomic hydrogen displaced by halide ions from the surface of nickel.

КАТОДНАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ КАДМИИ

I. ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ ВОДОРОДА НА КАДМИИ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

Ю. Кукк, Ы. Круузе, В. Паст

Кафедра неорганической химии

Перенапряжение водорода на кадмии в щелочной среде (NaOH , KOH , $\text{KOH} + \text{KCl}$, $\text{CsOH} + \text{CsCl}$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$) в широким интервале потенциала ($\sim 0,55 \text{ в}$) подчиняется уравнению Тафеля. Коэффициент переноса α равняется $0,50 \pm 0,01$. Зависимость перенапряжения или потенциала выделения водорода от состава и концентрации растворов ($0,1 - 1,0 \text{ M}$) находится в согласии с соответствующими выводами из теории замедленного разряда молекул воды. Найдено, что при поляризации кадмии в растворах, содержащих ионы Ba^{2+} , в случае высоких катодных плотностей тока возможно включение химического механизма выделения водорода. Выявляется специфическое воздействие катионов (Na^+ , K^+ , Cs^+ , Ba^{2+}) на перенапряжение водорода на кадмии. Сделано предположение, что существенная роль в этом эффекте принадлежит локальным изменениям плотности силовых линий на разряжающейся молекуле воды при изменении природы катиона в двойном слое. Обнаружено большое сходство в поведении кадмия и олова в щелочной среде при катодном выделении водорода.

Изучение механизма и кинетических закономерностей катодного выделения водорода на кадмии в щелочной среде представляет не только теоретический [1], но и значительный практический [2] интерес. Однако число работ, посвященных кинетике катодного выделения водорода на кадмии в щелочных растворах, относительно невелико [3—9]. При этом их результаты, очевидно, и в настоящее время характеризуются заимствованными из [2] словами: «Тафелевские параметры, полученные различными исследователями при измерениях перенапряжения водорода на кадмиевых электродах в щелочных растворах, не очень хорошо согласуются друг с другом, а общей их чертой является наличие

некоторого компенсационного эффекта, в котором как значения тафелевского наклона, так и тока обмена снижаются с увеличением концентрации КОН». Следует подчеркнуть, что наиболее неразъясненным положением является экспериментальный факт, что коэффициент наклона b поляризационных кривых выделения водорода на кадмии в щелочных растворах при комнатной температуре, согласно литературным данным [3—6, 8—10], значительно превышает $0,12 \text{ в}$. В то же время можно полагать, что коэффициент переноса α , независимо от детального механизма переноса заряда, близок к $0,5$ [11]. Механизм замедленного разряда при выделении водорода на кадмии считается наиболее вероятным без конкретизации условий электролиза для щелочной среды. Такое мнение с известными оговорками согласуется с результатами как изучения строения двойного электрического слоя на кадмии в области потенциала нулевого заряда [12—14], так и определения дифференциальной емкости кадмиевого катода в растворах щелочей в области перенапряжения водорода $0,7 \text{ в}$ [15, 16] и выше [8].

Настоящая работа посвящена систематическому исследованию зависимости перенапряжения водорода на кадмии в щелочной среде от концентрации и состава растворов.

Экспериментальная часть

При изучении кинетики катодного выделения водорода из щелочной среды на твердых легкоплавких металлах, обладающих высоким перенапряжением водорода, существенную роль играет способ подготовки поверхности электрода. Как показывает опыт в работе с кадмием [8] и оловом [17], жесткий метод механической обработки поверхности в данном случае не пригоден. При такой подготовке электрода достаточно устойчивого состояния поверхностного слоя металла не достигается, и, очевидно, в значительной мере происходит реализация термодинамической возможности электрохимического внедрения щелочных металлов [18], искажающего значение перенапряжения и затевающего механизм выделения водорода на металле-субстрате*. Поэтому оказалось целесообразным использовать электрод с гладкой и однородной поверхностью, полученной при оплавлении кадмия в атмосфере водорода. Способ изготовления каплевидного электрода из кадмия (Кд—000) не отличается от методики, разработанной для получения висмутового электрода с оплавленной поверхностью [21].

* Незнание явления электрохимического внедрения [7, 19] или его недооценка [20] приводят к необоснованным предположениям о наличии на поверхности кадмия в щелочной среде заметных количеств электрохимически активного водорода при весьма низких перенапряжениях водорода.

В качестве электролитов применялись KOH, NaOH, и BaO марки «ос. ч.» и прокаленные соли KCl, CsCl и Cs₂CO₃ также марки «ос. ч.». Растворы готовились на би- или тридистиллированной воде и очищались в отдельной части ячейки на кадмиевом электроде при барботировании водорода в течение суток. Электрохимическая ячейка была изготовлена из химически стойкого стекла. Ее конструкция позволила отделить катодное пространство от анодного двумя закрытыми кранами. Катодит насыщался водородом, поступающим из отдельного электролизера в катодное пространство ячейки через печи с платиновым катализатором, нагретым до 360°С, и приспособление для промывки газа.

Потенциал электрода ϕ измерялся по отношению к обратимому водородному электроду в исследуемом растворе (перенапряжение водорода η) или насыщенному каломельному электроду (нас. к. э.). Опыты проводились при температуре 22°С.

Перенапряжение водорода на кадмии устанавливается быстро и остается постоянным в течение часов (рис. 1). К измерению перенапряжения при средних

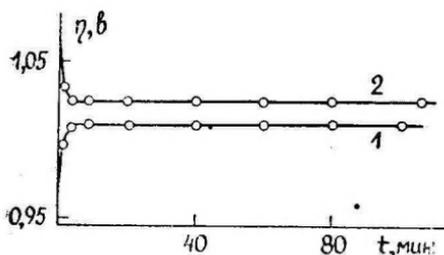


Рис. 1. Перенапряжение водорода на кадмии в растворах KOH во времени: 1 — 1,0 N KOH при $i=8,8 \cdot 10^{-4}$ а/см²; 2 — 0,5 N KOH при $i=6,1 \cdot 10^{-4}$ а/см².

плотностях тока можно приступить через несколько минут после начала электролиза, а к снятию поляризационной кривой в области низких плотностей тока — минут через 15. Это время является необходимым для полного удаления из катодного пространства кислорода, вводимого при операции вставления электрода. Регистрация перенапряжения при высоких плотностях тока проводилась возможно быстро. Воспроизводимость значений перенапряжения или потенциала выделения водорода составляет $\pm 0,003$ в, а наклона поляризационных кривых — $\pm 0,002$ в. Дифференциальная емкость таких электродов, рассчитанная из осциллографических кривых спада потенциала после выключения поляризующего тока, в изученном интервале скоростей выделения водорода близка к двойнослойной, и достижение стационарного потенциала кадмия протекает без каких-либо задержек. Погрешность определения постоянной a уравнения Тафеля и

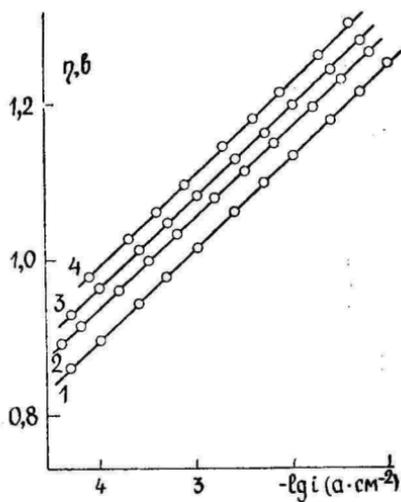
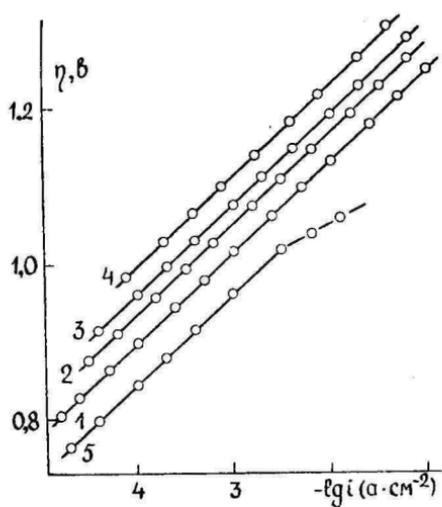


Рис. 2. Перенапряжение водорода на кадмии: 1 — 1,0 N KOH; 2 — 0,50 N KOH; 3 — 0,30 N KOH; 4 — 0,12 N KOH; 5 — 0,35 N Ba(OH)₂.

Рис. 3. Перенапряжение водорода на кадмии: 1 — 1,0 N KOH; 2 — 0,23 N KOH + 0,77 N KCl; 3 — 0,10 N KOH + 0,90 N KCl; 4 — 0,12 N KOH.

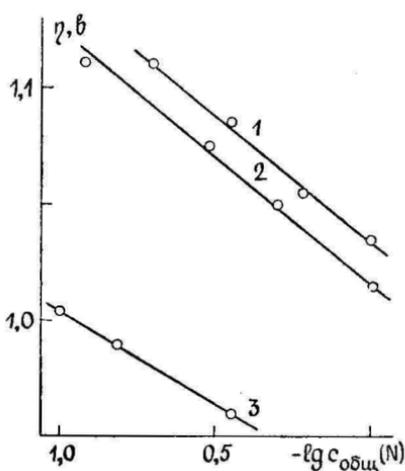
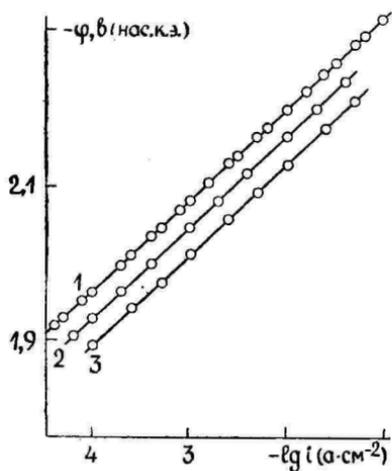


Рис. 4. Потенциал выделения водорода на кадмии: 1 — 1,0 N KOH, 0,10 N KOH + 0,90 N KCl, 0,23 N KOH + 0,77 N KCl; 2 — 0,10 N CsOH + 0,15 N CsOH; 3 — 0,20 N CsOH + 0,80 N CsCl.

Рис. 5. Зависимость перенапряжения водорода на кадмии от концентрации щелочи (при $i=1 \cdot 10^{-3}$ а/см²): 1 — NaOH; 2 — KOH; 3 — Ba(OH)₂.

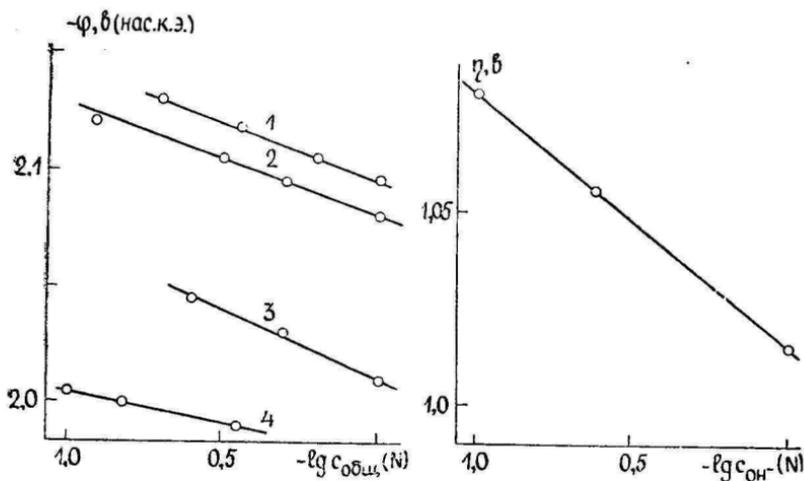


Рис. 6. Зависимость потенциала выделения водорода на кадмии от общей концентрации раствора (при $i=1 \cdot 10^{-3} \text{ а/см}^2$): 1 — NaOH; 2 — KOH, KOH + KCl; 3 — CsOH + CsCl; 4 — Ba(OH)₂.

Рис. 7. Зависимость перенапряжения водорода на кадмии от концентрации щелочи в растворах KOH + KCl при общей концентрации 1 N ($i=1 \cdot 10^{-3} \text{ а/см}^2$).

производных перенапряжения или потенциала по концентрации при постоянной плотности тока не превышает $\pm 0,010 \text{ в}$.

Экспериментальные результаты измерения перенапряжения водорода на кадмии в растворах KOH, KOH + KCl и Ba(OH)₂ представлены на рис. 2 и 3 и в табл. 1. На рис. 4 приведены поляризационные кривые выделения водорода на кадмии в подщелоченных растворах CsCl. Зависимость перенапряжения водорода на кадмии от концентрации ($c_{\text{ОН}^-}$) растворов NaOH, KOH и Ba(OH)₂ и зависимость потенциала выделения водорода от общей концентрации ($c_{\text{общ}}$) растворов NaOH, KOH, KOH + KCl, CsOH + CsCl и Ba(OH)₂ при постоянной плотности тока ($i=1 \cdot 10^{-3} \text{ а/см}^2$) изображены, соответственно, на рис. 5 и 6. На рис. 7 приведена зависимость перенапряжения водорода на кадмии в системе KOH + KCl при постоянных плотности тока ($i=1 \cdot 10^{-3} \text{ а/см}^2$) и общей концентрации ($c_{\text{общ}}=1 \text{ N}$).

Обсуждение результатов

Согласно данным рисунков 2, 3 и 4 и таблицы 1, перенапряжение водорода на кадмии в щелочных растворах NaOH, KOH, Ba(OH)₂, KCl и CsCl в широком интервале изменения скорости процесса выделения водорода (порядка 10^4 раз) подчиняется

Таблица 1

Раствор	$b, \text{ в}$	$\eta, \text{ в}$ ($i = 10^{-3} \text{ а/см}^2$)	$a, \text{ в}$
1,0 N NaOH	0,117	1,035	1,39
1,0 N KOH	0,117	1,015	1,37
0,50 N KOH	0,117	1,050	1,40
0,30 N KOH	0,116	1,075	1,43
0,12 N KOH	0,118	1,110	1,46
0,10 N KOH+0,90 N KCl	0,116	1,080	1,43
0,10 N CsOH+0,15 N CsCl	0,118	1,045	1,40
0,35 N Ba(OH) ₂	0,116*	0,950	1,31
0,15 N Ba(OH) ₂	0,116*	0,990	1,34
0,10 N Ba(OH) ₂	0,118*	1,005	1,35

* при $i \leq 5 \cdot 10^{-3} \text{ а/см}^2$.

уравнению Тафеля. Наклон поляризационных кривых в сущности не зависит от природы, валентности и концентрации ($c_{\text{общ}} = 0,1-1 \text{ N}$) катиона и равняется 0,117 в. Этот результат означает практическое совпадение константы b в уравнении Тафеля со значением $\frac{2 \cdot 2,3RT}{F}$ и приводит к величине коэффициента переноса $\alpha = 0,50 \pm 0,01$. Резонно полагать, что иное значение α для кадмия в щелочной среде [9] кажущееся. Следует заметить, что не существует простого и достаточно общего объяснения завышенных значений b в случае широкого интервала изменения перенапряжения водорода [22]. Возможно, что высокие значения коэффициента b для процесса выделения водорода в работах [3—6, 8—10] обусловлены сложным изменением состояния поверхности электрода и протеканием побочных реакций при катодной поляризации кадмия в щелочных растворах.

Отсутствие псевдоемкости кадмиевого катода в настоящей работе свидетельствует о том, что на поверхности исследуемого электрода в щелочной среде нет электрохимически активных промежуточных продуктов в заметных количествах. Оно означает также, что выглаженная оплавлением поверхность кадмия обладает высоким перенапряжением внедрения Na, K, Cs и Ba и что процесс электрохимического внедрения этих металлов длительное время практически заторможен.

Вышеуказанные результаты позволяют предположить, что для уточнения механизма катодного выделения водорода на кадмии в щелочной среде можно применять способ сопоставления экспериментальных производных перенапряжения водорода по концентрации с соответствующими величинами, вытекающими

из основного уравнения теории замедленного разряда протонов из молекул воды [23, 24]:

$$\eta = \frac{RT}{\alpha F} \ln i - \psi_1 - \frac{RT}{F} \ln c_{\text{OH}^-} + \text{const}, \quad (1)$$

где ψ_1 -потенциал в первом приближении дается уравнением

$$\psi_1 = \text{const} + \frac{RT}{F} \ln c_{\text{общ}} \quad (2)$$

для раствора 1,1-электролита или смеси 1,1-электролитов, и

$$\psi_1 = \text{const} + \frac{RT}{2F} \ln c_{\text{общ}} \quad (3)$$

для раствора 2,1-электролита.

Таблица 2

Коэффициент, ν	Раствор ($c_{\text{общ}}=0,1-1 N$)		
	NaOH KOH	Ba(OH) ₂	KOH+KCl CsOH+CsCl
$\partial\eta/\partial \lg i = -\partial\varphi/\partial \lg i$	0,117	0,117*	0,117
$(\partial\eta/\partial \lg c_{\text{общ}})_i$	-0,11	-0,08	—
$(\partial\eta/\partial \lg c_{\text{OH}^-})_i, c_{\text{общ}}$	—	—	-0,06
$(\partial\eta/\partial \lg c_{\text{общ}})_i, c_{\text{OH}^-}$	—	—	-0,05
$(\partial\varphi/\partial \lg c_{\text{общ}})_i$	0,05	0,03	0,06
$(\partial\varphi/\partial \lg c_{\text{OH}^-})_i, c_{\text{общ}}$	—	—	0,00
$(\partial\varphi/\partial \lg c_{\text{общ}})_i, c_{\text{OH}^-}$	—	—	0,06

* при $\varphi > -2,07$ в (нас.к.э.).

В таблице 2 собран полный набор экспериментальных зависимостей перенапряжения и потенциала выделения водорода на кадмии в изученных системах (при $i=1 \cdot 10^{-3}$ а/см²). Легко убедиться в том, что их значения хорошо согласуются с выводами из уравнения (1) при соблюдении уравнения (2) в случае растворов NaOH, KOH, KOH+KCl и CsOH+CsCl и уравнения (3) в случае растворов Ba(OH)₂. Этот результат позволяет сделать однозначное заключение, что процесс катодного выделения водорода на кадмии в щелочной среде в изученных системах протекает по механизму замедленного разряда протонов из молекул воды.

В растворах Ba(OH)₂ при $i > 5 \cdot 10^{-3}$ а/см², судя по поляризационной кривой, по-видимому, может включаться химический механизм выделения водорода. Переход механизма электрохими-

ческого разряда молекул воды в преобладающий химический механизм в подщелоченных растворах $BaCl_2$ найден на жидкой насыщенной амальгаме индия [25]. Интересно отметить, что потенциал предполагаемого перехода механизма в обоих случаях близок к $-2,07$ в (нас. к. э.). При проведении работы [26] наблюдалась тенденция уменьшения наклона поляризационной кривой вблизи такого же потенциала и в случае оловянного катода в щелочных растворах, содержащих Ba^{2+} . Соизмеримые скорости разряда молекул воды и выделения водорода по химическому механизму считаются вероятными на амальгаме кадмия в растворе $LiOH$ в области электродного потенциала $\sim -2,3$ в (нас.к.э.) [27]. На гладком кадмиевом электроде настолько высокие катодные потенциалы трудно доступны для исследования.

В то время, как природа катионов Na^+ , K^+ , Cs^+ и Ba^{2+} (за исключением Ba^{2+} при $i > 5 \cdot 10^{-3}$ а/см²) не влияет на механизм выделения водорода и зависимость потенциала выделения водорода от общей концентрации электролита однозначная ($(\partial\varphi/\partial i g c_{Me^+})_1 = 0,06$ в и $(\partial\varphi/\partial i g c_{Ba^{2+}})_1 = 0,03$ в), эти катионы имеют специфическое воздействие на абсолютную величину перенапряжения. Действительно, как следует из рис. 5 и 6, переход (при $c_{общ} \sim 1 N$) из растворов KOH или $KOH + KCl$ к раствору $NaOH$ вызывает при постоянной скорости выделения водорода небольшое повышение ($\Delta\varphi \sim 15$ мв), а переход к раствору $CsOH + CsCl$ — значительное снижение ($\Delta\varphi \sim -70$ мв) катодного потенциала. В растворах, содержащих катионы Ba^{2+} , соответствующее изменение $\Delta\varphi$ достигает -90 мв (табл. 3).

Таблица 3

Катион	$\Delta\varphi, мв$	
	Cd	Sn
K^+	(0)	(0)
Na^+	+15	+10
Cs^+	-70	-65
Ba^{2+}	-90	-80

При трактовке специфического воздействия катионов в первую очередь следует иметь в виду три фактора:

— предположение о наличии на поверхности катода внедренных щелочного или щелочноземельного металлов в количестве, не обнаруживаемом методом определения емкости по спаду потенциала без внешнего тока [28],

— возможное изменение эффективного значения локального ψ_1 -потенциала в местонахождении реагирующей частицы H_2O при наличии в ионной обкладке двойного слоя различных ионов, разных по размеру и зарядности [24].

— возможная специфическая адсорбция катионов [25].

Электрохимическая активность внедренных щелочных и щелочноземельных металлов при высоких катодных потенциалах может быть действительно мала [29, 30]. Однако первым фактором в данном случае, по-видимому, следует пренебречь. Близкая к теоретической зависимость перенапряжения водорода от $\lg i$ и от концентрации растворов в широких интервалах изменения i и потенциала ($\sim 0,55$ в) свидетельствует о воспроизводимом состоянии и устойчивом составе поверхностного слоя электрода. Внимание обращает на себя факт, что воздействие на перенапряжение иона Cs^+ , внедрение которого в достаточно «разработанную» для внедрения электролитической полировкой поверхность кадмия [14] сильно затруднено [31], и иона Ba^{2+} , при определенных условиях относительно легко внедряющегося [32], одинаково хорошо выражено. Притом воздействие изученных в настоящей работе ионов щелочных металлов Na^+ , K^+ и Cs^+ на разряд молекул воды на кадмии вполне сравнимо с соответствующими эффектами на оловянном электроде [26, 33] (табл. 3). Специфическое воздействие иона Ba^{2+} весьма сходно не только на кадмии и олове, но и на жидких электродах из галлия [34] и насыщенной амальгамы индия [25, 35].

Объяснить специфическое воздействие катионов их возможной специфической адсорбцией полностью нельзя [35]. Причина перемещения исправленных тафелевских зависимостей разряда ионов водорода параллельно самим себе при изменении природы катиона фона не вполне ясна и на ртутном электроде [36]. Вклад специфической адсорбции катионов щелочных металлов оспаривается также в случае катионного эффекта в скорости электровосстановления анионов [37, 38].

На наш взгляд, в рассматриваемом специфическом воздействии катионов на перенапряжение водорода в щелочной среде существенная роль принадлежит второму фактору: локальным изменениям плотности силовых линий на разряжающейся молекуле в прилегающем к электроду слое воды при наличии в двойном слое различных по размерам, зарядности и поляризуемости ионов. Большая детализация механизма воздействия катионов крайне затруднительна. Она требует неперемного учета нахождения источника протонов (молекулы воды) в сильном электрическом поле, одновременного вхождения молекулы воды в гидратную оболочку катиона и в сферу действия поверхностных сил электрода.

Вовлечение в трактовку специфического воздействия катионов их различной объемной энергии гидратации [35, 39] в настоя-

щее время несколько условно, ибо оно связано с заметными различиями в закономерностях воздействия катионов щелочных и щелочноземельных металлов на разряд протона из молекулы воды на амальгаме индия и на галлии, отсутствующими на кадмии и олове [33].

В заключение следует обратить внимание на большое сходство катодного поведения кадмия в щелочной среде с оловом [26, 33, 40, 41]. Кинетические закономерности и механизм выделения водорода одинаковы. Перенапряжение водорода на кадмии при равных условиях лишь на 0,07 в выше, чем на олове.

ЛИТЕРАТУРА

1. Krishtalik L., *Advances in Electrochem. and Electrochem. Eng.*, Vol. 7. Ed. by P. Delahay. Interscience, N. Y., London, Sydney, Toronto, 1970, p. 283.
2. Milner P. C., Thomas U. B., *Advances in Electrochem. and Electrochem. Eng.*, Vol. 5. Ed. by Ch. W. Tobias. Interscience, N. Y., London, Sydney, 1967, p. 1.
3. Genta V., Belmondi G., *Gaz. Chim. Ital.*, **85**, 111 (1955).
4. Жолудев М. Д., Стендер В. В., *Укр. хим. ж.*, **23**, 322 (1957); *Ж. прикл. химии*, **31**, 719 (1958).
5. Иофа З. И., Браун З. П., *Науч. докл. высшей школы. Химия и хим. технол.*, вып. 2, 273 (1959).
6. Amtar I. A., Hassanein M., *J. Phys. Chem.*, **64**, 558 (1960).
7. Amlie R. F., Ockerman J. B., Rüetschi P., *J. Electrochem. Soc.*, **108**, 377 (1961).
8. Кукк Ю. А., Пальм У. В., Паст В. Э., *Изв. высших уч. зав. Химия и хим. технол.*, **7**, 583 (1964).
9. Lee T. S., *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 1278 (1971).
10. Галушко В. П., Завгородняя Е. Ф., Подольская Н. В., Родак Ю. П., *Электрохимия*, **8**, 1216 (1972).
11. Levich G., *J. Electrochem. Soc.*, **121**, 150 (1974).
12. Бартенев В. Я., Севастьянов Э. С., Лейкис Д. И., *Электрохимия*, **4**, 745 (1968).
13. Hampson N. A., Larkin D., *J. Electrochem. Soc.*, **115**, 612 (1968).
14. Панин В. А., Лейкис Д. И., Львова Л. А., *Электрохимия*, **8**, 280 (1972).
15. Breiter M. W., Weininger J. L., *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 651 (1966).
16. Breiter M. W., Vedder W., *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 1042 (1967).
17. Кукк Ю., Паст В., *Уч. зап. Тартуского гос. ун-та*, вып. 219, 46 (1968).
18. Кабанов Б. Н., Астахов И. И., Киселева И. Г., *Успехи химии*, **34**, 1813 (1965).
19. Ohse R. W., *Z. Elektrochemie*, **64**, 1171 (1960).
20. Галушко В. П., Завгородняя Е. Ф., Подольская Н. В., Родак Ю. П., *Электрохимия*, **8**, 1365 (1972).
21. Пуллеритс Р. Я., Канд. дисс. Тарту, 1970; Пальм У., Паст В., Пуллеритс Р., *Уч. зап. Тартуского гос. ун-та*, вып. 219, 63 (1968).
22. Vockris J. O'M., Srinivasan S., *Electrochim. Acta*, **9**, 31 (1964).
23. Фрумкин А. Н., Багоцкий В. С., Иофа З. А., Кабанов Б. Н., *Кинетика электродных процессов*. Изд-во Московского ун-та, М., 1952.
24. Frumkin A., *Advances in Electrochem. and Electrochem. Eng.*, Vol. 1. Ed. by P. Delahay. Interscience, N. Y., London, 1961, p. 65.
25. Гладких И. П., Коршунов В. Н., *Электрохимия*, **5**, 1102 (1969).

26. Кукк Ю. А., Канд. дисс. Тарту, 1972.
27. Хлыстова К. Б., Канд. дисс. Ярославль, 1972.
28. Кабанов Б. Н., Киселева И. Г., Астахов И. И., Электрохимия, 8, 955 (1972).
29. Кукк Ю., Паст В., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 332, 93 (1974).
30. Кукк Ю. А., Тезисы докл. VIII Пермской конф. по защите металлов от коррозии, 17—20 сентября. Пермь, 1974, с. 30.
31. Томашова Н. Н., Астахов И. И., Киселева И. Г., Кабанов Б. Н., Электрохимия, 4, 1260 (1968).
32. Кукк Ю. А., Круузе Ы. П., Паст В. Э., Двойной слой и адсорбция на твердых электродах, IV. Материалы Всесоюзного симпозиума. Тарту, 1975, с. 139.
33. Кукк Ю. А., Паст В. Э., Двойной слой и адсорбция на твердых электродах, II. Материалы симпозиума. Тарту, 1970, с. 216.
34. Багоцкая И. А., Потапова Е. Н., Электрохимия, 5, 1465 (1969).
35. Гладких И. П., Коршунов В. Н., Электрохимия, 9, 250 (1973).
36. Майрановский С. Г., Двойной слой и его эффекты в полярографии. «Наука», М., 1971.
37. Федорович Н. В., Фрумкин А. Н., Кейс Х. Э., Coll. Czech. Chem. Comm., 36, 722 (1971).
38. Fawcett W. R., Bieman D. J., Maskey M. D., Coll. Czech. Chem. Comm., 36, 503 (1971).
39. Багоцкая И. А., Потапова Е. Н., Электрохимия, 6, 855 (1970).
40. Кукк Ю., Роос А., Паст В., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 265, 20 (1970).
41. Кукк Ю. А., Паст В. Э., Электрохимия, 7, 1860 (1971).

Поступила: 30/I 1975 г.

KAADMIUMI KATOODNE POLARISATSIION

I. VESINIKU ÜLEPINGE KAADMIUMIL LEELISELISES KESKKONNAS

J. Kukk, O. Kruuse, V. Past

Resümee

Vesiniku ülepinge kaadmiumil leeliselises keskkonnas (NaOH, KOH, KOH+KCl, CsOH+CsCl, Ba(OH)₂) allub potentsiaali laias vahemikus (~0,55 V) Tafeli võrrandile. Ulekandekoefitsiendi väärtus on 0,50±0,01. Vesiniku ülepinge või vesiniku eraldumise potentsiaali sõltuvus lahuse koostisest ja kontsentratsioonist (0,1—1 N) on kooskõlas aeglase neutralisatsiooni teooriaga tulenevate järeldustega. On leitud, et kaadmiumi polariseerimisel Ba²⁺-ioonide sisaldavates lahustes saab kõrgetel katoodvooludel võimalikuks vesiniku eraldumise keemilise mehhanismi sisselülitumine. Ilmneb, et katioonid (Na⁺, K⁺, Cs⁺, Ba²⁺) omavad spetsiifilist mõju vesiniku ülepingele kaadmiumil. Võib oletada, et oluline osa selles efektis kuulub reageerivale vee molekulile suunduvate jõujoonte tiheduse lokaalsele muutusele kaksikkihilis olevate katioonide loomuse muutumisel. Kaadmiumi ja tina katoodne käitumine vesiniku elektrolüütilise eraldumise protsessis leeliselises keskkonnas on sarnane.

CATHODIC POLARIZATION OF CADMIUM

I. HYDROGEN OVERVOLTAGE ON CADMIUM IN ALKALINE MEDIUM

Y. Kukk, Y. Kruuse, V. Past

Summary

The hydrogen overvoltage on cadmium in alkaline medium (NaOH, KOH, KOH+KCl, CsOH+CsCl, Ba(OH)₂) has been described by Tafel's equation in a wide region of potential ($\sim 0.55 V$). The numerical value of the transfer coefficient α equals to 0.50 ± 0.01 . The dependence of the hydrogen overvoltage and/or the potential of the evolution of hydrogen upon the composition and concentration (0.1—1.0 *N*) of the solutions is in agreement with the deductions from the theory of the slow discharge of proton from water molecule. It is possible, that in the case of the polarization of cadmium in the solutions containing Ba²⁺-ions the chemical mechanism of the evolution of hydrogen is involved in the region of high cathodic current densities. The cations (Na⁺, K⁺, Cs⁺, Ba²⁺) have the specific influence upon the absolute value of the overvoltage on cadmium. It may be thought that the essential role in this effect is due to the local changes of the density of current lines onto the discharging molecule of water with the variation of the nature of cation in the double layer. The cathodic behaviour of cadmium in alkaline medium is highly similar to that of tin in the process of electrolytic hydrogen evolution.

АДСОРБЦИЯ АНИОНОВ ИОДИДА НА ВИСМУТЕ ИЗ ЭТАНОЛЬНОЙ СРЕДЫ

М. Вязртныу, Э. Петъярв, У. Пальм

Кафедра неорганической химии

Методом измерения дифференциальной емкости изучена специфическая адсорбция анионов I^- на висмуте из этанольных растворов с постоянной ионной силой $0,1 m M LiI + 0,1(1-m) M LiClO_4$. Методом Гурвица—Парсонса—Дуткевича рассчитаны заряды специфически адсорбированных ионов I^- и сопоставлены с различными изотермами. Определены некоторые параметры плотной части двойного слоя.

В нашей предыдущей работе [1] показано, что адсорбция анионов Cl^- на висмуте не может быть описана простым модельными представлениями, развитыми в трудах [2, 3]. Так как адсорбция анионов Cl^- из этанола является относительно слабой и происходит в области перезарядки поверхности электрода, то интерес представляет изучить адсорбцию более сильно адсорбирующихся ионов. С этой целью нами рассмотрена адсорбция анионов I^- из этанольных растворов с постоянной ионной силой $0,1 m M LiI + 0,1(1-m) M LiClO_4$, где m — относительная концентрация анионов I^- в смеси. Как показано в работе [4], анион ClO_4 из этанола на висмуте практически не адсорбируется или адсорбируется весьма слабо и, следовательно, может служить ионом сравнения. По нашим данным адсорбция анионов I^- на висмуте из этанола, а также на других металлах количественно ранее не изучена.

Адсорбция анионов I^- изучалась методом измерения зависимости дифференциальной емкости C от потенциала φ висмутвого электрода при температуре $25^\circ C$ и частоте переменного тока 210 гц . При $mc < 0,02 M$ обнаружена значительная частотная зависимость дифференциальной емкости электрода. Для установления равновесных значений емкости измерения проводились при нескольких частотах переменного тока (в интервале от 110

до 1100 гц), после чего выполнена экстраполяция значений C на нулевую частоту. Все остальные вопросы, связанные с методикой измерения дифференциальной емкости висмутового электрода, приготовлением электродов, а также очисткой растворителя и LiClO_4 , описаны в работах [4, 5]. LiI был дважды перекристаллизован из безводного этанола и осушен в вакууме в течение нескольких суток.

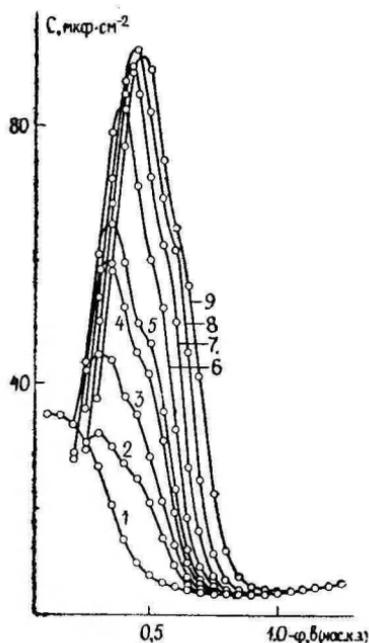


Рис. 1. Кривые зависимости дифференциальной емкости висмута от заряда поверхности в системе $0,1 \text{ M LiI} + 0,1(1-m) \text{ M LiClO}_4$ в этаноле при относительной концентрации m : 1 — 0; 2 — 0,001; 3 — 0,002; 4 — 0,005; 5 — 0,01; 6 — 0,03; 7 — 0,1; 8 — 0,3; 9 — 1.

C, φ -кривые висмута в этанольных растворах $0,1 \text{ M LiI} + 0,1(1-m) \text{ M LiClO}_4$ представлены на рис. 1. Как видно из рисунка, кривые емкости в данной системе имеют при анодных потенциалах максимумы емкости, высота и потенциал которых зависят от концентрации I^- в смеси. Хотя физическая причина появления максимума на C, φ -кривых выяснена не до конца, можно считать, что эти максимумы связаны с изменением природы состояния адсорбированных ионов иодида при положительных зарядах висмута (перенос заряда и ослабление ионного характера адсорбционной связи). В пользу этого вывода говорит предположение, сделанное в работе [6] на основе поларографических измерений, что при достаточно высоких положительных потенциалах ртутного электрода в растворах галогенидов на поверхности электрода возникает слой ртутного галогенида, приводящий к уменьшению емкости двойного слоя. В настоящей

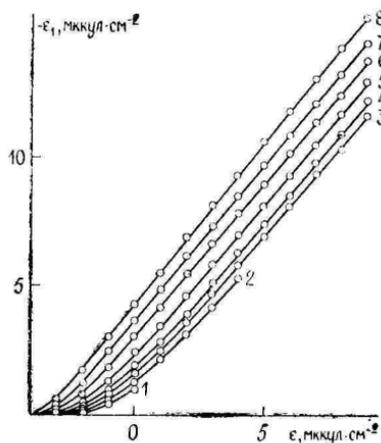


Рис. 2. Зависимость заряда специфически адсорбированных анионов I^- от заряда электрода при следующих m : 1 — 0,001; 2 — 0,002; 3 — 0,005; 4 — 0,01; 5 — 0,03; 6 — 0,1; 7 — 0,3; 8 — 1.

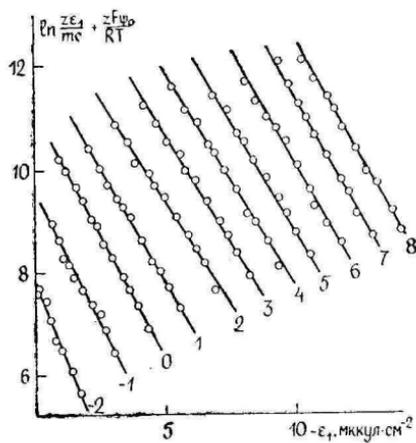


Рис. 3. Зависимость величины $\ln(z\epsilon_1/mc) + zF\psi_0/RT$ от заряда специфически адсорбированных анионов I^- при различных зарядах электрода (указаны цифрами у прямых в $мккул/см^2$).

работе для количественного анализа применены только более катодные, чем потенциал максимума ветви С, φ -кривых.

Количественной обработкой С, φ -кривых по стандартной методике [7, 8] рассчитан заряд специфически адсорбированных анионов ϵ_1 , при различных зарядах электрода ϵ . ϵ_1 , ϵ -кривые представлены на рисунке 2. Как видно из рисунка 2, анион I^- обладает значительной адсорбируемостью из этанола и приводит при всех изученных зарядах и концентрациях к перезарядке поверхности электрода, т. е. $|\epsilon_1| > |\epsilon|$.

На рисунке 3 значения ϵ_1 сопоставлены с видоизменением вириальной изотермы [9—11]:

$$\ln(z\epsilon_1/mc) + \frac{zF\psi_0}{RT} = \ln \beta - 2zB\epsilon_1, \quad (1)$$

где ψ_0 является потенциалом внешней плоскости Гельмгольца; β — константа адсорбционного равновесия; B — второй вириальный коэффициент. В изотерме (1) в качестве концентрационной переменной вместо концентрации анионов в растворе mc применена концентрация на внешней плоскости Гельмгольца

$mc \exp\left(-\frac{zF\psi_0}{RT}\right)$. Как видно из рис. 3, изотерма (1) достаточно

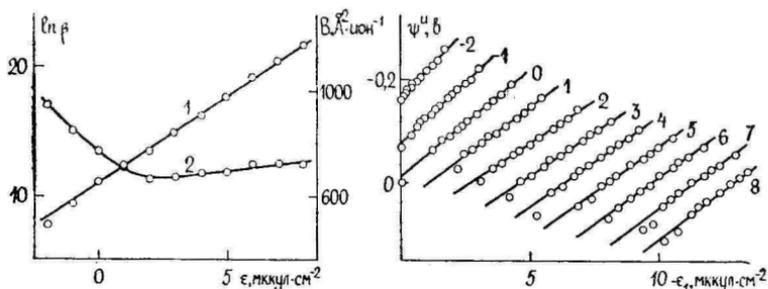


Рис. 4. Зависимость величин $\ln \beta$ (1) и B (2) от заряда электрода.

Рис. 5. Зависимость скачка потенциала в плотном слое ψ^u от заряда специфически адсорбированных анионов I^- при различных зарядах электрода (указаны цифрами у прямых в $\text{мккул}/\text{см}^2$).

хорошо описывает адсорбцию ионов I^- на висмуте из этанола, однако второй вириальный коэффициент B зависит от заряда электрода, особенно в области $\epsilon \sim 0$. Зависимость B от ϵ изображена на рис. 4, где показана также зависимость $\ln \beta$ от ϵ . В первом приближении $\ln \beta$, а, следовательно, и свободная энергия адсорбции, зависят линейно от заряда со значением параметров $a = \ln \beta_{\epsilon=0} = 10,9$ и $b = d \ln \beta / d \epsilon = 1,31 \text{ см}^2/\text{мккул}$. Небольшое отклонение от линейности наблюдается при $\epsilon < 0$.

На рисунке 5 изображена зависимость скачка потенциала в плотной части двойного слоя ψ^u от заряда специфически адсорбированных ионов. Значения ψ^u рассчитаны по формуле

$$\psi^u = \varphi - \varphi_{\epsilon=0} - \psi_0. \quad (2)$$

Как видно из рисунка 5, зависимость ψ^u от ϵ_1 может быть выражена прямыми линиями, т. е. простой формулой [3]

$$\psi^u = -\frac{\epsilon}{K_{02}} + \frac{\epsilon_1}{K_{12}}, \quad (3)$$

по которой рассчитаны K_{02} и K_{12} — интегральные емкости плотного слоя соответственно при $\epsilon_1 = \text{const}$ и $\epsilon = \text{const}$. Зависимость K_{02} и K_{12} от ϵ изображена на рисунке 6.

Следует отметить, что точки пересечения ψ^u, ϵ_1 -прямых с осью ординат при зарядах $\epsilon > 1 \text{ мккул}/\text{см}^2$, т. е. экстраполяционные значения ψ_0^u при $\epsilon_1 = 0$, не совпадают со значениями ψ^u , рассчитанными для $0,1 \text{ M}$ раствора LiClO_4 при предположении, что ClO_4^- не адсорбируется специфически. Следовательно, и K_{02} при адсорбции I^- не совпадает с интегральной емкостью плотного слоя K_T для растворов LiClO_4 [4]. Этот результат свидетельствует

о том, что строение плотной части двойного слоя при специфической адсорбции I^- заметно изменяется по сравнению с раствором $LiClO_4$. Наиболее вероятной причиной таких различий можно считать небольшую специфическую адсорбцию анионов ClO_4^- при $\epsilon > 0$ из растворов без добавки LiI , что приводит к повышенным значениям K_T и более отрицательным значениям ψ^u , чем вытекает из формулы (3) для $\epsilon_1 = 0$. В случае растворов, содержащих I^- , т. е. в условиях сильной перезарядки поверхности электрода анионами I^- , вхождение анионов ClO_4^- в плотный слой затруднено из-за высокого отрицательного заряда поверхности электрода. Следовательно, в условиях адсорбции I^- рассчитанные значения ϵ_1 и ψ^u практически не искажены вследствие одновременной адсорбции аниона сравнения. Нельзя не отметить, что определенную роль в расхождении значений ψ^u в растворах $0,1 M LiClO_4$ и экстраполяционной величины ψ_0^u могут играть дипольные эффекты адсорбционного вытеснения молекул растворителя из плотного слоя специфически адсорбированными анионами [12], а также различное расстояние внешней плоскости Гельмгольца от поверхности электрода в случаях $\epsilon_1 \sim 0$ и $\epsilon_1 > \epsilon$.

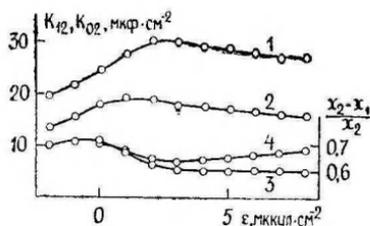


Рис. 6. Зависимость интегральных емкостей K_{12} (1) и K_{02} (2), отношения $(x_2 - x_1)/x_2$ (3) и параметра λ (4) от заряда электрода.

Из рисунка 6 видно, что зависимости K_{02} и K_{12} от ϵ при зарядах $\epsilon = 0 \div +3$ мккул/см² имеют максимум. Это может быть связано с высоким значением диэлектрической постоянной плотного слоя D_{02} при этих зарядах, а также с наименьшими значениями расстояния внешней плоскости Гельмгольца от поверхности электрода x_2 и между внешней и внутренней плоскостями Гельмгольца $x_2 - x_1$. Повышенное значение D_{02} и пониженное значение x_2 должны привести к уменьшению отталкивательного взаимодействия между анионами в адсорбционном слое. Как видно из рисунков 4 и 6, в полном согласии с этими представлениями второй вириальный коэффициент B действительно имеет минимальные значения в области тех же зарядов, в которых K_{02} и K_{12} являются наиболее высокими.

Из этих рисунков видно также, что наиболее сильное изменение строения двойного слоя имеет место при переходе от отрицательно заряженной поверхности к положительной. В области

$\varepsilon \sim 0$ наблюдается заметное изменение величин K_{02} , K_{12} , B , а зависимость $\ln \beta$ от ε отклоняется от линейной. По характеру зависимости $(x_2 - x_1)/x_2$ от ε , изображенной на рисунке 6, можно предположить, что в этой области зарядов названные изменения вызваны уменьшением x_2 , так как $(x_2 - x_1)/x_2$ также изменяется вблизи $\varepsilon \sim 0$. С другой стороны, небольшое снижение K_{02} и K_{12} при $\varepsilon > 4$ мккул/см² можно связать с изменением D_{02} , так как $(x_2 - x_1)/x_2$ остается неизменным (точно одинаковое изменение $x_2 - x_1$ и x_2 мало вероятно). Как уже указывалось, значения K_{02} в данном случае не совпадают со значениями K_r в растворе LiClO₄, и, следовательно, значения D_{02} и x_2 в данном случае и в работе [4] также не могут быть сопоставлены.

В работе [13] развита модель плотного слоя, учитывающая дискретность заряда в плотном слое. По этой модели потенциал внутренней плоскости Гельмгольца ψ^i выражается соотношением

$$\psi^i = \frac{\varepsilon}{K_{02}} \frac{x_2 - x_1}{x_2} + \frac{\varepsilon_1}{K_{12}} \cdot \lambda + \psi_0, \quad (4)$$

где λ является коэффициентом, характеризующим дискретность заряда. Как показано в работах [11, 13], значения λ можно рассчитать по параметрам адсорбционной изотермы (1):

$$b = -\frac{zF}{RTK_{12}}; \quad B = \frac{\lambda F}{2RTK_{12}}, \quad (5)$$

откуда

$$\lambda = -2z \frac{B}{b}. \quad (6)$$

λ имеет физический смысл в интервале $1 \geq \lambda \geq (x_2 - x_1)/x_2$. При больших заполнениях поверхности адсорбированными анионами λ должен приближаться к единице, при малых — к отношению $(x_2 - x_1)/x_2$ [13]. Значения λ при адсорбции I⁻ на висмуте из этанола были рассчитаны нами в области зарядов, где соблюдается соотношение $\ln \beta = a + b\varepsilon$. Зависимость λ от ε , рассчитанная по формулам (5) и (6), изображена на рисунке 6. Как видно из рисунка, при низких зарядах электрода $\lambda \sim (x_2 - x_1)/x_2$, а при более высоких ε коэффициент λ превышает отношение $(x_2 - x_1)/x_2$, т. е. изменение λ является физически разумным, так как степень заполнения поверхности электрода I⁻-ионами с ростом ε увеличивается.

Таким образом, при адсорбции анионов I⁻ на висмуте из этанола, в отличие от адсорбции анионов Cl⁻ [1], применимы простые модельные представления о строении двойного слоя. Однако, если при адсорбции Cl⁻ может иметь место ассоциация ионов в плотном слое, как предположено в работе [1], то такое

же явление должно наблюдаться и при адсорбции I^- , но в данном случае этого эффекта обнаружить нельзя. Более подробно на вопросе об образовании ионных пар в плотном слое мы остановимся в отдельном сообщении.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вяэртнгу 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. Grahame D. C., J. Amer. Chem. Soc., **80**, 4201 (1958).
3. Grahame D. C., Parsons R., J. Amer. Chem. Soc., **83**, 1291 (1961).
4. Пальм У. В., Вяэртнгу М. Г., Петъярв Э. К., Электрохимия **11**, 1849 (1975).
5. Damaskin B., Palm U., Petyärv E., Salve M., J. Electroanalyt. Chem., **47**, 127 (1973).
6. Breyer P., Review of Polarography (Japan), **9**, 125 (1961).
7. Dutkiewicz E., Parsons R., J. Electroanalyt. Chem., **11**, 100 (1966).
8. Дойлидо Я., Иванова Р. В., Дамаскин Б. Б., Электрохимия, **6**, 3 (1970).
9. d'Alkaine C. V., Gonzalez E. R., Parsons R., J. Electroanalyt. Chem., **32**, 57 (1971).
10. Hills G. J., Reeves R. M., J. Electroanalyt. Chem., **41**, 213 (1973).
11. Иванова Р. В., Дамаскин Б. Б., Электрохимия, **9**, 1659 (1973).
12. Петъярв Э. К., Пальм У. В., Электрохимия (в печати).
13. Parry J. M., Parsons R., Trans. Faraday Soc., **59**, 241 (1963).

Поступила: 30/I 1975 г.

JODIID-IOONIDE ADSORPTSIOON VISMUTIL ETANOOLI KESKKONNAST

M. Väärtnõu, E. Petjärv, U. Palm

Resümee

Diferentsiaalmahtuvuse mõõtmise meetodil uuriti etanooli keskkonnas I^- -ioonide adsorptsiooni vismutielektroodil konstantse ioonse jõuga elektrolüüdisegust $0,1\text{ m M LiI} + 0,1(1-m)\text{ M LiClO}_4$. Hurwitz-Parsons-Dutkiewicz'i meetodil arvatati spetsiifiliselt adsorbeerunud I^- -ioonide laengud ning vastandati need Helmholtzi väliste tasandi potentsiaali arvestava viriaalisotermiga. Arvatati kaksikkihi tiheda osa integraalsed mahtuvused K_{02} ja K_{12} ning kaksikkihi mõõtmeid iseloomustav suhe $(x_2 - x_1)/x_2$, samuti adsorbeerunud ionide laengu diskreetsust iseloomustav parameeter λ .

ADSORPTION OF IODIDE IONS ON BISMUTH FROM ETHANOL

M. Väärtnõu, E. Petyärv, U. Palm

Summary

The adsorption of iodide ions at the bismuth-ethanol interface from constant ionic strength solutions $0,1 m M LiI + 0,1 (1 - m) M LiClO_4$ has been studied by means of the differential capacitance measurements. The charge of specifically adsorbed iodide has been calculated by Hurwitz-Parsons-Dutkiewicz method and fitted to the virial isotherm including the potential of the outer Helmholtz plane. The integral capacities of the inner layer and the distance ratio $(x_2 - x_1)/x_2$ have been calculated. The values of the parameter λ , ratio of micropotential to macropotential, have been estimated.

ИЗУЧЕНИЕ СПЕЦИФИЧЕСКОЙ АДсорбЦИИ АНИОНОВ НА ВИСМУТЕ ИЗ РАСТВОРОВ В АЦЕТОНИТРИЛЕ

Э. Петъярв, Р. Яанисоо, У. Пальм

Кафедра неорганической химии

Методом измерения дифференциальной емкости в растворах с постоянной ионной силой изучена специфическая адсорбция анионов I^- , Br^- и SCN^- на висмутовом электроде в среде ацетонитрила. На основе данных специфической адсорбции рассчитаны основные параметры, характеризующие двойной электрический слой на висмуте в среде ацетонитрила. Сопоставлением заряда специфической адсорбции с изотермами определены взаимодействия между специфически адсорбированными ионами и свободная энергия адсорбции при различных зарядах электрода. Найдено, что для ацетонитрила характерна сильная специфическая адсорбция ионов I^- и Br^- на висмуте, значительно зависящая от заряда электрода. Энергия адсорбции ионов SCN^- мало отличается от соответствующих величин в диметилформамиде, в спиртах и в воде на висмуте.

Результаты электрокапиллярных и емкостных измерений на сплаве индий-галлий [1], на ртутном [2—6], галлиевом [6] и висмутовом [7] электродах показывают, что ацетонитрил (АН) является подходящей средой для изучения строения двойного слоя и адсорбции ионов на электродах. Настоящая работа посвящена количественному изучению специфической адсорбции анионов на висмуте из растворов в АН. В литературе соответствующие данные отсутствуют.

Специфическая адсорбция анионов изучалась методом измерения зависимости дифференциальной емкости C от потенциала φ висмута в растворах смешанного электролита с постоянной ионной силой $mcMKA^* + c(1-m)M LiClO_4$, где A^* обозначает поверхностно-активный анион I^- , Br^- , SCN^- , m — доля активного компонента в смеси с общей концентрацией c . Согласно нашим данным [7], анион ClO_4^- в АН на Bi заметной поверхностной активностью не обладает, и поэтому ClO_4^- выбран ионом срав-

нения. Концентрация активной добавки ms варьировалась в пределах от 10^{-4} до $10^{-1} M$ (всего 10 концентраций). Электродом сравнения служил водный насыщенный каломельный электрод. Все вопросы, связанные с методикой измерения C, φ -кривых и очисткой реактивов, описаны в работах [7, 8]. Следует отметить, что, аналогично диметилформаидным растворам (ДМФ) [9], в АН уменьшение концентрации активной добавки в смеси и смещение потенциала в положительную сторону вызывают усиление частотной дисперсии емкости. Поскольку в фоновом растворе $0,1 M LiClO_4$ частотная зависимость емкости не превышала 3% (в интервале частот 90—1100 гц), то причиной частотной зависимости в растворах с активной добавкой (особенно в растворах галогенидов) являются как диффузионные, так и адсорбционные затруднения при адсорбции анионов. В дальнейшем нами применены только экстраполированные на нулевую частоту значения C .

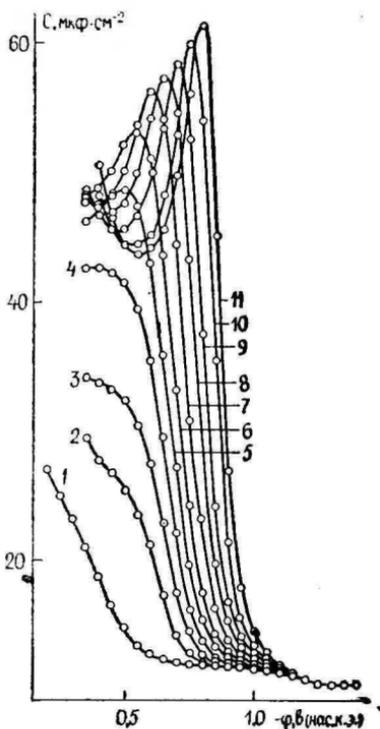


Рис. 1. Кривые дифференциальной емкости висмута в системе $0,1 m M LiBr + (1 - m) 0,1 M LiClO_4$ в среде ацетонитрила при относительной концентрации m : 1 — 0; 2 — 0,001; 3 — 0,002; 4 — 0,005; 5 — 0,01; 6 — 0,02; 7 — 0,05; 8 — 0,1; 9 — 0,2; 10 — 0,5; 11 — 1.

На рисунке 1 изображены C, φ -кривые для системы $0,1 m M LiBr + 0,1(1 - m) M LiClO_4$ при различных ms . Аналогичные C, φ -кривые получены и для растворов, содержащих анионы I^- и SCN^- . Введение в исследуемую систему поверхностно-активной добавки приводит к заметному росту C по сравнению с раствором

LiClO_4 . При катодных потенциалах C, φ -кривые в растворах с активной добавкой сливаются с кривой емкости $0,1 \text{ M LiClO}_4$. Характерными для АН на Vi являются хорошо выраженные максимумы, наблюдаемые на C, φ -кривых в растворах галогенидов. С ростом mc в смеси высота максимума закономерно возрастает и потенциал его смещается в сторону более отрицательных значений. При $m=1$ в растворах I^- потенциал, соответствующий максимуму на C, φ -кривой, на $\sim 80 \text{ мв}$ отрицательнее соответствующего потенциала в растворе Br^- . Аналогичные максимумы получены на C, φ -кривых в водных растворах галогенидов на медном электроде [10, 11], на ртути при адсорбции анионов S^{2-} [12] и в среде этанола при адсорбции I^- на Vi [13]. Согласно предположению об относительно слабом взаимодействии молекул АН с висмутом [7], можно считать, что эти максимумы обусловлены сильной специфической адсорбцией анионов на Vi из растворов в АН и изменением природы адсорбционной связи (усиление ковалентности связи из-за переноса заряда [14]). В растворах SCN^- в изучаемой области потенциалов максимумы выражены слабо и наблюдаются лишь при самых высоких mc .

Для определения заряда специфической адсорбции ϵ_1 равновесные C, φ -кривые были подвергнуты количественной обработке по методу расчета, изложенному в [15]. Полученные результаты свидетельствуют о том, что во всем исследованном интервале зарядов электрода (ϵ) ϵ_1 возрастает в ряду $\text{SCN}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$. Аналогичная последовательность установлена ранее на Vi в среде ДМФ [9, 16], однако она отличается от данных в спиртовых [17] и водных [18] растворах, где ϵ_1 возрастает в ряду $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{SCN}^- < \text{I}^-$. В таблице 1 приведены значения ϵ_1 (мккул/см^2) для $m=0,1$, полученные на Vi в различных средах.

Как следует из таблицы, при одинаковом m ϵ_1 уменьшается в ряду $\text{АН} > \text{ДМФ} > \text{CH}_3\text{OH}, \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} > \text{H}_2\text{O}$. Полученная последовательность отражает как различную сольватацию анионов [19], так и различное взаимодействие между специфически адсорбированными анионами в приведенных растворителях. Так как сольватация анионов в АН и ДМФ мало отличается, то несколько повышенные значения в АН по сравнению с ДМФ можно объяснить относительно слабой адсорбцией молекул АН на Vi при $\epsilon \geq 0$. Количественные данные о специфической адсорбции анионов на других электродах в среде АН в литературе отсутствуют.

Анализ двумерного давления $\Delta\xi$ от $\ln(mc)$ показал, что наиболее подходящими для описания адсорбции анионов из АН являются изотермы с вириальными коэффициентами:

$$F_v = \ln(z\epsilon_1/mc) = \ln \beta_v - 2B_v z\epsilon_1, \quad (1)$$

$$F = \ln(z\epsilon_1/mc) + zF\psi_0/RT = \ln \beta - 2Bz\epsilon_1, \quad (2)$$

Таблица 1

Ион	ε , мккул	АН	ДМФ [9]	C ₂ H ₅ OH [13]	CH ₃ OH [17]	H ₂ O [18]
	см ²					
I ⁻	0	6,0	5,6	3,0	3,8	3,4
	4	11,4	9,7	7,8	8,2	7
Br ⁻	0	5,0	5,1	1,4	1,1	0,75
	4	10,5	9,3	5,9	5	3,75
SCN ⁻	0	1,4	1,3	1,2	0,9	7,6
	4	6,0	5,1	5,5	4	11,8
Cl ⁻	0		4,2	0,4	0,1	0,1
	4		8,5	3,7		1,3

где B_v и B — вторые вириальные коэффициенты, характеризующие отталкивательное взаимодействие между специфически адсорбированными ионами; β_v и β — константы адсорбционного равновесия; ψ_0 — потенциал внешней плоскости Гельмгольца. На рисунке 2 приведены зависимости F_v от ε_1 при адсорбции SCN⁻ и F от ε_1 при адсорбции I⁻. Как следует из рисунка 2, зависимости F_v от ε_1 и F от ε_1 являются в обоих случаях линейными при всех ε . Изотерма (2) оказалась непригодной для описания

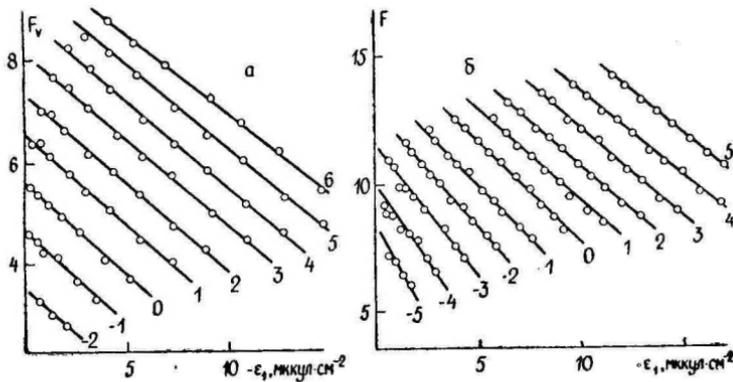


Рис. 2. Зависимость функций F_v и F от заряда специфически адсорбированных анионов SCN⁻ (а) и I⁻ (б) при различных зарядах электрода (мккул/см²).

адсорбции анионов SCN^- , так как при адсорбции SCN^- знак эффективного заряда поверхности ($\epsilon + z\epsilon_1$) изменяется и на графиках F от ϵ_1 наблюдаются резкие скачки [15, 20]. В случае анионов I^- и Br^- во всей области ϵ ($\epsilon + z\epsilon_1$) < 0 .

Согласно уравнениям (1) и (2), по наклону прямых на рисунке 2 были определены вторые вириальные коэффициенты B_V и B , характеризующие взаимодействие между адсорбированными ионами. В таблице 2 приведены значения B_V и B ($\text{Å}^2/\text{ион}$) для исследованных анионов при различных ϵ .

Таблица 2

ϵ , $\frac{\text{МККУЛ}}{\text{СМ}^2}$	I^-		Br^-		SCN^-
	B_V	B	B_V	B	B_V
-4	1250	1040	1140	750	—
0	1150	820	820	520	380
4	960	680	650	370	370

Табличные данные свидетельствуют о сильном отталкивании между адсорбированными ионами. Высокие значения B_V и B (несколько превышающие B_V и B в ДМФ на Vi) обусловлены относительно большим расстоянием между внешней и внутренней плоскостями Гельмгольца $x_2 - x_1$, что приводит к ослаблению экранирующего действия диффузного слоя на отталкивание между ионами на плоскости x_1 . Пониженные значения B_V в случае SCN^- указывают на различное адсорбционное поведение ионов SCN^- по сравнению с галогенидами.

Экстраполяция прямых F_V от ϵ_1 и F от ϵ_1 к $\epsilon_1 = 0$ дает величины $\ln \beta_V$ и $\ln \beta$ при различных ϵ (рис. 3). Из рисунка 3 следует, что полученные зависимости в случае всех анионов отклоняются от прямых. По всей вероятности, это обусловлено взаимодействием адсорбированных анионов с молекулами растворителя [21].

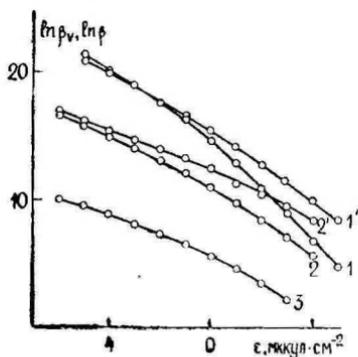


Рис. 3. Зависимость $\ln \beta_V$ (1—3) и $\ln \beta$ (1', 2') от заряда электрода для различных анионов: I^- — 1, 1'; Br^- — 2, 2'; SCN^- — 3.

Значения $\ln \beta_v$ и $\ln \beta$ при $\epsilon=0$ (a_v и a) свидетельствуют о высокой энергии адсорбции анионов I^- и Br^- . Характерной для адсорбции SCN^- на Bi является слабо выраженная зависимость a_v от природы растворителя, что связано с геометрической структурой, со спецификой объемной сольватации и взаимодействием аниона SCN^- с молекулами растворителя в адсорбционном слое. Зависимость $\ln \beta_v$ и $\ln \beta$ от ϵ , представленная на рисунке 3, говорит о том, что при $\epsilon < 0$ наклон $\ln \beta_v$, ϵ -кривой относительно мало зависит от природы аниона. С увеличением положительного заряда значения $\ln \beta_v$ и $\ln \beta$ для I^- возрастают заметно сильнее, чем в случае анионов SCN^- . Это свидетельствует о значительной зависимости энергии адсорбционной связи от заряда электрода и от природы иона при $\epsilon = const$.

Согласно модельным представлениям Грэма и Парсонса [22] на основе анализа зависимости падения потенциала в плотном слое ψ^u от ϵ_1 при $\epsilon = const$ были определены основные параметры плотной части двойного слоя. Значения ψ^u рассчитаны по формуле [22]

$$\psi^u = \varphi - \varphi_{\epsilon=0} - \psi_0. \quad (4)$$

Как следует из рисунка 4, зависимость ψ^u от ϵ_1 является линейной при $\epsilon < 0$ и при $\epsilon > 0$ в условиях $(\epsilon + z\epsilon_1) < 0$. В случае анионов SCN^- (рис. 4б) при низких ϵ_1 линейный характер зависимости ψ^u от ϵ_1 явно нарушается и даже изменяется знак величины $(\delta\psi^u/\delta\epsilon_1)_\epsilon$. Отклонения от линейности обусловлены, по всей веро-

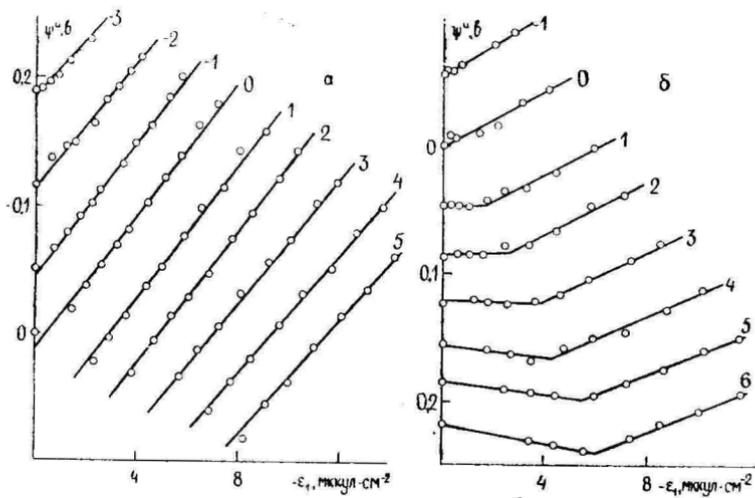


Рис. 4. Зависимость скачка потенциала в плотном слое ψ^u от ϵ_1 при различных зарядах электрода (мккул/см^2) для анионов Br^- (а) и SCN^- (б).

ятности, конкурирующей адсорбцией ионов SCN^- и ClO_4^- (возможная специфическая адсорбция ClO_4^- при $\epsilon > 0$ [7]), а частично — и вытеснением диполей АН из плотного слоя анионами SCN^- [16]. При достаточно высоких концентрациях активной добавки в смеси анионы ClO_4^- полностью вытесняются из плотного слоя и изменение ψ^u с ϵ_1 соответствует адсорбции SCN^- . ψ^u , ϵ_1 -зависимость для галогенидных ионов в общем линейна, однако значения ψ_0^u в растворе LiClO_4 без активной добавки и величина ψ_{01}^u , полученная при экстраполяции линейного участка ψ^u , ϵ_1 -зависимости к $\epsilon_1 = 0$, при $\epsilon > 0$ не совпадают, а разница $\Delta\psi_0^u = \psi_{01}^u - \psi_0^u$ зависит от ϵ и от природы иона. Аналогичное явление установлено при изучении адсорбции галогенидов на Вi в среде ДМФ [16]. Можно считать, что, подобно ДМФ, величины $\Delta\psi_0^u$ отражают как вытеснение диполей растворителя с поверхности электрода и их взаимодействие со специфически адсорбированными ионами в плотном слое, так и влияние небольшой специфической адсорбции ClO_4^- на адсорбцию активной добавки в смеси.

На основе линейного участка ψ^u , ϵ_1 -зависимости, который может быть описан уравнениями

$$\psi^u = \epsilon_1/K_{12} + \epsilon/K_{02} \quad \text{и} \quad K_{02}/K_{12} = (x_2 - x_1)/x_2, \quad (5)$$

рассчитаны эффективные значения емкостей K_{02} и K_{12} и отношение $(x_2 - x_1)/x_2$, приведенные в таблице 3 при различных ϵ .

Т а б л и ц а 3

Ион	ϵ , мккул/см ²	K_{02} , мкф/см ²	K_{12} , мкф/см ²	$(x_2 - x_1)/x_2$
I ⁻	0	16,4	32	0,51
	4	19,7	39	0,51
Br ⁻	0	16,4	38	0,43
	4	20,2	42	0,48
SCN ⁻	0	16,4	88	0,19
	4	19,8	113	0,18

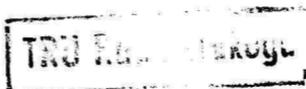
Данные таблицы 3 свидетельствуют о том, что существенных различий между параметрами плотной части двойного слоя в АН и ДМФ нет [16]. Некоторое возрастание K_{02} и K_{12} с ростом положительного заряда обусловлено, по всей вероятности, уменьшением расстояния между электродом и внешней плоскостью Гельмгольца x_2 , а также возможным ростом диэлектрической постоянной в плотном слое при $\epsilon > 0$. С этими выводами согла-

суется и уменьшение V_v и V при $\epsilon > 0$. Значения V_v (также V) почти линейно увеличиваются с ростом отношения $(x_2 - x_1)/x_2$ для различных ионов, так как более сильная адсорбция вызывает увеличение расстояния $x_2 - x_1$ и ослабление экранирующего действия диффузного слоя [23, 24].

ЛИТЕРАТУРА

1. Багоцкая И. А., Фатеев С. А., Григорьев Н. Б., Фрумкин А. Н., *Электрохимия*, **9**, 1676 (1973).
2. Minc S., Jastrzebska J., Brzostowska M., *J. Electrochem. Soc.*, **108**, 1160 (1961).
3. Корчинский Г. А., *Укр. хим. ж.*, **28**, 693 (1962).
4. Рауне R., *J. Phys. Chem.*, **71**, 1548 (1967).
5. Champion P., *C. R. Acad. Sci.*, **C 269**, 1159 (1969).
6. Багоцкая И. А., Григорьев Н. Б., Дубова Л. М., Калужная А. М., Фатеев С. А., Двойной слой и адсорбция на твердых электродах, IV. Материалы Всесоюзного симпозиума. Тарту, 1975, с. 14.
7. Петъярв Э. К., Пальм У. В., Двойной слой и адсорбция на твердых электродах, IV. Материалы Всесоюзного симпозиума. Тарту, 1975, с. 242.
8. Пальм У., Паст В., Пуллеритс Р., *Уч. зап. Тартуского гос. ун-та*, вып. 219, 63 (1968).
9. Петъярв Э. К., Пальм У. В., *Электрохимия*, **11**, 1585 (1975).
10. Новосельский И. М., Егоров Л. Я., Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. Материалы симпозиума. Тарту, 1968, с. 108.
11. Пальм У., Пярноя М., *Уч. зап. Тартуского гос. ун-та*, вып. 265, 34 (1970).
12. Armstrong R. D., Porter D. F., Thirsk H. R., *J. Electroanal. Chem.*, **26**, 387 (1970).
13. Вяэртнуу М., Петъярв Э., Пальм У., *Уч. зап. Тартуского гос. ун-та*, вып. 378, 36 (1975).
14. Greyer B., *Review of Polarography (Japan)*, **9**, 125 (1961).
15. Damaskin B., Palm U., Petyärv E., Salve M., *J. Electroanal. Chem.*, **47**, 127 (1973); **51**, 179 (1974).
16. Петъярв Э. К., Пальм У. В., *Электрохимия* (в печати).
17. Петъярв Э. К., Кольк К. А., Пальм У. В., *Электрохимия*, **8**, 100 (1972).
18. Кольк К. А., Сальве М. А., Пальм У. В., *Электрохимия*, **8**, 1533 (1972).
19. Паркер Дж., *Успехи химии*, **32**, 1270 (1963).
20. Вяэртнуу 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.
21. Lawrence J., Parsons R., *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 751 (1968).
22. Grahame D. C., Parsons R., *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 1291 (1961).
23. Кольк К. А., Сальве М. А., Пальм У. В., Двойной слой и адсорбция на твердых электродах, III. Материалы симпозиума. Тарту, 1972, с. 127.
24. Дамаскин Б. Б., Ганжина И. М., Иванова Р. В., *Электрохимия*, **6**, 1540 (1970).

Поступила: 13/II 1975 г.



ANIOONIDE SPETSIIFILISE ADSORPTSIOONI UURIMINE VISMUTIL ATSETONITRIILI KESKKONNAS

E. Petjärv, R. Jaanisoo, U. Palm

Resümee

Diferentsiaalmahtuvuse mõõtmise meetodil uuriti I^- , Br^- ja SCN^- -anioonide spetsiifilist adsorptsiooni vismutielektroodil konstantse ioonse jõuga lahustest atsetonitriili keskkonnas. Määrati spetsiifiliselt adsorbeerunud anioonide laeng, mille alusel arvutati rida elektrilise kaksikkihi ehitust iseloomustavaid suurusi. Spetsiifilise adsorptsiooni laengu vastandamisel isotermidega leiti adsorbeerunud ionide vastastikust toimet ja adsorptsioonienergiat iseloomustavad parameetrid. On teostatud elektrilise kaksikkihi tiheda osa ehituse kvantitatiivne analüüs.

STUDY OF SPECIFIC ADSORPTION OF ANIONS ON BISMUTH IN ACETONITRILE MEDIUM

E. Petyärv, R. Jaanisoo, U. Palm

Summary

The adsorption of I^- , Br^- and SCN^- ions on the bismuth electrode from mixed solutions of constant ionic strength has been studied in acetonitrile medium on the basis of differential capacitance measurements. Some parameters characterizing the structure of the electrical double layer have been calculated on the basis of the specifically adsorbed charge. The charge of specific adsorption was plotted against the isotherms and the parameters of lateral interaction and adsorption energy have been calculated. Quantitative analysis of the structure of inner layer has been carried out.

АДСОРБЦИЯ ИОНОВ I⁻ ИЗ РАСТВОРОВ СМЕШАННОГО ЭЛЕКТРОЛИТА С ПОСТОЯННОЙ ИОННОЙ СИЛОЙ НА ВИСМУТЕ

М. Сальве, С. Инно, У. Пальм
Кафедра неорганической химии

Методом измерения дифференциальной емкости изучена специфическая адсорбция анионов I⁻ на висмуте из смешанного электролита с постоянной ионной силой 0,01 и 0,1 М. Количественной обработкой экспериментальных данных найдены основные характеристики плотной части двойного электрического слоя и определены параметры применяемой изотермы. Установлено, что влияние ионной силы раствора на характеристики двойного слоя и параметры адсорбционной изотермы обусловлено в основном изменением размеров плотного слоя с ионной силой.

В теории специфической адсорбции ионов на электродах одним из наиболее важных вопросов является установление критериев выбора концентрационной переменной в изотерме адсорбции [1—5]. При изучении на ртути [2, 6] и висмуте [3, 4, 7, 8] специфической адсорбции катионов щелочных металлов, адсорбирующихся слабо и не приводящих к перезарядке поверхности электрода, найдено, что в смешанном электролите с постоянной ионной силой наиболее целесообразно выбрать концентрационной переменной концентрацию адсорбирующихся ионов в диффузном слое, т. е. величину $mc \cdot \exp(-zF\psi_0/RT)$, где m является долей поверхностно-активных катионов в смеси электролитов с общей концентрацией (ионной силой) c , z — валентность поверхностно-активных ионов, ψ_0 — потенциал внешней плоскости Гельмгольца. Такая форма концентрационной переменной приводит к уравнению

$$\ln(z\varepsilon_1/mc) + F\psi_0/RT = \ln \beta - 2Bz\varepsilon_1, \quad (1)$$

являющемуся видоизменением вириальной изотермы [2—5, 9], где ε_1 — заряд специфически адсорбированных ионов; β — конс-

танта адсорбционного равновесия; B — второй вириальный коэффициент, характеризующий взаимодействие адсорбированных ионов.

Наиболее интересной закономерностью слабой специфической адсорбции является независимость значений ε_1 от ионной силы раствора (при данном заряде ε и m), обнаруженная Дамаскиным и Ивановой при изучении специфической адсорбции Cs^+ из водных растворов на Hg [2, 6] и обобщенная по данным на висмутовом электроде для всех щелочных катионов в различных растворителях [3—5, 7, 8]. Как показано в работах [3, 4, 7, 8], критерием независимости ε_1 от c при $\varepsilon, m = const$ является строгое выполнение условия $|\varepsilon| \gg |\varepsilon_1|$.

Существенный теоретический интерес представляет изучение методом смешанного электролита [10, 11] влияния ионной силы на закономерности специфической адсорбции ионов в случае сильной перезарядки поверхности электрода, т. е. при $|\varepsilon_1| \gg |\varepsilon|$. Целью данной работы было выяснение этих вопросов на примере изучения специфической адсорбции анионов I^- из смесей $mM KI + (1-m)cM KF$ на висмутовом электроде из водных растворов.

Адсорбция анионов I^- изучалась методом измерения зависимости дифференциальной емкости C от потенциала висмута φ при температуре $25^\circ C$. Равновесные значения емкости, использованные для количественных расчетов, установлены экстрапо-

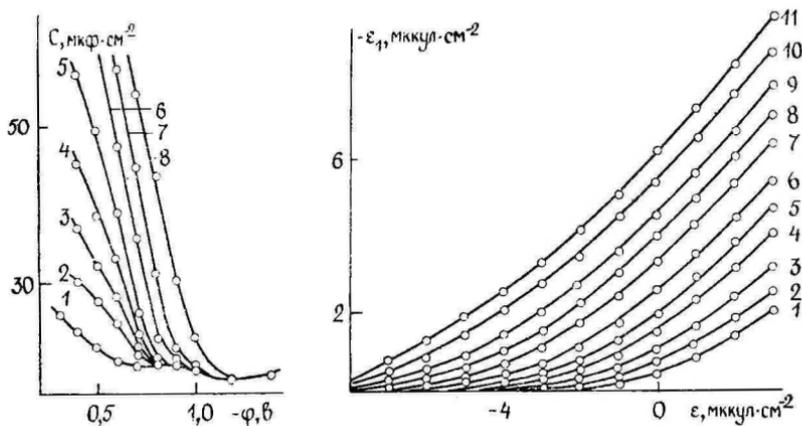


Рис. 1. Равновесные C, φ -кривые для системы $0,1 m M KI + 0,1(1-m)M KF$ при m : 1 — 0; 2 — $5 \cdot 10^{-4}$; 3 — $1 \cdot 10^{-3}$; 4 — $2 \cdot 10^{-3}$; 5 — $5 \cdot 10^{-3}$; 6 — $2 \cdot 10^{-2}$; 7 — $1 \cdot 10^{-1}$; 8 — 1.

Рис. 2. Зависимость заряда специфически адсорбированных ионов I^- от ε для $c=0,1 M$ при m : 1 — $5 \cdot 10^{-4}$; 2 — $1 \cdot 10^{-3}$; 3 — $2 \cdot 10^{-3}$; 4 — $5 \cdot 10^{-3}$; 5 — $1 \cdot 10^{-2}$; 6 — $2 \cdot 10^{-2}$; 7 — $5 \cdot 10^{-2}$; 8 — $1 \cdot 10^{-1}$; 9 — $2 \cdot 10^{-1}$; 10 — $5 \cdot 10^{-1}$; 11 — 1.

лящей экспериментальных величин S при различных частотах на нулевую частоту переменного тока. Методика получения изучаемых электродов, очистки реактивов, приготовления исследуемых растворов, проведения измерений и количественной обработки данных емкостных измерений подробно описана ранее [3, 5].

Равновесные S , φ -кривые для системы $0,1m M KI + 0,1(1-m)M KF$ при различных значениях m приведены на рисунке 1. По кривым емкости рассчитан заряд специфически адсорбированных анионов I^- , изображенный в зависимости от ϵ на рисунке 2 при различных m . Как видно из рисунка, в случае $\epsilon > 0$ при $m > 5 \cdot 10^{-3}$ специфическая адсорбция I^- приводит к перезарядке поверхности висмута и при $m \rightarrow 1$ $|\epsilon_1| \gg |\epsilon|$. Эффект перезарядки поверхности заметно ослабляется с уменьшением ионной силы раствора [12] и, в отличие от специфической адсорбции катионов [2—8], при данных m и ϵ значения ϵ_1 сильно зависят от c . Аналогичное явление было обнаружено нами также при изучении специфической адсорбции анионов Cl^- на висмуте из этанола [12]. Влияние ионной силы на специфическую адсорбцию хорошо видно из рисунка 3, согласно которому при $m = const$ значения ϵ_1 заметно увеличиваются по мере возрастания c .

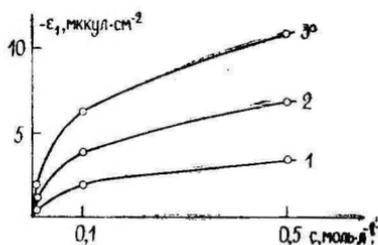


Рис. 3. Зависимость ϵ_1 от ионной силы раствора для I^- при m : 1 — 0,01; 2 — 0,1; 3 — 1 ($\epsilon = 0$ мккул/см²).

Наиболее вероятно считать, что влияние ионной силы раствора на специфическую адсорбцию проявляется в основном через взаимодействие специфически адсорбированных анионов с катионами на внешней плоскости Гельмгольца. При повышении ионной силы раствора происходит сжатие диффузного слоя и расстояние внешней плоскости Гельмгольца x_2 от поверхности электрода уменьшается, вследствие чего заметно усиливается взаимодействие специфически адсорбированных анионов с катионами диффузного слоя, приводящее к втягиванию катионов в плотный слой. Вхождение катионов в плотный слой существенно ослабляет отталкивание между специфически адсорбированными анионами, что в свою очередь благоприятствует повышению специфической адсорбции анионов.

Для количественной иллюстрации этих положений по приближенной модели Грэма-Парсонса [13, 14] нами рассчитана за-

зависимость скачка потенциала в плотном слое ψ^u от ε_1 при различных $\varepsilon = const$ для систем с различной постоянной ионной силой. Как видно из рисунка 4, в условиях $(\varepsilon + z\varepsilon_1) < 0$ эта зависимость может быть изображена почти параллельными прямыми линиями. Согласно [13, 14], обратное значение наклона зависимости ψ^u от ε_1 дает интегральную емкость пространства между внутренней (x_1) и внешней плоскостями Гельмгольца

$$K_{12} = \frac{D_{02}}{4\pi(x_2 - x_1)}, \quad (2)$$

где D_{02} является средней диэлектрической постоянной плотного слоя. Аналогично вводится интегральная емкость пространства между поверхностью электрода и внешней плоскостью Гельмгольца [13, 14]

$$K_{02} = \frac{D_{02}}{4\pi x_2}. \quad (3)$$

Из последних формул вытекает, что

$$K_{02}/K_{12} = (x_2 - x_1)/x_2. \quad (4)$$

Соответствующие значения параметров при $\varepsilon = 2$ мккул/см² приведены для различных ионных сил в таблице I.

Таблица I

c, M	K_{02}^* мкф/см ²	K_{12} мкф/см ²	$(x_2 - x_1)/x_2$
0,01	22,4	53,5	0,42
0,1	22,0	59,6	0,37
0,5**	24,7	81,0	0,33

* Значения K_{02} рассчитаны на основе экстраполяции зависимости ψ^u от ε_1 к условиям $\varepsilon_1 = 0$. Полученная величина несколько ($\sim 10-20\%$) положительнее, чем ψ^u в растворах KF без добавок.

** Данные взяты из работы [5].

Данные в таблице свидетельствуют о незначительной зависимости емкости K_{02} от c , в то время как K_{12} существенно возрастает с увеличением ионной силы раствора. Этот результат объясним уменьшением x_2 при повышении c . Если считать, что расстояние внутренней плоскости Гельмгольца x_1 , определенное в основном природой специфически адсорбированного аниона, от c не зависит, то, согласно формуле (4), из данных таблицы I вытекает неравенство

$$\frac{(x_2)_{0,1}}{(x_2)_{0,01}} < 1,$$

где индексы за скобками обозначают ионную силу смеси электролитов в растворе. По табличным данным $(x_2)_{0,1} = 0,92(x_2)_{0,01}$. Еще более заметные эффекты имеют место при переходе к 0,5 М растворам: $(x_2)_{0,5} = 0,83(x_2)_{0,01}$.

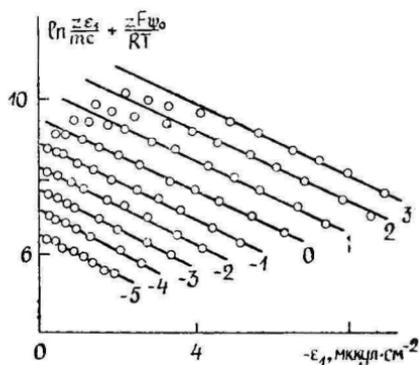
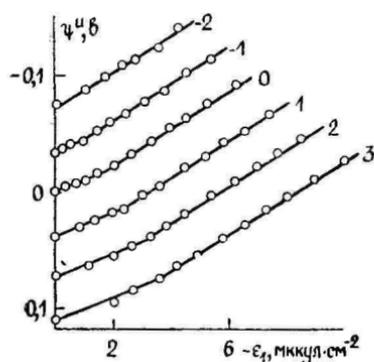


Рис. 4. Зависимость скачка потенциала в плотном слое ψ^u от ϵ_1 при различных $\epsilon = const$ для системы 0,1 м М КI + 0,1(1-m) М KF (заряд указан цифрами у прямых в мккул/см²).

Рис. 5. Сопоставление значений ϵ_1 с изотермой (1) для системы 0,1 м М КI + 0,1(1-m) М KF при различных $\epsilon = const$ (указан цифрами у прямых в мккул/см²).

Сопоставление на рисунке 5 значений ϵ_1 с изотермой (1) дает при $\epsilon = const$ в области $(\epsilon + z\epsilon_1) < 0$ прямые линии, наклон которых почти не зависит от ϵ . Наклон соответствующих прямых существенно зависит от c . В таблице 2 приведены параметры изотермы (2) для различных c при $\epsilon = 0$ мккул/см².

Т а б л и ц а 2

c	$\ln \beta_{\epsilon=0}$	$\frac{d \ln \beta}{d \epsilon}, \text{см}^2/\text{мккул}$	$B, \text{А}^2/\mu\text{он}$
0,01	9,3	1,0	520
0,1	9,5	0,64	370
0,5	8,5	0,5	260

Из данных таблицы 2 видно, что величина $\ln \beta_{\epsilon=0}$ в пределах погрешности измерений почти не зависит от c , а отталкивание между специфически адсорбированными анионами значительно ослабляется при увеличении концентрации электролита в смеси, т. е. при приближении внешней плоскости Гельмгольца к электроду. Этот результат служит хорошим подтверждением сильного экранирующего влияния катионов диффузного слоя на отталкивание специфически адсорбированных анионов [15, 16]. Если считать D_{02} не зависящей от ионной силы раствора, то простая оценка показывает, что взаимодействие специфически адсорбированных анионов с катионами является преимущественно кулоновским. Для проведения такого расчета необходимо задаваться, например, величиной x_1 , которую в первом приближении можно приравнять кристаллографическому радиусу аниона I^- $x_1 = 2,2 \text{ \AA}$. В этом случае данные таблицы 1 дают следующие значения x_2 : $3,8 \text{ \AA}$ ($c = 0,01 \text{ M}$); $3,5 \text{ \AA}$ ($c = 0,1 \text{ M}$); $3,3 \text{ \AA}$ ($c = 0,5 \text{ M}$). На основе этих данных расчет отношения изменения отталкивания при переходе от $0,5 \text{ M}$ к $0,01 \text{ M}$ ($\Delta B_{0,5} = B_{0,01} - B_{0,5}$) и от $0,1 \text{ M}$ к $0,01 \text{ M}$ раствору ($\Delta B_{0,1} = B_{0,01} - B_{0,1}$) дает $\Delta B_{0,5} / \Delta B_{0,1} \approx 1,9$, из экспериментальных данных таблицы 2 получается $[\Delta B_{0,5} / \Delta B_{0,1}]_{\text{эксп}} = 1,73$. Учитывая грубость сделанных предположений, совпадение расчета с экспериментальной величиной является удовлетворительным. Поскольку расчет сделан на основе предположений об электростатической природе взаимодействия специфически адсорбированных анионов с катионами на внешней плоскости Гельмгольца, то полученный результат подтверждает обоснованность принятой в основу модели.

Исходя из предположения кулоновской природы взаимодействия анионов с катионами в плотном слое, в первом приближении, опытную величину B можно рассматривать состоящей из двух слагаемых

$$B = B^* + B_K(c), \quad (5)$$

где B^* характеризует только отталкивательное взаимодействие между специфически адсорбированными анионами, не зависящее от ионной силы раствора, а величина $B_K(c)$ описывает только взаимодействие (притяжение) между анионами и катионами, она зависит от ионной силы раствора. По экспериментальным значениям B в растворах с различной c можно оценить B^* и $B_K(c)$. Данные таблицы 2 дают $B^* \approx 1030 \text{ \AA}^2/\text{ион}$, при $c = 0,5 \text{ M}$ величина $B_K(c) \approx -770 \text{ \AA}^2/\text{ион}$.

В заключение отметим, что в условиях $(\epsilon + z\epsilon_1) \ll 0$ изотерма (1) применима для описания специфической адсорбции анионов, однако вследствие изменения эффективных размеров плотного слоя параметр взаимодействия становится зависящим от ионной силы раствора. По-видимому, основную роль в изменении пара-

метра взаимодействия с ионной силой играет кулоновское взаимодействие специфически адсорбированных анионов с катионами диффузного слоя. Следует, однако, отметить, что в данном подходе не учтена возможность втягивания катионов в плотный слой в условиях перезарядки поверхности, приводящего к существенному изменению строения плотного слоя и соответствующих параметров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Schiffrin D. J., Trans. Faraday Soc., **67**, 3318 (1971).
2. Дамаскин Б. Б., Иванова Р. В., Электрохимия, **9**, 1569 (1973).
3. Damaskin B., Palm U., Petyärv E., Salve M., J. Electroanalyt. Chem., **47**, 127 (1973).
4. Damaskin B., Palm U., Petyärv E., Salve M., J. Electroanalyt. Chem., **51**, 179 (1974).
5. Пальм У. В., Петъярв Э. К., Сальве М. А., Электрохимия, **10**, 452 (1974).
6. Иванова Р. В., Электрохимия, **9**, 1565 (1973).
7. Вяэртныу М., Петъярв Э., Пальм У., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 332, 60 (1974).
8. Вяэртныу М. Г., Петъярв Э. К., Пальм У. В., Электрохимия, **11**, 313 (1975).
9. d'Alkaine C. V., Gonzalez E. R., Parsons R., J. Electroanalyt. Chem., **32**, 57 (1971).
10. Hurwitz H. D., J. Electroanalyt. Chem., **10**, 35 (1965).
11. Dukiewicz E., Parsons R., J. Electroanalyt. Chem., **11**, 100 (1965).
12. 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.
13. Grahame D. C.; Z. Elektrochem., **62**, 264 (1958).
14. Grahame D. C., Parsons R., J. Amer. Chem. Soc., **83**, 1291 (1961).
15. Дамаскин Б. Б., Ганжина И. М., Иванова Р. В., Электрохимия, **6**, 1540 (1970).
16. Кольк К. А., Сальве М. А., Пальм У. В., Электрохимия, **8**, 1533 (1972).

Поступила: 11/IV 1975 г.

I-IOONIDE ADSORPTSIOON VISMUTIL KONSTANTSE IOONSE JÕUGA LAHUSTEST

M. Salve, S. Inno, U. Palm

Resümee

Diferentsiaalmahtuvuse mõõtmise meetodil uuriti I⁻-ioonide spetsiifilist adsorptsiooni vismutielektroodil erineva konstantse ioonse jõuga lahustest. Katsetulemuste kvantitatiivsel töötlemisel leiti elektrilise kaksikkihi tiheda osa parameetrid. Tehti kindlaks, et ioonse jõu mõju spetsiifilist adsorptsiooni iseloomustavatele suurustele ja adsorptsiooniisotermi parameetritele on tingitud peamiselt kaksikkihi tiheda osa mõõtmete sõltuvusest lahuse ioonsest jõust.

ADSORPTION OF I⁻ ANIONS ON BISMUTH FROM CONSTANT IONIC STRENGTH SOLUTIONS

M. Salve, S. Inno, U. Palm

Summary

The specific adsorption of I⁻ anions on bismuth has been studied from constant ionic strength solutions by the differential capacitance measurement method. The parameters of the inner part of the electrical double layer have been calculated. It was established that the charge of specifically adsorbed anions, the parameters of the adsorption isotherm and the characteristics of the inner layer significantly depended on the ionic strength of the solution because of the considerable variation of the distance of outer Helmholtz plane with ionic strength of solution.

АДСОРБЦИЯ КАМФОРЫ НА ВИСМУТОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ

А. Алумаа, У. Пальм

Кафедра неорганической химии

Методом измерения дифференциальной емкости в широком интервале концентрации исследовалась адсорбция камфоры на висмутовом электроде в 0,1 М растворах NaF и HClO₄ и в 0,5 М растворах Na₂SO₄. В отличие от ртути зависимость дифференциальной емкости от потенциала указывает на различие закономерностей образования конденсированной пленки на отрицательно заряженной и на положительно заряженной поверхностях висмута. Адсорбционные характеристики камфоры на отрицательно заряженном висмуте близки к параметрам на ртути.

Камфора является типичным представителем группы соединений, адсорбция которых на электродах приводит к образованию двумерной конденсированной пленки [1—3]. Согласно работе [2], адсорбция камфоры на ртути из водных растворов описывается разновидностью теории, основывающейся на модели двух параллельных конденсаторов и изотерме Фрумкина [4]. Значительный интерес представляет выяснить закономерности адсорбции камфоры на твердом висмутовом электроде и тем самым дополнить имеющийся для этих двух металлов обширный сравнительный материал по адсорбции органических соединений.

Адсорбция камфоры на висмутовом электроде изучалась методом измерения зависимости дифференциальной емкости C от потенциала электрода φ с помощью импедансного моста Р-568 (последовательное соединение емкости с сопротивлением) при частоте 210 гц. Амплитуда переменного тока на измеряемом объекте составляла 0,4 мв. Измерения проводились при температуре 20 °С в 0,1 М растворах NaF и HClO₄ (анодная ветвь C , φ -кривой [5]) и в 0,5 М растворах Na₂SO₄, содержащих добавки камфоры в интервале концентрации $c = 5 \cdot 10^{-5} - 7 \cdot 10^{-3}$ М. Примененная в опытах особо чистая камфора (Япония) дополнительно очищалась путем возгонки. Методика очистки осталь-

ных реактивов и изготовления каплевидных висмутовых электродов с оплавленной поверхностью описана ранее [5, 6].

На рисунке 1 приведены C, ϕ -кривые висмута в растворах, содержащих камфору в различных концентрациях. Приведенные кривые емкости явно указывают на образование двумерной конденсированной пленки также на поверхности висмута. Так, начи-

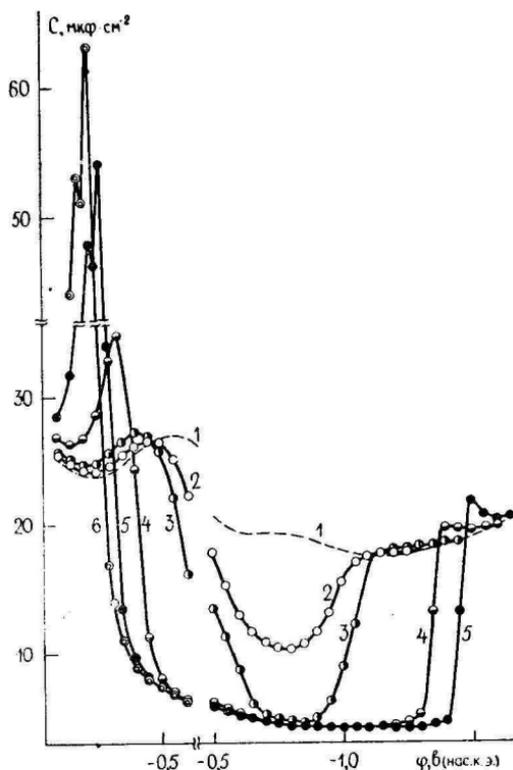


Рис. 1. Кривые дифференциальной емкости висмута в 0,1 M растворах NaF и HClO₄ (анодная ветвь C, ϕ -кривой) с добавкой камфоры; 1 — 0; 2 — $2 \cdot 10^{-4}$; 3 — $3 \cdot 10^{-4}$; 4 — $1,5 \cdot 10^{-3}$; 5 — $5 \cdot 10^{-3}$; 6 — $7 \cdot 10^{-3}$ M.

ная с определенной концентрации камфоры, после полного вытеснения молекул воды с поверхности висмута дифференциальная емкость вблизи потенциала максимальной адсорбции ϕ_m перестает зависеть от концентрации органического вещества в растворе. В случае адсорбции камфоры из 0,1 M раствора NaF упомянутая пленка образуется при $c > 3 \cdot 10^{-4}$ M, а в случае 0,1 M HClO₄ и 0,5 M Na₂SO₄ — соответственно при $c > 3,5 \cdot 10^{-4}$ M и при $c > 1,2 \cdot 10^{-4}$ M. Как следует из рисунка 1, при катодных

потенциалах десорбции камфоры пик на S, φ -кривых вырождается. Согласно работе [4], такие аномальные S, φ -кривые наблюдаются в тех случаях, когда аттракционная постоянная a в изотерме Фрумкина, характеризующая взаимодействие между адсорбированными молекулами, значительно превышает значение 2. Оценка аттракции* между молекулами камфоры на

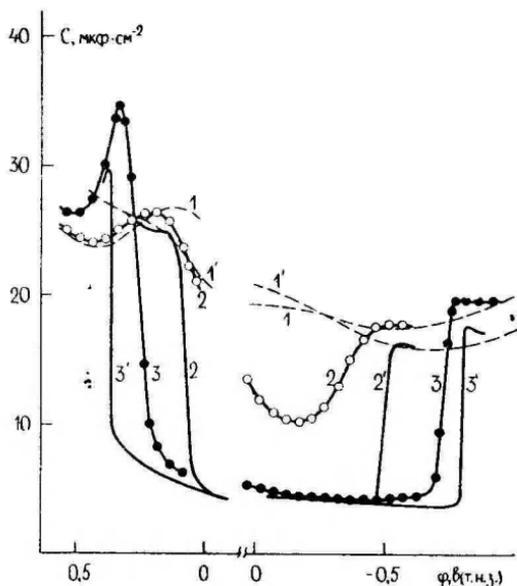


Рис. 2. Кривые дифференциальной емкости висмута (1, 2, 3) и ртути (1', 2', 3') в 0,1 M растворах NaF (Bi, Hg) и HClO_4 (Bi) с добавкой камфоры: 1, 1' — 0; 2, 2' — $2 \cdot 10^{-4}$; 3, 3' — $1,5 \cdot 10^{-3}$ M. (Потенциал измерен относительно точки нулевого заряда.)

отрицательно заряженном висмуте, приводящей к двумерной ассоциации, показала, аналогично ртутному электроду [2], что $a > 3,5$. По Дамаскину [4] в случае такого высокого значения a изотерма адсорбции, а также зависимость заполнения поверхности органическим веществом Θ от потенциала в области десорбции состоят из трех частей: относительно медленное изменение Θ с концентрацией (с потенциалом), чему следуют скачкообразное возрастание Θ ($\sim 0,9$ единицы) и относительно медленное приближение его к единице. Теоретический расчет этих зависимостей на основе уравнения изотермы Фрумкина [4] дает более

* Значение a оценивалось путем сравнения высоты вырожденных адсорбционно-десорбционных максимумов с соответствующими максимумами на теоретически рассчитанных кривых в работе [4].

сложную форму кривых, характеризующих также неустойчивые состояния адсорбции (подобно уравнению Ван-дер-Ваальса). По-видимому, такое состояние практически реализуется и на висмуте при катодных, а также при анодных потенциалах десорбции, где наблюдается изменение дифференциальной емкости во времени (рис. 1, кривая 4). Интересно отметить, что временная зависимость емкости имеет место только в измерениях, в которых потенциал приближается к φ_m , т. е. в сторону возрастания заполнения поверхности камфорой.

На рисунке 2 сопоставлены C, φ -кривые висмута и ртути в растворах камфоры. Как следует из рисунка 2, по форме C, φ -кривые висмута и ртути на отрицательно заряженной поверхности в общем схожи, в основном они различаются только по подъему C, φ -кривой в области десорбции камфоры. Так, разрушение конденсированной пленки на ртути имеет место в значительно более узком интервале потенциалов, чем на неоднородной поликристаллической поверхности висмута (кривые 3 и 3'). В отличие от поликристаллического цинкового электрода [3], неоднородность оплавленной поверхности висмута не оказывает влияния на форму катодных адсорбционно-десорбционных максимумов.

Более существенно C, φ -кривые висмута и ртути различаются в растворах камфоры на положительно заряженной поверхности. Как следует из рисунка 2, десорбция камфоры с поверхности висмута при положительных зарядах ϵ выражается в виде высоких узких максимумов, в то время как в случае ртути пик десорбции вырожден, аналогично десорбции камфоры при $\epsilon < 0$. Дополнительная особенность адсорбционно-десорбционных максимумов C, φ -кривых висмута при $\epsilon > 0$ заключается в их раздвоении,* что является результатом кристаллографической неоднородности оплавленной поверхности [7]. Из рисунка 2 следует, что разрушение конденсированной пленки камфоры при $\epsilon > 0$ висмута происходит еще менее резко, чем при $\epsilon < 0$.

Как показано в работе [4], в случае $a > 2$ при усилении аттракции между адсорбированными молекулами высота пиков уменьшается (в противоположность случаю $a < 2$). Таким образом, высокие узкие адсорбционно-десорбционные максимумы на емкостных кривых висмута при $\epsilon > 0$ свидетельствуют о более слабой аттракции между адсорбированными молекулами камфоры по сравнению с аттракцией на ртути и на отрицательно заряженном висмуте. Как известно, в случае $a < 2$ аттракционная постоянная может быть рассчитана на основе параметров адсорбционно-десорбционных максимумов, однако эти методы расчета неприменимы при $a > 2$ [4]. Согласно работе [4], случаи,

* Разница между потенциалами первого и второго максимума составляет 45 мВ.

при которых $a < 2$, и случаи, при которых $a > 2$, можно различать только по закономерностям кинетики адсорбции. В связи с этим для количественной оценки a при $\epsilon > 0$ висмута проведен анализ адсорбционного импеданса [8] при потенциалах анодных максимумов. На основе аномальной зависимости $\text{ctg } \delta^*$ (δ — угол сдвига фаз) от $\omega^{1/2}$ на рисунке 3 (лимитирующая стадия ассо-

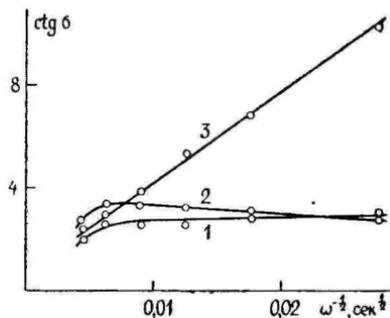


Рис. 3. Зависимость $\text{ctg } \delta$ от $\omega^{-1/2}$ на висмутовом электроде в растворах $0,1 \text{ M HClO}_4 + 3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ камфоры при потенциале первого (1) и второго (2) анодного максимума и $0,1 \text{ M KF} + 0,02 \text{ M}$ *n*-толуидина при потенциале катодного максимума (3).

циации [8]) можно заключить, что аттракционная постоянная камфоры при $\epsilon > 0$ больше 2. С целью сравнения на этом же рисунке приведена соответствующая зависимость для адсорбции *n*-толуидина на отрицательно заряженном висмуте. Далее, сравнением полученных на висмуте при $\epsilon > 0$ емкостных кривых с рассчитанными при разных значениях a C, ϕ -кривыми [4] нам удалось уточнить, что $2 < a < 3$.

Причиной специфики закономерностей адсорбции камфоры на положительно заряженной поверхности висмута, состоящей в менее резкой десорбции и в менее сильной аттракции между адсорбированными молекулами по сравнению со ртутью и с отрицательно заряженным висмутом, следует считать относительно сильно выраженную хемосорбцию молекул воды в этой области потенциалов [9].

Как следует из рисунка 2, камфора на ртути несколько более поверхностно-активна, чем на висмуте. Образование конденсированной пленки на висмуте происходит при более высокой концентрации органического вещества, чем на ртути. Во-первых, это является результатом более сильной адсорбции диполей воды на висмуте, чем на ртути [9], и, во-вторых, оно частично обусловлено энергетической неоднородностью оплавленной поверхности висмута, препятствующей взаимодействию между адсорбированными молекулами и, следовательно, возрастанию энергии адсорбции при увеличении Θ .

* $\text{ctg } \delta = C_{\pi} R_{\pi} \omega$, где C_{π} и R_{π} — емкостное и омическое составляющие импеданса адсорбционного процесса, соединенные между собой параллельно; ω — частота переменного тока.

Адсорбционный слой камфоры на висмуте может быть охарактеризован параметрами, рассчитанными на основе модели двух параллельных конденсаторов и изотермы Фрумкина [10]. Из зависимости $\varphi_{\text{дес}}$ от $\lg c$ определялись значения максимальной адсорбции Γ_m , предельного адсорбционного скачка φ_N и величина $a_0 + \ln B_0$ (B_0 — константа адсорбционного равновесия при т.н.з.). Получены следующие значения параметров адсорбционного слоя: предельная емкость двойного слоя (при $\varphi = -1,2$ в) $C' = 4,0$ мкф/см²; $\varphi_N = 0,68$ в; $a_0 + \ln B_0 = 8,6$ и $\Gamma_m = 4,0 \cdot 10^{-10}$ моль/см² *. Разделение величины $a_0 + \ln B_0$ на составляющие и точный расчет B_0 не возможны из-за трудностей при точном определении a_0 (неравновесность C, φ -кривых). Эти значения, характеризующие адсорбционное поведение камфоры на висмуте при $\varepsilon < 0$, практически совпадают с соответствующими данными на ртути [2]. Величина Γ_m находится в хорошем согласии с геометрическими размерами молекулы камфоры [2] и подтверждает сделанный выше вывод об образовании двумерной конденсированной пленки на висмуте.

ЛИТЕРАТУРА

1. Baikerikar K. G., Sathyanarayana S., J. Electroanalyt. Chem., 24, 333 (1970).
2. Дяткина С. Л., Дамаскин Б. Б., Федорович Н. В., Степина Е. В., Юсупова В. А., Электрохимия, 9, 1283 (1973).
3. Батраков В. В., Фрумкин А. Н., Сиднин А. И., Электрохимия, 10, 216 (1974).
4. Дамаскин Б. Б., Дяткина С. Л., Электрохимия, 2, 981 (1966).
5. Пуллеритс Р. Я., Пальм У. В., Паст В. Э., Электрохимия, 4, 728 (1968).
6. Пальм У., Паст В., Пуллеритс Р., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 219, 63 (1968).
7. Пальм У. В., Эрлих Ю. И., Электрохимия, 10, 1866 (1974).
8. Logenz W., Z. Elektrochem., 62, 192 (1958).
9. Дамаскин Б. Б., Пальм У. В., Сальве М. А., Электрохимия, (в печати).
10. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Батраков В. В., Адсорбция органических соединений на электродах. «Наука», М., 1968, гл. III, IV.

Поступила: 31/III 1975 г.

* Рассчитывались по зависимости катодных потенциалов десорбции от $\lg c$. Расчет Γ_m при $\varepsilon > 0$ затруднен в связи с раздвоением анодного максимума.

KAMPRI ADSORPTSIOONIST VISMUTELEKTROODIL

A. Alumaa, U. Palm

Resümee

Laias kontsentratsioonide vahemikus uuriti kampri adsorptsiooni tahkel sulatatud pinnaga Bi-elektroodil $0,1M$ NaF ja $HClO_4$ ning $0,5M$ Na_2SO_4 lahustest diferentsiaalimahtuvuse mõõtmise meetodil. Saadud diferentsiaalimahtuvuse potentsiaalset sõltuvuse kõverad näitavad, et erinevalt elavhõbedast kondenseeritud kampri kile moodustumise seaduspärasused negatiivselt laetud ja positiivselt laetud vismuti pinnal erinevad. Kampri adsorptsiooni negatiivselt laetud vismuti pinnal iseloomustavad parameetrid on lähedased parameetritega elavhõbedal.

ADSORPTION OF CAMPHOR ON BISMUTH ELECTRODE

A. Alumaa, U. Palm

Summary

The adsorption of camphor has been studied in the wide range of its concentrations in $0,1M$ base solutions of NaF and $HClO_4$ and in $0,5M$ Na_2SO_4 by the differential capacitance measurement method. Differently from mercury the characteristics of twodimensional condensation of camphor on the surface of bismuth electrode significantly depend on the charge of metal. In the case of negatively charged surface the adsorption parameters of camphor on bismuth differ only slightly from those on mercury, but significant differences occur at positive charge.

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ АДсорБЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ВИСМУТЕ

А. Алумаа, У. Пальм

Кафедра неорганической химии

Методом измерения импеданса изучена кинетика адсорбции *n*-толуидина на висмутовом электроде. Показано, что адсорбционный процесс *n*-толуидина полностью лимитируется диффузией органического соединения к электроду. Проведено сравнение различных методов анализа адсорбционного импеданса.

Количественные данные по кинетике адсорбции органических соединений на электродах являются существенным дополнением к закономерностям адсорбции, установленным изучением равновесия на межфазной границе электрод/раствор электролита. В настоящее время основная часть данных по адсорбционной кинетике получена на жидком ртутном электроде. На твердых электродах почти отсутствуют импедансные измерения в широком интервале частот переменного тока, являющиеся основным источником кинетических характеристик. В связи с большим успехом, достигнутым в последнее время при изготовлении твердых электродов с зеркально-гладкой поверхностью, значительно расширились возможности проведения импедансных измерений. В настоящей работе сделана попытка использовать импедансные измерения в широком интервале частот для исследования кинетики адсорбции органических соединений на висмуте.

Теоретическая часть

Впервые импедансные измерения для изучения кинетики адсорбции проведены Мелик-Гайказяном и Фрумкиным [1, 2]. В работе [1] выведены уравнения для теоретического расчета емкостного и омического составляющих импеданса адсорбционного процесса в двух случаях:

- 1) кинетика адсорбции полностью определяется диффузией адсорбирующегося вещества к поверхности электрода;
- 2) кинетика адсорбции полностью определяется собственно адсорбционной стадией.

В первом случае зависимость дополнительной емкости $C_{п, доп, \omega}$ от круговой частоты ω выражается уравнением

$$C_{п, доп, \omega} = C_{п, доп, \omega=0} \frac{2(\sqrt{\omega/M+1})}{(2\sqrt{\omega/M+1})^2+1}, \quad (1)$$

где $M = \sqrt{2D} / \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial c} \right)_\varphi$; D — коэффициент диффузии органиче-

ского вещества; c — его концентрация в объеме раствора; Γ — поверхностная концентрация и φ — потенциал электрода. Диффузионное сопротивление адсорбционного процесса $R_{п, \omega}$, соединенное параллельно с $C_{п, доп, \omega}$, выражается

$$R_{п, \omega} = \frac{[(2\sqrt{\omega/M+1})]^2+1}{2\omega C_{п, доп, \omega=0} \cdot \sqrt{\omega/M}}. \quad (2)$$

При активационном контроле адсорбции $C_{п, доп, \omega}$ и $R_{п, \omega}$ выражаются следующими формулами:

$$C_{п, доп, \omega} = C_{п, доп, \omega=0} \frac{L^2}{\omega^2+L^2}; \quad (3)$$

$$R_{п, \omega} = \frac{\omega^2+L^2}{C_{п, доп, \omega=0} \cdot L\omega^2}, \quad (4)$$

где $L = -(\partial v / \partial \Gamma)_{\varphi, c}$; v — скорость адсорбционного процесса.

Выбор между механизмами замедленной диффузии или самой адсорбционной стадии на основе уравнений (1)—(4) можно сделать разными способами, например, вычислить из экспериментальных данных по уравнениям (1) и (2) или (3) и (4) величину $(\partial \Gamma / \partial c)_\varphi$ или $(\partial v / \partial \Gamma)_{\varphi, c}$. Если лимитирующей стадией является диффузия, то величина $(\partial \Gamma / \partial c)_\varphi$ не изменяется с частотой ω , а величина $(\partial v / \partial \Gamma)_{\varphi, c}$ зависит от частоты. В случае медленности адсорбционной стадии имеет место обратная картина [1, 2].

Более общее теоретическое решение адсорбционной кинетики (одновременный учет двух стадий) дано Лоренцом [3, 4]. Согласно Лоренцу, при наличии двух лимитирующих стадий (диффузия и адсорбция) величина котангенса угла сдвига фаз ($\text{ctg } \delta$) выражается в виде

$$\operatorname{ctg} \delta = \omega \cdot R_{\Pi, \omega} \cdot C_{\Pi, \text{доп}, \omega} = \frac{1 + (M\sqrt{\omega})}{1 + \frac{M}{L} \sqrt{\omega}} \quad (5)$$

Рассмотренные выше предельные случаи, когда скорость процесса определяется или диффузией молекул органического вещества к поверхности электрода, или скоростью самой адсорбции, вытекают из уравнения (5). При диффузионной лимитации

$$\operatorname{ctg} \delta = 1 + M\sqrt{\omega}, \quad (6)$$

а при активационном контроле

$$\operatorname{ctg} \delta = \frac{L}{\omega}. \quad (7)$$

Лоренцом [4] выведено также кинетическое уравнение для случая двумерной ассоциации в поверхностном слое, в значительной мере осложняющее частотную зависимость $\operatorname{ctg} \delta$. Кинетический анализ импеданса сводится по Лоренцу к определению параметров зависимости $\operatorname{ctg} \delta$ от $\omega^{-1/2}$ [3, 4].

В последнее время [5, 6] для изучения частотной зависимости адсорбционного импеданса межфазной границы широкое применение нашел метод Коул-Коул, разработанный первоначально для анализа релаксационных процессов в диэлектриках [7]. Метод состоит в графическом выражении импеданса в координатах $1/\omega R_{\Pi, \omega}$ и $C_{\Pi, \omega} = C_{\Pi, \text{доп}, \omega} + C_{\text{ист}}$. Выбор между механизмами медленной диффузии или самой адсорбционной стадии проводится по величине угла между радиусом и $C_{\Pi, \omega}$ -осью (см. рис. 2). Теоретически механизму замедленной диффузии отвечает величина угла 45° , а в случае медленности адсорбционной стадии значение угла равен 0° .

Экспериментальная часть

С целью выяснения применимости вышеизложенных методов для изучения кинетики адсорбции органических соединений на висмуте нами проведены импедансные измерения в растворах *n*-толуидина. Измерения проводились с помощью моста Р-568 на электроде с оплавленной поверхностью [8] при отрицательном потенциале десорбции органического вещества ($\varphi_{\text{макс}}$). Мост Р-568 позволяет измерять емкость и сопротивление при их последовательном соединении в интервале частот $f = 60 - 10000$ гц, причем верхний предел частоты, до которого можно определять сопротивление с необходимой точностью, не превышает 100 кгц. В качестве фона служил 0,1 *N* раствор КФ. Измерения проводи-

лись при температуре 20° С. В опытах применялся перегнанный двукратно под вакуумом *n*-толуидин. Методика очистки остальных реактивов и проведения опытов описана ранее [9].

Расчет составляющих импеданса адсорбции из данных импеданса измерительной ячейки (C_x, R_x) проводился по эквивалентной схеме, приведенной на рисунке 1. Сопротивление электро-

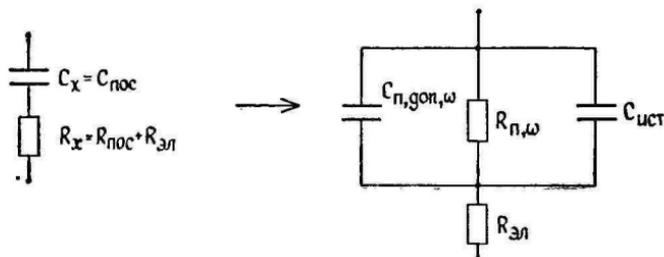


Рис. 1. Распределение импеданса измерительной ячейки.

лита $R_{эл}$ между вспомогательным и исследуемым электродами определялось путем экстраполяции значений R_x вне области пика при частотах * 30, 50 и 90 кГц на $1/\sqrt{\omega} = 0$ [3, 4, 6]. После вычитания из R_x сопротивления электролита $R_{эл}$ рассчитывались составляющие импеданса ($C_{пос}$ и $R_{пос}$ соединены последовательно) на параллельную схему ($C_{п, \omega}, R_{п, \omega}$) по формулам, приведенным в таблице 1.

Таблица 1

$C_x = C_{пос}$	$C_{п, \omega} = C_{пос} / (1 + \text{tg}^2 \delta)$	$C_{п, доп, \omega} = C_{п, \omega} - C_{ист}$
$R_x = R_{пос} + R_{эл}$	$R_{п, \omega} = R_{пос} \left(1 + \frac{1}{\text{tg}^2 \delta}\right)$	$\text{ctg} \delta = \omega R_{п, \omega} \cdot C_{п, доп, \omega}$
	$\text{tg} \delta = \omega C_{пос} \cdot R_{пос}$	

Емкостное составляющее импеданса адсорбции $C_{п, доп, \omega}$ получается путем вычитания из $C_{п, \omega}$ истинной емкости двойного слоя $C_{ист}$. Значения $C_{ист}$ рассчитывались по модели двух параллельных конденсаторов при известном уже (из кривых заряда поверхности) заполнении поверхности Θ органическим веществом [10]. Полная схема расчета омического составляющего импе-

* Экстраполяция при относительно низких частотах может привести к заниженным значениям $R_{эл}$.

данса адсорбции требует также учета ** сопротивления двойного слоя $R_{дв} = \frac{1}{\omega C_{ист} \operatorname{tg} \delta_{дв}}$ [4], соединенного параллельно с импе-

дансом адсорбции. Однако из-за трудностей при точном определении $R_{дв}$, а также ввиду его небольшого влияния на общий импеданс, этой величиной обычно пренебрегают [3, 5, 6].

В таблице 2 приведены результаты анализа экспериментальных данных ($c = 0,5 \cdot 10^{-5}$ моль/см³) по Фрумкину-Мелик-Гайказяну. В расчетах коэффициент диффузии D приравнен к $8 \cdot 10^{-6}$ см²/сек, величина $C_{п, доп, \omega=0}$ определялась экстраполяцией емкости на $\omega^{1/2} = 0$.

Таблица 2

$f, \text{гц}$	$(\partial\Gamma/\partial c)_{\varphi}, \text{см};$ по (1)	$-(\partial v/\partial\Gamma)_{\varphi}, \text{сек}^{-1}$ по (3)
210	$1,60 \cdot 10^{-5}$	3300
510	$1,42 \cdot 10^{-5}$	6600
1000	$1,45 \cdot 10^{-5}$	10600
2000	$1,43 \cdot 10^{-5}$	17400
4000	$1,36 \cdot 10^{-5}$	29600
8000	$1,31 \cdot 10^{-5}$	49200

Из таблицы 2 следует, что рассчитанное по формуле (1) производное $(\partial\Gamma/\partial c)_{\varphi}$ в пределах точности определения не зависит от частоты переменного тока. В то же время рассчитанное по формуле (3) производное $-(\partial v/\partial\Gamma)_{\varphi}$ с изменяется в изученной области частот свыше 10 раз. Аналогичная картина получена также в растворах с концентрацией $1 \cdot 10^{-5}$; $2 \cdot 10^{-5}$ и $3 \cdot 10^{-5}$ моль/см³. Таким образом, адсорбция *n*-толуидина на висмуте полностью лимитируется диффузией органического вещества к электроду. Полученное для $(\partial\Gamma/\partial c)_{\varphi}$ среднее значение близко к значению, рассчитанному по другому методу на основе адсорбционных параметров *n*-толуидина на висмуте [10]. Из уравнения изотермы Фрумкина следует, что

$$(\partial\Gamma/\partial c)_{\varphi} = \frac{\Gamma_m}{c} \cdot \frac{\theta(1-\theta)}{1-2a\theta(1-\theta)}, \quad (8)$$

** По Лоренцу [4] $\operatorname{tg} \delta_{дв}$ для расчета $R_{дв}$ при потенциале адсорбционно-десорбционного максимума определяется при предположении, что эта величина мало изменяется при изменении θ . При этом непосредственно из экспериментальных данных может быть рассчитана $\operatorname{tg} \delta_{дв}$ при двух потенциалах: при потенциале максимальной адсорбции и при потенциале полной десорбции органического вещества. Для потенциала адсорбционно-десорбционного максимума может быть применена арифметическая средняя этих значений $\operatorname{tg} \delta_{дв}$.

где Γ_m — предельное адсорбированное количество, a — аттракционное постоянное. Так, расчет $(\partial\Gamma/\partial c)_\omega$ по уравнению (8) при $c=5 \cdot 10^{-6}$ моль/см³ дает $1,65 \cdot 10^{-5}$ см. При расчете использовались следующие значения: $\Gamma_m=3,7 \cdot 10^{-10}$ моль/см², $\theta=0,22$ и $a=0,78$ [10].

Вывод о диффузионном контроле адсорбции *n*-толуидина на висмуте подтверждается также анализом импеданса по другим методам. На рисунке 2 выражен импеданс в координатах $1/\omega R_{п, \omega}$ от $C_{п, \omega}$. Получены кривые в виде дуг с постоянной кривизной. При этом угол между радиусом дуги и $C_{п, \omega}$ -осью практически равняется 45°. На рисунке 3 приведены зависимости $\text{ctg } \delta$

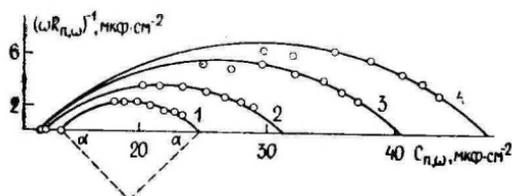


Рис. 2. Зависимость $(\omega R_{п, \omega})^{-1}$ от $C_{п, \omega}$ при адсорбции *n*-толуидина на висмуте: 1 — $0,5 \cdot 10^{-5}$; 2 — $1 \cdot 10^{-5}$; 3 — $2 \cdot 10^{-5}$; 4 — $3 \cdot 10^{-5}$ моль/см³.

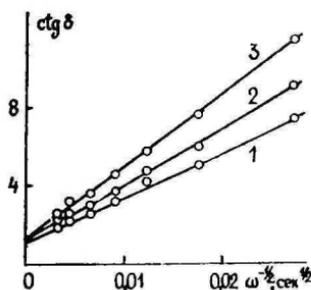


Рис. 3. Зависимость $\text{ctg } \delta$ от $\omega^{-1/2}$ при адсорбции *n*-толуидина на висмуте: 1 — $0,5 \cdot 10^{-5}$; 2 — $1 \cdot 10^{-5}$; 3 — $3 \cdot 10^{-5}$ моль/см³.

от $\omega^{-1/2}$. Полученные прямые пересекаются с $\text{ctg } \delta$ -осью в точке (0; 1), что тем самым также указывает на диффузионный контроль [уравнение (6)] адсорбции.

Для количественной характеристики адсорбции *n*-толуидина на висмуте нами рассчитана константа диффузионной релаксации τ_D . τ_D можно рассчитывать по формулам [5]

$$\tau_D = \frac{(\partial\Gamma/\partial c)_\omega^2}{D}, \quad (9)$$

$$\tau_D = \frac{1}{\omega_M}, \quad (10)$$

$$\tau_D = \frac{2}{M^2}; \quad (11)$$

где ω_m — круговая частота, при которой наблюдается максимум на $1/\omega R_{п, \omega}, C_{п, \omega}$ -кривой; $M = \frac{\sqrt{2D}}{(\partial\Gamma/\partial c)_\varphi}$ — наклон $\text{ctg } \delta, \omega^{-1/2}$ -прямой. Результаты расчета приведены в таблице 3.

Таблица 3

$c, \text{ моль/см}^3$	$\tau_D \cdot 10^5, \text{ сек};$ по (9)	$\tau_D \cdot 10^5, \text{ сек};$ по (10)	$\tau_D \cdot 10^5, \text{ сек};$ по (11)
$0,5 \cdot 10^{-5}$	2,45	2,65	3,60
$1 \cdot 10^{-5}$	2,35	2,27	2,45
$2 \cdot 10^{-5}$	1,77	1,59	1,90
$3 \cdot 10^{-5}$	1,25	0,93	1,46

Как следует из таблицы 3, τ_D уменьшается с увеличением концентрации органического соединения в растворе, что является результатом уменьшения $(\partial\Gamma/\partial c)_\varphi$ с возрастанием c . С физической точки зрения значения τ_D по величине вполне реальны [6]. Значения τ_D , рассчитанные по различным методам, совпадают удовлетворительно.

На основе вышеприведенного примера более надежным методом определения лимитирующей стадии адсорбционного процесса, а также расчета кинетических параметров следует считать анализ емкостного составляющего импеданса по уравнениям (1) и (3), что связано со значительно более высокой точностью определения емкости, чем омического сопротивления адсорбции. Недостатком применяемого выше простого варианта этого метода является определение $C_{ист}$, основывающееся на предположении выполнения модели двух параллельных конденсаторов. Этот недостаток преодолим либо проведением измерений емкости при более высоких частотах и экстраполяцией на бесконечную частоту, либо решением системы уравнений из трех уравнений (при трех частотах) с неизвестными $C_{ист}$, $C_{п, доп, \omega=0}$ и $(\partial\Gamma/\partial c)_\varphi$ [11].

Преимуществом метода Коул-Коул является возможность отказаться от измерений импеданса при очень низких и очень высоких частотах и от отделения $C_{ист}$ от $C_{п, \omega}$. Этот метод с достаточной точностью позволяет отличать диффузионный контроль от медленности самой адсорбционной стадии, однако точность определения кинетических параметров по расположению максимума на $1/\omega R_{п, \omega}, C_{п, \omega}$ -кривой невысока. Следует отметить, что для получения равновесных значений емкости в названных координатах удобно проводить также экстраполяцию на $\omega=0$.

Анализ адсорбционного импеданса по зависимости $\text{ctg } \delta$ от $\omega^{-1/2}$ требует точного определения омического составляющего при высоких частотах. Этот метод, видимо, более подходящий для количественного анализа более сложных случаев (наличие двух лимитирующих стадий, двумерная ассоциация).

ЛИТЕРАТУРА

1. Фрумкин А. Н., Мелик-Гайказян В. Н., Докл. АН СССР, 77, 855 (1951).
2. Мелик-Гайказян В. И., Ж. физ. химии, 26, 560 (1952).
3. Lorenz W., Mösckel F., Z. Elektrochem., 60, 507 (1958).
4. Lorenz W., Z. Elektrochem., 62, 192 (1958).
5. Takahashi K., Electrochim. Acta, 13, 1609 (1968).
6. Armstrong R. D., Race W. P., Thirsk H. R., J. Electroanal. Chem., 16, 517 (1968).
7. Cole K. S., Cole R. H., J. Chem. Phys., 9, 341 (1941).
8. Пальм У., Паст В., Пуллеритс Р., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 219, 63 (1968).
9. Пальм У. В., Паст В. Э., Пуллеритс Р. Я., Электрохимия, 4, 728 (1968).
10. Алумаа А., Пальм У., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 289, 41 (1971).
11. Юзбеков Ю. А., Канд. дисс., М., 1974.

Поступила: 31/III 1975 г.

ORGAANILISTE ÜHENDITE ADSORPTSIOONI KINEETIKA UURIMINE VISMUTIL

A. Alumaа, U. Palm

Resümee

Impedantsi mõõtmise meetodil uuriti *p*-toluidiini adsorptsiooni kineetikat vismutelektroodil. On näidatud, et *p*-toluidiini adsorptsiooni protsessi limiteerib orgaanilise ühendi difusioon elektroodile. On võrreldud erinevaid adsorptsiooni-impedantsi analüüsi meetodeid.

KINETICS OF ADSORPTION OF ORGANIC COMPOUNDS ON BISMUTH

A. Alumaа, U. Palm

Summary

The kinetics of *p*-toluidin adsorption on the bismuth electrode has been studied by the impedance method. It has been established that limiting the adsorption of *p*-toluidine was the diffusion of organic compound to the electrode. The comparison of the results obtained by the different methods of analysis of the impedance data has been carried out.

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ КАТОДНОПОЛЯРИЗОВАННОГО АЛЮМИНИЕВОГО ЭЛЕКТРОДА В РАСТВОРЕ NaCl

А. Тьюр, Э. Хелстейн, В. Лоодмаа

Кафедра неорганической химии

Электрохимические процессы на алюминиевом катоде в растворах хлористого натрия исследованы методом поляризационных кривых. Скорость саморастворения алюминия определялась аналитически. Полученные результаты свидетельствуют о том, что при погружении без поляризующего тока, а также при всех исследованных катодных поляризациях алюминиевый электрод находился в области между потенциалами пробоя и пассивации. Поляризационные кривые были S-образными с высоким наклоном в средней части. При высоких катодных поляризациях скорость саморастворения алюминия увеличивалась.

Алюминий является активным металлом, поверхность которого в водных растворах всегда окислена. В нейтральных растворах алюминий покрыт пассивирующим слоем окисла при потенциалах положительнее $-2,3$ в по отношению к насыщенному каломельному электроду (нас. к. э.) [1]. В настоящей работе по отношению к нас. к. э. выражены все значения потенциалов. При потенциале полной пассивации [1] или при Фладе-потенциале [2] окисный слой достигает максимальной толщины. Положительнее этого потенциала ($-1,6$ в) состояние электрода не изменяется в широкой области потенциалов. В растворах, содержащих галогенид-ионы, под их активирующим действием происходит пробой слоя при потенциалах $-0,7 \div 0,8$ в и начинается анодное растворение металла. Значение потенциала пробоя в случае алюминия высокой чистоты достигается только при анодной поляризации, а в случае технического алюминия и нечистых растворов пробой возможен также без внешней анодной поляризации [3].

Значение потенциала алюминиевого электрода без внешнего поляризующего тока получено в ряде работ [4, 5] в области потенциала пробоя. Эти измеренные потенциалы называются стацио-

нарными. Согласно другим авторам [2, 6], значения потенциалов алюминия без тока в галогенидных растворах около 0,5 в отрицательнее и зависят от предварительной обработки электродов.

При анодной поляризации алюминия в галогенидных растворах наблюдаются независимость потенциала электрода от плотности тока i_a в широкой области изменения i_a и линейная зависимость между скоростью саморастворения алюминия (скоростью выделения водорода) и скоростью анодного растворения его (плотностью анодного тока) — так называемый отрицательный разностный эффект [4, 7].

В литературе имеется сравнительно мало данных об электрохимическом поведении алюминиевого катода и о выделении водорода на нем, особенно в нейтральных растворах солей. Известно, что в растворах соляной кислоты катодные поляризационные кривые алюминия характеризуются высоким значением наклона [8].

Катодное выделение водорода на алюминии в щелочных растворах изучалось в последнее время Кабановым с сотрудниками [9] и Антроповым с сотрудниками [10], однако объяснения исследуемых явлений у авторов во многом расходятся. В работах [9] предполагается, что при высоких катодных поляризациях происходит внедрение катиона щелочного металла в электрод, в работах [10] утверждается существование адсорбированного H^- -иона и гидроксида алюминия на электроде.

В нейтральных растворах солей, в которых изучение катодных процессов усложняется подщелачиванием приэлектродного пространства, имеются данные о поведении Al-катада только при низких плотностях тока [11]. Процессу саморастворения алюминия в этих условиях внимания не уделено. Целью настоящей работы являлось изучение процессов выделения водорода и саморастворения алюминия в широкой области катодной поляризации.

Экспериментальная часть

Измерения проводились на торцевом электроде из алюминия «А 000» в растворах хлористого натрия разной концентрации. Растворы из NaCl марки «ос. ч.» готовились в бидистилляте. Для изучения влияния pH раствора некоторые опыты проводились в очищенных 0,5 N растворах HCl и NaOH. Рабочая поверхность впрессованного в фторопласт электрода очищалась перед каждым измерением механически, обезжиривалась спиртом, ацетоном и травилась в 1 N растворе NaOH в течение одной минуты. После этого электрод многократно ополоскивался бидистиллятом и погружался в исследуемый раствор. Потенциал электрода при погружении (без внешней поляризации) находился в пределах от $-1,0$ до $-1,3$ в. После выдерживания электрода без тока в тече-

ние часа и при пропускании очищенного водорода через ячейку значение потенциала электрода не выходило из указанных пределов.

Для получения воспроизводимого исходного состояния электродов они поляризовались перед измерениями при плотности катодного тока $0,5 \text{ ма/см}^2$ в течение часа. При этом потенциал электродов в растворах NaCl принимал значения от $-1,82$ до $-1,86 \text{ в}$.

Гальваностатические поляризационные кривые регистрировались в пределах плотностей катодного тока от $0,01$ до 100 ма/см^2 . Омическая поляризация электрода при высоких плотностях тока регистрировалась с помощью осциллографа СИ-19Б. В поляризационные кривые вносили соответствующую поправку. При помощи того же осциллографа и фотоаппарата регистрировались кривые спада потенциала электрода после выключения поляризующего тока. По кривым спада потенциала вычислялись значения емкости электрода C из уравнения:

$$C = \frac{i}{d\varphi/dt},$$

где i — суммарная скорость процесса и $d\varphi/dt$ — скорость изменения потенциала после выключения поляризации. Регистрация кривых спада потенциала усложняется при высоких катодных

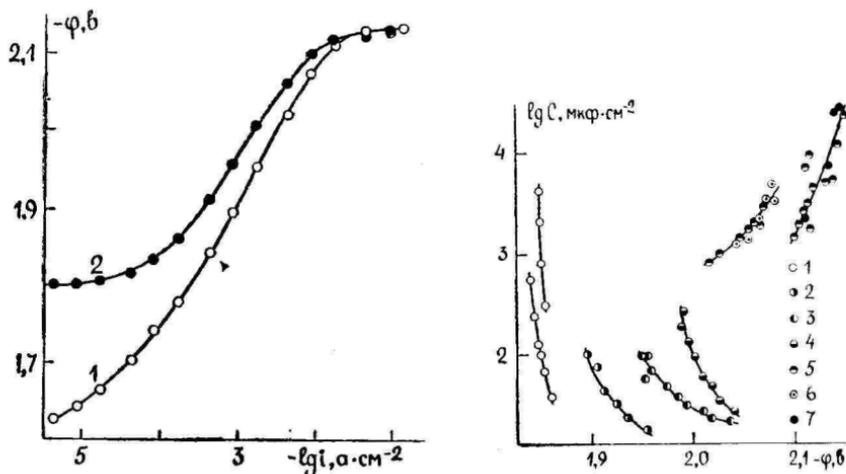


Рис. 1. Катодные поляризационные кривые алюминия в $0,5 N$ растворе NaCl. Кривая 1 измерена в сторону увеличения, кривая 2 — в сторону уменьшения плотности поляризующего тока.

Рис. 2. C, φ -кривые алюминиевого катода в $0,5 N$ растворе NaCl при разных начальных плотностях тока: 1 — $1,3$; 2 — $2,7$; 3 — $6,7$; 4 — $13,3$; 5 — $41,6$; 6 — $66,5$; 7 — $83,2 \text{ ма/см}^2$.

поляризациях ввиду нестабильности значений потенциала электрода в этой области и мешающей роли интенсивного выделения водорода на электроде. Потенциал без тока Al-электрода после измерений стабилизировался на значениях от $-1,78$ в ($0,05 N$ раствор NaCl) до $-1,83$ в ($5 N$ раствор NaCl).

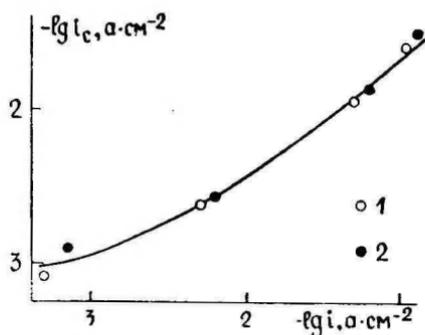
Скорость саморастворения алюминиевого катода определялась методом фотоколориметрического измерения концентрации ионов алюминия в растворе при помощи *o*-оксихинолина и волюметрическим методом измерения общего количества выделенного водорода.

Типичные поляризационные кривые алюминиевого катода в $0,5 N$ растворе NaCl приведены на рис. 1. Представленные кривые имеют явно выраженную S-образную форму. При низких и высоких поляризациях потенциал электрода φ мало зависит от плотности катодного тока i , при средних поляризациях ($2 \cdot 10^{-4} < i < 10^{-2}$ а/см²) наклон φ , $\lg i$ -кривой равняется $0,18 \div 0,20$ в. Повторные поляризационные кривые, снятые на одном и том же электроде, были независимо от направления изменения плотности катодного тока похожими на кривую 2 на рис. 1.

Кривые зависимости емкости электрода C от потенциала представлены на рис. 2. Из рисунка видно, что алюминиевый электрод имеет две области с высокими значениями емкостей (от 10^3 до 10^4 мкф/см²) при потенциалах $-2,05$ и $-1,85$ в. Значения емкости электрода между этими областями сравнительно низкие (в основном от 30 до 100 мкф/см²).

Рис. 3. Зависимость скорости саморастворения (тока саморастворения i_c) алюминия от скорости катодного процесса (поляризующего тока i) в $0,5 N$ растворе NaCl.

Кривая 1 — данные волюметрического измерения выделившегося водорода; 2 — данные спектрофотометрического определения алюминия в растворе.



Кривые зависимости скорости саморастворения алюминия от плотности катодного тока, представленные на рис. 3, показывают, что скорость саморастворения возрастает с повышением плотности тока.

Обсуждение результатов

Приведенные экспериментальные данные показывают, что потенциал чистого алюминия без внешнего поляризующего тока в растворах хлористого натрия является нестационарной величи-

ной. Значение потенциала алюминия при погружении электрода в раствор колеблется в широких пределах, и саморастворения металла практически не происходит (в течение 3 дней алюминий не растворялся в аналитически определяемом количестве). Значение потенциала погружения однозначно не зависело от концентрации раствора NaCl или от замены электролита на NaBr или NaI. Все это позволяет сказать, что полученные в литературе [4, 5] стационарные потенциалы не характерны для алюминия высокой чистоты в тщательно очищенных растворах галогенидов. Влияние активирующего действия галогенид-ионов на защитный окисный слой в наших условиях настолько мало, что не перемещает потенциал алюминия до потенциала пробоя.

Потенциал электрода после выключения поляризующего тока находился на 0,5—0,8 в отрицательнее потенциала погружения неполяризованного электрода и имел устойчивые во времени значения. Это показывает, что первоначальное состояние поверхности электрода в исследуемых условиях не восстанавливается. После катодной поляризации потенциал электрода в какой-то мере стационарен, поскольку в этом случае происходит заметное саморастворение электрода и значение потенциала зависит определенным образом от концентрации раствора. Сдвиг потенциала электрода с повышением концентрации NaCl к более отрицательным значениям показывает, что при столь отрицательных потенциалах Cl⁻-ионы не играют заметной роли в растворении электрода.

Поляризационные кривые алюминия в растворах HCl при небольших i были похожи на кривую 1 на рис. 1, а поляризационные кривые в NaOH — на кривую 2 на рис. 1. Это показывает, что в ходе поляризационных измерений pH приэлектродного слоя раствора изменяется настолько сильно, что после поляризации электрода при высоких плотностях катодного тока изучаемый раствор можно принимать за щелочной.

Наклон поляризационной кривой на среднем линейном участке составляет $0,18 \div 0,20$ в как в нейтральных растворах NaCl, так и в кислых и щелочных растворах. Такие высокие значения коэффициента Тафеля (b) для алюминия в растворах HCl [8] и NaOH [10] получали также ранее. Высокое значение b , по нашему мнению, связано с непрерывным изменением состояния электрода с плотностью поляризующего тока. Если окисный слой на электроде с повышением катодного тока становится более тонким, то перенапряжение водорода на электроде может возрастать, так как значение его на окисленной поверхности алюминия ниже, чем на чистой [8]. Высокие значения наклона кривых перенапряжения водорода на алюминии в щелочах объясняются [10] также рекомбинационным механизмом процесса выделения водорода.

При плотностях катодного тока выше 10^{-2} а/см² наклон поляризационной кривой резко понижается и потенциал электрода при $-2,1$ в практически не зависит от плотности тока. Основными причинами этого явления можно считать, по-видимому, уменьшение плотности окисного слоя на электроде, подщелачивание приэлектродного слоя раствора, внедрение натрия в алюминиевый катод и адсорбцию водорода на электроде. Два первых процесса ведут к увеличению скорости саморастворения алюминия. Повышение анодного тока приводит к тому, что потенциал электрода не зависит от плотности катодного тока. Внедрение щелочного металла [9] и адсорбция водорода в виде гидридов [10] сильно изменяют состояние поверхности электрода и механизм выделения водорода на нем.

Результаты определения емкости электрода по кривым спада потенциала после выключения поляризующего тока показывают, что алюминий имеет высокие значения емкости в областях потенциалов около $-2,1$ и $-1,85$ в (рис. 2). Максимум емкости при $-1,85$ в связан с образованием стационарного окисного слоя на электроде после катодного восстановления. Максимум емкости при $-2,1$ в может быть связан с разложением интерметаллида алюминия с натрием, с десорбцией гидридного водорода или с образованием какого-либо определенного типа окисного слоя на электроде. Поскольку данные в растворе HCl не показали высоких значений емкости электрода при $-2,1$ в, можно полагать, что адсорбированные водород или гидриды не играют здесь заметной роли.

Результаты определения скорости саморастворения алюминия (рис. 3) показывают, что с повышением плотности катодного тока она возрастает, т. е. можно говорить о своего рода катодном разностном эффекте. На основе полученных результатов можно заключить, что увеличение скорости саморастворения Al с плотностью поляризующего тока сильно влияет на ход поляризационной кривой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Батраков В. П., Труды третьего международного конгресса по коррозии металлов. «Мир», М., 1968, с. 309.
2. DiVagi G. A., Read H. J., Corrosion, 27, 483 (1971).
3. Батраков В. П., в сб. Коррозия и защита металлов. Оборонгиз, 1957.
4. Палеолог Е. Н., Акимов Г. В., Исследования по коррозии металлов, вып. 1, АН СССР, М., с. 5 и 22 (1951).
5. Герасимов В. В., Коррозия алюминия и его сплавов. «Металлургия», М., 1967.
6. Vonewitz R. A., Corrosion, 29, 215 (1973).
7. Петрова Г. М., Беркман Е. А., Иванов Е. Г., Никольский В. А., Сб. работ по хим. ист. тока, вып. 5. «Энергия», Л., 187 (1970).
8. Дьяков А. А., Костоусова Т. И., Ж. физ. химии, 34, 1610 (1960).
9. Зак А. И., Кабанов Б. Н., Докл. АН СССР, 72, 531 (1950); Электрохимия, 1, 68 (1965).

10. Фатеев Ю. Ф., Вржосек Г. Г., Антропов Л. И., Электрохимия, 7, 1236, (1971); Вестник Киевского политехн. ин-та, сер. хим. машиностр. и технол., 9, 32 (1972); Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. III. Материалы симпозиума. Тарту, 1972, с. 281; Труды I Украинской республиканской конференции по электрохимии, часть I. «Наукова Думка». Киев, 1973, с. 189.
11. Науние F. H., Ketcham S. J., Corrosion, 19, 403 (1963).

Поступила: 18/XI 1974 г.

KATOODSELT POLARISEERITUD ALUMIINIUMELEKTROODI ELEKTROKEEMILISE KÄITUMISE UURIMINE NaCl LAHUSES

A. Tüür, E. Helstein, V. Loodmaa

Resümee

On uuritud kõrge puhtusega alumiiniumkatoodi käitumist polarisatsioonikõverate meetodil ning iselahustumiskiiruse määramise teel. Saadud polarisatsioonikõveratel oli selgeltväljendatud S-kuju väikeste tõusudega madalatel ja kõrgetel katoodvoolu tihedustel. Kõvera tõus keskmises sirges osas oli 0,18—0,20 V.

Näidati, et alumiiniumkatoodi iselahustumiskiirus suureneb katoodvoolutiheduse kasvades. See on üheks põhjuseks, miks elektroodi potentsiaal kõrgete katoodsete polarisatsioonide alas praktiliselt ei sõltu voolutihedusest.

INVESTIGATION OF ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR OF ALUMINIUM CATHODE IN NaCl SOLUTION

A. Tüür, E. Helstein, V. Loodmaa

Summary

The polarisation curves and self-solution rate of high purity aluminium in NaCl solution have been studied. The polarisation curves were S-shaped and had small values of slopes when the current density was low or high. In the middle part of the curve the slope was 0,18—0,20 V.

The measurements showed that the rate of solution of aluminium grew with increasing of the cathodic current density. This is one of the reasons why the electrode potential only slightly depends on the current in the region of high polarization.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ КАТИОНА НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ $S_2O_8^{2-}$ НА ВИСМУТЕ

Х. Кейс

Лаборатория электрохимии

Исследована реакция электровосстановления аниона персульфата в присутствии щелочных катионов с различными ионными радиусами на вращающемся дисковом электроде из висмута. Показано, что увеличение скорости процесса при переходе от Na^+ к K^+ и Cs^+ не может быть объяснено без учета специфической адсорбции катионов с большими ионными радиусами. Проведены расчет исправленных тафельских зависимостей и сопоставление экспериментальных и теоретических кривых разряда $S_2O_8^{2-}$ на основе представлений о медленности стадии присоединения электрона к восстанавливающейся частице.

Для исследования влияния структуры двойного электрического слоя на скорость процесса в случае медленности стадии разряда удобны реакции электровосстановления некоторых анионов на отрицательно заряженной поверхности металла, если продуктом реакции являются также отрицательные ионы. Это связано с тем, что при разряде таких анионов специфическая адсорбция реагирующей частицы и продукта реакции в области достаточно высоких отрицательных зарядов поверхности электрода отсутствует и скорость разряда, согласно теории замедленного разряда, равна [1—3]

$$i_K = kc_A \exp \left(\frac{\alpha F}{RT} \left(-\varphi + \frac{\alpha - n_1}{\alpha} \psi_1 \right) \right), \quad (1)$$

где k — константа скорости реакции; c_A и n_1 — концентрация и заряд восстанавливающейся частицы в объеме раствора; α — коэффициент переноса ($0 < \alpha < 1$); φ — потенциал электрода и ψ_1 — потенциал в растворе в точке, в которой расположен центр реагирующей частицы в переходном состоянии.

Результаты исследования аниона $S_2O_8^{2-}$, полученные в последние годы, позволяют сделать вывод, что реакция разряда аниона персульфата на поликристаллических электродах из Cd, Pb, Sn, Sb, Bi и In может быть описана количественно на основе представлений о замедленности стадии присоединения электрона к восстанавливающейся частице [4, 5].

В ряде работ установлено, что при увеличении радиуса катиона фона в ряду $Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$ скорость электровосстановления анионов увеличивается [6—10]. Ускоряющее влияние катионов на процесс восстановления анионов в теории замедленного разряда объясняется уменьшением степени диффузности двойного электрического слоя при повышении концентрации катионов фона. Изменение скорости разряда анионов в присутствии катионов с различным ионным радиусом не может быть объяснено на основании представлений Д. Грэма. Согласно Д. Грэму [11], уменьшение радиуса гидратированных катионов от Li^+ к Cs^+ обуславливает приближению центра заряда катиона к поверхности электрода. Действительно, такая модель позволяет объяснить небольшое увеличение дифференциальной емкости при переходе от Li^+ к Na^+ , K^+ и Cs^+ . С другой стороны, уменьшение расстояния между центром заряда катионов и поверхностью электрода при отрицательных зарядах должно приводить к увеличению отрицательного значения ψ_0 -потенциала и, тем самым, согласно уравнению (1), уменьшать скорость восстановления анионов в том же ряду, что, однако, противоречит экспериментальным данным. Для объяснения катионного эффекта в работах [12] сделано предположение о наличии небольшой специфической адсорбции катионов с большим ионным радиусом, что в дальнейшем для Cs^+ подтверждено экспериментально [13, 14] на ртутном электроде.

В [15] показано, что зависимость ψ_0 от заряда электрода значительно чувствительнее к распределению катионов между плотным и диффузным слоем, чем суммарный поверхностный избыток катионов Cs^+ . Это позволяет понять, почему скорость электрохимических реакций заметно сильнее зависит от специфической адсорбции катионов, чем дифференциальная емкость двойного слоя.

Учет влияния величины ψ_1 на изменение концентрации разряжающейся частицы и энергии активации реакции можно проводить методом построения поляризационных кривых в координатах $\left(\lg i_k + \frac{n_1 \psi_1 F}{2,3RT} \right)$ от $-(\varphi - \psi_1)$ — исправленных тафелевских зависимостей (ИТЗ). Эта функциональная зависимость, вытекающая в [16] из уравнения (1), может быть выведена также из основного уравнения электрокапиллярности [17]. Поскольку последний вывод основывается на термодинамике, то ИТЗ должны

совпадать на одном электроде для различных (но не слишком высоких) концентраций одного и того же катиона, независимо от структуры двойного слоя и механизма электродной реакции, при условии, что адсорбция анионов фона и реагирующей частицы мала по сравнению с адсорбцией катионов на электроде и что при переходе от одного раствора к другому выполняется соотношение

$$\varphi - \frac{RT}{n_2 F} \ln c_k = \text{const}, \text{ где } n_2 \text{ и } c_k \text{ — соответственно заряд}$$

и объемная концентрация катиона.

При отсутствии специфической адсорбции восстанавливающейся частицы и продукта реакции ИТЗ должны иметь прямолинейную форму. Этот метод, позволяющий из наклона ИТЗ определить коэффициент переноса α , требует знания структуры двойного электрического слоя, поскольку содержит ψ_1 -потенциал. Обычно расчет ведется в предположении, что переходное состояние локализовано на внешней плоскости Гельмгольца (ВПГ), т. е. $\psi_1 = \psi_0$.

Линейный ход ИТЗ во всей исследуемой области потенциалов наблюдался для реакции разряда PtF_6^{2-} [18] на ртутном капельном электроде, $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ — на электродах из Bi, Sn, Pb и Cd [19], а также $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ на Sb, In, Bi, Sn, Pb и Cd [4, 5, 6, 20, 21]. Для некоторых анионов, в том числе и $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ при небольших отрицательных зарядах поверхности на ртутном капельном электроде [17] и электродах из амальгам индия [22] и таллия [7] отмечалось отклонение от линейности ИТЗ в сторону больших скоростей реакции, которое объяснено возможной специфической адсорбцией аниона вблизи $\varphi_i = 0$.

Поскольку на электроде из Bi проведено подробное изучение структуры двойного электрического слоя в растворах, содержащих разные щелочные катионы [23], то интерес представляло сопоставить полученные данные с результатами исследования разряда $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ на этом электроде. Работа проводилась на установке вращающегося дискового электрода, описанного в [24]. Методика эксперимента не отличалась от приведенного в [4].

Поляризационные кривые восстановления $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ на висмуте (рис. 1) имеют характерную форму, соответствующую уравнению (1), с минимумом скорости реакции при отрицательных зарядах поверхности электрода. В области потенциала нулевого заряда электрода ток принимает предельное значение. Исследования при различных скоростях вращения электрода показали, что предельные токи являются диффузионными и совпадают с рассчитанным по уравнению Левича для дискового электрода. Токи в минимуме кривой в разбавленных растворах мало зависят от скорости вращения и процесс протекает по смешанной кине-

тике. Для проведения расчетов экспериментальные токи исправлялись на концентрационную поляризацию по теории концентрационной поляризации на вращающемся дисковом электроде в стационарных условиях по соотношению

$$i_k = \frac{i_{\text{пред}} \cdot i}{i_{\text{пред}} - i}, \quad (2)$$

где i_k — кинетический ток реакции и i — экспериментально найденное значение тока в области минимума поляризационной кривой.

Как видно из рисунка 1, скорость процесса возрастает при переходе от Na^+ к K^+ и Cs^+ , причем в последнем случае реакция ускоряется особенно сильно. Поскольку для достаточно точного расчета i_k должно быть выполнено условие $i \ll i_{\text{пред}}$, то исследования в присутствии катионов с большим ионным радиусом, в частности Cs^+ , необходимо проводить при небольших концентрациях фона, где, однако, экспериментальные данные менее точны из-за большого омического сопротивления исследуемого раствора.

Для объяснения полученных результатов по восстановлению $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ необходимо предполагать наличие специфической адсорбции катионов с большими ионными радиусами, в особенности Cs^+ . Специфическая адсорбция катионов при отрицательных зарядах поверхности электрода приводит к уменьшению отрицательного значения ψ_1 -потенциала и, согласно уравнению (1), скорость реакции разряда анионов возрастает.

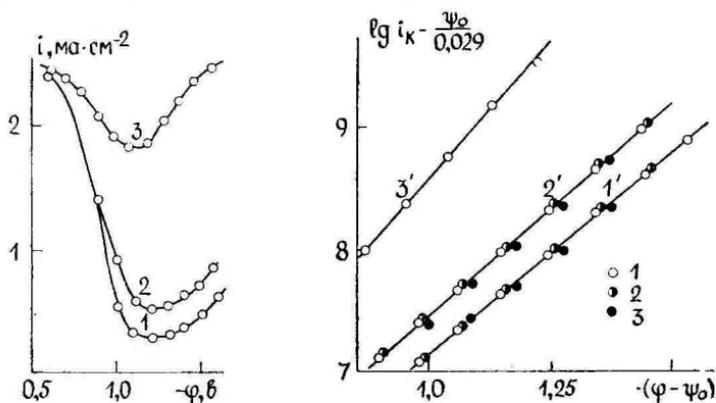


Рис. 1. Поляризационные кривые восстановления $10^{-3} N \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ в присутствии $0,9 \cdot 10^{-2} N \text{NaF}$ (1); KF (2) и CsCl (3) на электроде из Вi; $m = 15.000 \text{ об/мин}$.

Рис. 2. Исправленные тафельские зависимости восстановления $10^{-3} N \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ в присутствии NaF (1'), KF (2') и CsCl (3') на висмутовом электроде. Концентрация фона I — $0,4 \cdot 10^{-2}$; 2 — $0,9 \cdot 10^{-2}$; 3 — $1,4 \cdot 10^{-2} N$.

Нами проводилось также сопоставление ИТЗ для реакции восстановления $S_2O_8^{2-}$ на фоне NaF, KF различной концентрации и CsCl (рис. 2). В исследуемом интервале концентрации фона от $4 \cdot 10^{-3}$ до $1,4 \cdot 10^{-2} N$, где справедливо исправление экспериментальных значений тока на концентрационную поляризацию, ИТЗ прямолинейны и совпадают между собой для разных концентрации одного и того же катиона фона, но для разных катионов лежат в той же последовательности, что и i , φ -кривые при одинаковых концентрациях солей металлов. Из наклона ИТЗ были рассчитаны значения α для этой реакции. Средняя величина α в растворах NaF ($\alpha=0,22$) и KF ($\alpha=0,23$) совпадает с найденной в [21] для электродов из Cu/Hg и Pb. Видно, что α несколько увеличивается при переходе от Na^+ к K^+ , хотя и это изменение остается на границе ошибки эксперимента. Коэффициент переноса в растворе, содержащем Cs^+ , значительно больше и составляет 0,26. Подобное увеличение наклона ИТЗ наблюдалось ранее при исследовании электровосстановления аниона PtF_6^{2-} [18] и объяснялось авторами, исходя из предположения о сильной гидратации PtF_6^{2-} . В таком случае взаимодействие аниона с катионами в двойном слое зависит от степени их гидратации и увеличивается при переходе от Na^+ к Cs^+ , что обуславливает приближению активированного комплекса к поверхности электрода и, тем самым, к увеличению α . Аналогичное толкование применимо также для объяснения экспериментальных данных по восстановлению $S_2O_8^{2-}$. О роли взаимодействия между катионами фона и реагирующими анионами свидетельствует также уменьшение кажущейся энергии активации реакции разряда $S_2O_8^{2-}$ на ртутном электроде при переходе от Na^+ к Cs^+ [13]. Подобное взаимодействие можно сформулировать как образование катионных мостиков (ионных пар) в пределах двойного слоя или как проявление локального φ_1 -потенциала вследствие дискретности двойного слоя.

Как уже отмечалось выше, ИТЗ для реакции разряда $S_2O_8^{2-}$ на ртутном электроде в присутствии Li^+ , Na^+ и K^+ непрямолинейны, однако при переходе от Li^+ к Cs^+ ИТЗ постепенно выпрямляются. Приближение ИТЗ к прямолинейности в присутствии Cs^+ может являться результатом компенсации двух эффектов: уменьшения количества специфически адсорбированного $S_2O_8^{2-}$ с увеличением $-\varphi$ и возрастания при этом концентрации Cs^+ [17]. В качестве причины изменения формы и наклона ИТЗ с увеличением радиуса катионов фона предположен приближенный характер теории Гуи-Чапмана [16, 25]. Однако, когда провели расчет φ_0 -потенциала по теории, учитывающей эффекты специфической адсорбции катионов с большим ионным радиусом [26], существенных изменений кинетических параметров и формы ИТЗ по срав-

нению с рассчитанными при помощи теории диффузного двойного слоя не наблюдалось [27].

В. Фосет [28] провел расчет влияния расположения ВПГ, которое определяется размерами гидратированных катионов, на кинетику электрохимических реакций. Согласно В. Фосету, расстояние между поверхностью электрода и ВПГ может уменьшаться при достаточно высоких отрицательных зарядах электрода вследствие электрострикции. Если восстанавливающаяся частица находится в пределах плотного слоя, то коэффициент переноса зависит от отношения расстояния между центром заряда в переходном состоянии и ВПГ к толщине плотной части двойного слоя λ . Таким образом, форма и наклон ИТЗ определяются зависимостью λ от потенциала электрода и радиуса катиона. На ртутном электроде для реакции разряда $S_2O_8^{2-}$ получены прямолинейные ИТЗ с наклоном $\alpha=0,34$. Поскольку в плотной части двойного слоя ($\lambda > 0$) могут находиться лишь анионы, адсорбированные специфически, то в случае реакции восстановления анионов В. Фосет предполагает специфическую адсорбцию реагирующей частицы на электроде. Однако это мало вероятно при высоких отрицательных зарядах электрода, где справедлив расчет ИТЗ. Естественно, все расчеты и предположения, что переходное состояние реакции локализовано на ВПГ, приближенны, поскольку трудно предположить, что все анионы, имеющие разные размеры и разные геометрические конфигурации, приближаются к электроду на одинаковое расстояние. Исходя из современных представлений о структуре двойного слоя, согласно которым к электроду примыкает диэлектрическая прослойка (монослой воды), в котором концентрация неадсорбирующихся специфически ионов намного меньше по сравнению с основной частью ионов двойного слоя, расположенных в ВПГ и в диффузном слое, Л. И. Кришталик [29] рассмотрел вопрос о влиянии ψ_1 -потенциала на скорость электродной реакции. Согласно [29], основное падение потенциала в плотной части двойного слоя приходится на прилегающий к электроду слой толщиной порядка радиуса молекулы воды и вблизи ВПГ ψ_x относительно медленно меняется с расстоянием от поверхности электрода x , т. е. в отсутствии специфической адсорбции ионов потенциал, действующий непосредственно на разряжающийся ион (ψ_1), мало отличается от потенциала в ВПГ (ψ_0). Если учитывать, что проникновение катионов в плоскость, соответствующую ψ_1 , сдвигает ψ_1 в положительную сторону, то разница между ψ_0 и ψ_1 становится меньше и слабее зависящей от φ . Исходя из этого, по-видимому, можно считать, что расчет в предположении $\psi_1 = \psi_0$ дает близкие к истинным значения α .

Расчет коэффициента переноса проведен также методом, предложенным В. В. Малевым [30], исходя из представлений о неравновесном двойном слое с использованием экспериментальных

$\lg i_k$, φ -кривых. Величина α оказалась равной $0,25 \pm 0,05$. Столь значительные различия между найденными значениями связаны с тем, чтобы подобный расчет требует очень высокой точности экспериментальных данных, чего трудно добиться при измерениях на твердых электродах.

В предположении, что скорость разряда определяется замедленным присоединением электронов к частице $S_2O_8^{2-}$ на ВПГ, проведен расчет кривых восстановления аниона персульфата на фоне различных концентраций NaF и KF по уравнению (1). При этом пользовались средними значениями коэффициента переноса $\alpha = 0,22$ для NaF и $\alpha = 0,23$ в случае KF, а заряд разряжающей частицы был принят равным двум ($n_1 = -2$). Константа скорости реакции k определялась из экспериментальных поляризационных кривых разряда $S_2O_8^{2-}$ в точке минимума и равнялась соответственно $4,2 \cdot 10^3$ а/моль и $7,8 \cdot 10^3$ а/моль в присутствии различных концентраций NaF и KF.

Из соотношения (1) следует, что при условии

$$\lg i_k + \frac{n_1 F \psi_1}{2,3RT} = \lg c_A + \lg k, \quad (3)$$

т. е. если справедлива экстраполяция ИТЗ до потенциала $-\varphi = -\psi_1$, прямая пересекает ось тока в точке, числовое значение которой равно сумме логарифмов концентрации разряжающихся частиц в объеме раствора и константы скорости реакции. Поскольку величина c_A известна, можно вычислить и k . Следует отметить, что такое определение k в значительной степени зависит от точности проведения ИТЗ. Поскольку определение α проводилось нами методом наименьших квадратов, то значение константы скорости реакции могло быть определено с точностью до $\pm 0,1 \cdot 10^3$ а/моль. Интересно, что проведенный расчет дал значения k , совпадающие с найденными из $\lg i_k$, φ -кривых.

На рис. 3 сопоставлены теоретически рассчитанные и экспериментальные кривые восстановления $10^{-3} N Na_2S_2O_8$ на Вi в присутствии NaF при концентрациях: 1 — $0,4 \cdot 10^{-2}$; 2 — $0,9 \cdot 10^{-2}$; 3 — $1,4 \cdot 10^{-2}$; 4 — $1,9 \cdot 10^{-2} N$.

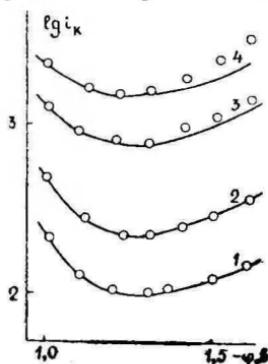


Рис. 3. Сопоставление теоретических (сплошная линия) и экспериментальных (точки) кривых восстановления $10^{-3} N Na_2S_2O_8$ на Вi в присутствии NaF при концентрациях: 1 — $0,4 \cdot 10^{-2}$; 2 — $0,9 \cdot 10^{-2}$; 3 — $1,4 \cdot 10^{-2}$; 4 — $1,9 \cdot 10^{-2} N$.

высокую точность подобного расчета, то можно отметить хорошее совпадение эксперимента с теоретическими кривыми, особенно при небольших концентрациях постороннего электролита. То же самое можно сказать о $\lg i_{\text{к}}$, Φ -кривых в присутствии КФ. Полученные результаты подтверждают правильность применения теории замедленного разряда к реакции разряда аниона персульфата на висмуте и роль специфической адсорбции катионов.

Пользуясь случаем, выражаю глубокую благодарность Н. В. Федорович за ценные замечания при обсуждении работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фрумкин А. Н., Успехи химии, **24**, 933 (1955); **59**, 807 (1955).
2. Frumkin A. N., Nikolaeva-Fedorovich N. V., Progress in Polarography, Vol. 1, 223, Interscience Publ., New York (1962).
3. Фрумкин А. Н., Флорианович Г. М., ДАН СССР, **80**, 907 (1951); Ж. физ. химии, **29**, 1827 (1955).
4. Федорович Н. В., Фрумкин А. Н., Кейс Х. Э., Coll. Czech. Chem. Commun., **36**, 722 (1971); Двойной слой и адсорбция на твердых электродах, II. Материалы симпозиума. Тарту, 1970, с. 262.
5. Фрумкин А. Н., Кулаковская С. И., Федорович Н. В., Электрохимия, **10**, 837 (1974).
6. Николаева-Федорович Н. В., Рыбаков Б. Н., Радюшкина К. А., Электрохимия, **3**, 1086 (1967); Рыбаков Б. Н., Николаева-Федорович Н. В., Жутаева Г. В., Ж. физ. химии, **38**, 500 (1964).
7. Фрумкин А. Н., Петрий О. А., Николаева-Федорович Н. В., ДАН СССР, **147**, 878 (1962);
8. Николаева-Федорович Н. В., Яковлева Е. В., Рыбалка К. В., Электрохимия, **3**, 1502 (1967).
9. Фрумкин А. Н., Петрий О. А., Николаева-Федорович Н. В., ДАН СССР, **128**, 1006 (1959).
10. Zežula J., Chem. listy, **47**, 492 (1953).
11. Grahame D. C., Higginbotham A. E., Deane F. R. M., Transactions of the Symposium on Electrode Processes. New York, 1962, p. 197.
12. Фрумкин А. Н., Николаева-Федорович Н. В., Вестник МГУ, № 4, 169 (1957); Frumkin A. N., Trans. Faraday Soc., **55**, 156 (1959); Николаева-Федорович Н. В., Петрий О. А., Дамаскин Б. Б., Фуражкова Г. А. Вестник МГУ, № 3, 40 (1962).
13. Дамаскин Б. Б., Николаева-Федорович Н. В., Фрумкин А. Н., ДАН СССР, **121**, 129 (1958).
14. Иванова Р. В., Дамаскин Б. Б., Мазурек С., Электрохимия, **6**, 1041 (1970).
15. Asada K., Delahay P., Sundaram A., J. Am. Chem. Soc., **83**, 3396 (1961).
16. Петрий О. А., Фрумкин А. Н. ДАН СССР, **146**, 1121 (1962).
17. Николаева-Федорович Н. В., Иконописов С. М., Рыбаков Б. Н., Ж. физ. химии, **38**, 1347 (1964).
18. Николаева-Федорович Н. В., Кейс Х. Э., Двойной слой и адсорбция на твердых электродах, II. Материалы симпозиума. Тарту, 1970, с. 258.
19. Николаева-Федорович Н. В., Кейс Х. Э., Двойной слой и адсорбция на твердых электродах, III. Материалы симпозиума. Тарту, 1972, с. 187.
20. Березина Н. П. Канд. дисс. МГУ, 1967.

22. Яковлева Е. В., Николаева-Федорович Н. В., Электрохимия, **6**, 35 (1970).
23. Пальтс К., Пальм У., Паст В., Пуллеритс Р., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 235, 57 (1969).
24. Белянчиков М. П., Плесков Ю. В., Поминов В. Г., Ж. физ. хими, **34**, 1640 (1960).
25. Agamata A., Delahay P., J. Phys. Chem., **68**, 880 (1964).
26. Hargwitz H. D., Sanfeld A., Steinchen-Sanfeld A., Electrochim. Acta, **9**, 929 (1964).
27. Fawcett W. R., Kent J.E., Kvo Lee Y. C., J. Electroanal. Chem., **20**, 357 (1969).
28. Fawcett W. R., J. Electroanal. Chem., **22**, 19 (1969).
29. Krishtalik L. I., J. Electroanal. Chem., **35**, 157 (1972).
30. Малев В. В., Электрохимия, **6**, 862, 1817 (1970).

Поступила: 20/I 1975 г.

KATIOONI RAADIUSE MÕJU UURIMINE PERSULFAAT-ANIOONI ELEKTROKEEMILISE TAANDUMISREAKTSIOONI KIIRUSELE VISMUTELEKTROODIL

H. Keis

Resümee

Uuriti erinevate ioonraadiustega leelismetallide katioonide mõju persulfaat-aniooni elektrokeemilise taandumisreaktsiooni kiirusele pöörleval vismutketaselektroodil. Reaktsiooni kiiruse kasvu reas $\text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Cs}^+$ võib selgitada ainult eeldades suure ioonraadiusega katioonide spetsiifilist adsorptsiooni. On arvutatud parandatud Tafeli sõltuvused ning täheldatud aeglase neutralisatsiooniteooria põhjal arvutatud polarisatsioonikõverate head kokkulangevust eksperimentaalsetega.

INFLUENCE OF CATION ION-SIZE ON ELECTROCHEMICAL REDUCTION OF PEROXYDISULPHATE-ANION ON BISMUTH

H. Keis

Summary

The electrochemical reduction of peroxydisulphate-anion at rotating bismuth disk electrode in presence of alkali metal ions, each run of different ion-size, has been studied. It has been shown that the rise of reaction rate in order $\text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Cs}^+$ can be explained assuming specific adsorption of large cations. The corrected Tafel dependences have been calculated. A good agreement has been observed between the experimental polarization curves and those evaluated theoretically on the basis of the slow discharge theory.

К ОПРЕДЕЛЕНИЮ СОДЕРЖАНИЯ CO_2 В ГАЗОВЫХ СМЕСЯХ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ СПОСОБОМ

Т. Сильк, Х. Кейс, В. Паст

Лаборатория электрохимии
Кафедра неорганической химии

Рассмотрены теоретические основы определения концентрации углекислого газа в газовых смесях электрохимическим способом с помощью стеклянного электрода. Показана возможность сравнительно точного определения содержания CO_2 (относительная ошибка не превышает 5%) в широком интервале изменения концентрации CO_2 . Инерционность датчика зависит от его температуры. Время установления 90% показа (менее 2 минут) получено термостатированием датчика при 40 °С.

В связи с возрастанием интереса к защите окружающей среды возникает необходимость непрерывного контроля за концентрацией многих газовых компонентов атмосферы и рабочей среды. К числу важнейших компонентов воздуха относится и углекислый газ. Существует несколько методов определения содержания CO_2 в газовых смесях: химические, физические (основанные на поглощении инфракрасного излучения) и электрохимические (кондуктометрические и потенциометрические). Из них внимание привлекает, прежде всего, потенциометрический метод, который отличается сравнительно простой аппаратурой, возможностью непрерывного измерения и достаточной точностью.

Электрохимический датчик содержания CO_2 в газовых смесях работает по принципу, предложенному в [1, 2]. Согласно этому принципу, при диффузии CO_2 в воду или в раствор бикарбоната натрия устанавливается равновесие между раствором и газовой смесью. Растворенный углекислый газ гидратируется и образовавшаяся угольная кислота диссоциирует. Если учитывать только первую степень диссоциации H_2CO_3 , то из выражения для константы равновесия

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \quad (1)$$

можно получить уравнение Гендерсона-Гасселбалха

$$pH = pK_1 + \lg [\text{HCO}_3^-] - \lg [\text{H}_2\text{CO}_3]. \quad (2)$$

Учитывая, что в растворе бикарбоната натрия $\lg [\text{HCO}_3^-]$ величина постоянная, можно (2) переписать в виде

$$pH = \text{const} - \lg [\text{H}_2\text{CO}_3]. \quad (3)$$

Так как равновесная концентрация угольной кислоты пропорциональна парциальному давлению CO_2 в газовой смеси над раствором

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = \alpha \cdot p_{\text{CO}_2}, \quad (4)$$

где α — коэффициент Генри, то получаем окончательно:

$$pH = \text{const}_1 - \lg p_{\text{CO}_2}. \quad (5)$$

Из уравнения (5) видно, что pH раствора бикарбоната натрия зависит линейно от логарифма p_{CO_2} . Коэффициент наклона

$$S = \frac{dpH}{d \lg p_{\text{CO}_2}} = -1, \quad (6)$$

т. е. при 10-кратном увеличении p_{CO_2} , уменьшается pH раствора на единицу.

Более точное уравнение можно получить, если учитывать также вторую степень диссоциации H_2CO_3 и диссоциацию воды [3]

$$\alpha \cdot p_{\text{CO}_2} = \frac{[\text{Na}^+][\text{H}^+] + [\text{H}^+]^2 - K_w}{K_1 + 2 \frac{K_1 K_2}{[\text{H}^+]}}. \quad (7)$$

Здесь K_w — ионное произведение воды, K_1 и K_2 — константы равновесия первой и второй степеней диссоциации угольной кислоты. В результате анализа уравнения (7) можно вывести, что в широком интервале изменения концентрации H^+ отсутствует линейная зависимость между pH и $\lg p_{\text{CO}_2}$. Расчеты показывают, что длина линейного участка зависимости pH от $\lg p_{\text{CO}_2}$ тем меньше, чем ниже концентрация раствора бикарбоната натрия. Для коэффициента наклона прямолинейного участка получаем [4] в этом случае также более точное выражение

$$S = - \frac{2K_2 + [\text{H}^+]}{4K_2 + [\text{H}^+]}. \quad (8)$$

Практическое измерение изменения pH раствора бикарбоната натрия производится стеклянным электродом, чувствительная мембрана которого покрыта полимерной пленкой и раствор нахо-

дится в зазоре между электродом и пленкой. В качестве материала для полимерной пленки использованы резина [1], полиэтилен [2] и фторопласт [3—5]. Для стабилизации толщины электролитного зазора (создание устойчивого режима диффузии) рекомендовано использовать дополнительную прокладку из целлофана [3, 6, 7], нейлона [5, 6] или специальной бумаги [6].

Подытоживая литературные данные по измерению p_{CO_2} потенциометрическим методом, можно сказать, что во всех случаях получен $-S$ несколько меньше 1 и что прямая зависимость между pH и $\lg p_{\text{CO}_2}$ обнаружена лишь при $p_{\text{CO}_2} < 100\text{—}150 \text{ мм рт. ст.}$ Лишь в работе [6] отмечено некоторое уменьшение $-S$ при более высоких значениях p_{CO_2} .

В настоящей работе проведено изучение свойств датчика следующей конструкции. Основой служил стеклянный электрод ЭСЛ 63—07, помещенный в корпус из фторопласта. Чувствительная мембрана электрода была покрыта пленками из целлофана и полиэтилена толщиной 40 мкм. Электродом сравнения служила покрытая слоем AgCl серебряная проволока, намотанная на корпус стеклянного электрода. Корпус датчика заполнялся раствором $10^{-3} N \text{ NaHCO}_3 + 10^{-2} N \text{ KCl}$. Изменение потенциала электродной системы Ag/AgCl — ЭСЛ 63—07 регистрировалось самописцем EZ-8 с использованием унифицированного выхода 0—50 мВ рН-метра рН-262. При компенсации начального ЭДС датчика высокоомным потенциометром удалось добиться чувствительности 0,5 мВ на всю шкалу EZ-8 (т. е. истинное значение ЭДС электродной системы можно было определить с точностью до $\pm 0,1 \text{ мВ}$).

Измерения проводились при температурах 20° и 40°С в воздухе и в газовых смесях с различным содержанием CO_2 : от 0,3 до 100 объ. %. Углекислый газ получали по методике, описанной в [8]. Газовые смеси готовились в калиброванных газометрах с точностью до $\pm 5\%$ при низких (до 1%) и до $\pm 1\%$ при более высоких концентрациях CO_2 .

После сборки датчика и наполнения его раствором обнаружено медленное изменение ЭДС в течение 4—5 дней при постоянном составе газовой смеси. Такое поведение датчика связано, очевидно, с установлением ионного равновесия между стеклянным электродом, раствором и прокладкой из целлофана. После стабилизации ЭДС датчика наблюдалась хорошая воспроизводимость результатов измерения в различных газовых смесях (разброс не превышал погрешности при изготовлении газовой смеси).

Типичная зависимость между показаниями прибора и $\lg p_{\text{CO}_2}$ изображена на рис. 1. Из рисунка видно, что зависимость состоит из двух прямолинейных участков, коэффициенты наклона (S_1 и S_2) которых различаются почти в 2,5 раза. Переход к более высокому значению S_2 происходит при содержании в смеси примерно

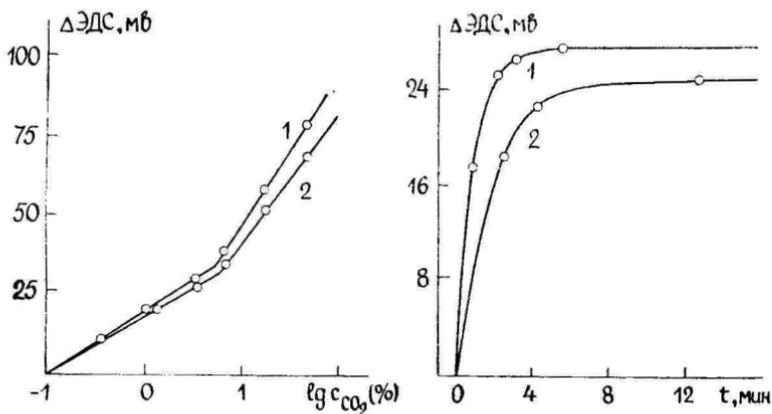


Рис. 1. Зависимость изменения ЭДС датчика от логарифма содержания CO_2 в газовой смеси при разных температурах: 1 — 40°C , 2 — 20°C .

Рис. 2. Установление показателя прибора во времени при разных температурах; содержание CO_2 в газовой смеси 2,7%; 1 — 40°C , 2 — 20°C .

3% CO_2 . Величина S_2 , полученная нами во второй области, равна $-0,88 \pm 0,02$, что несколько превышает данные в сравнимых условиях других исследователей [4]. Весьма вероятно, что заниженная величина S_1 при низких p_{CO_2} , вызвана буферными свойствами целлофанной прокладки, на что указывается также в литературе [6]. При возрастании содержания CO_2 в газовой смеси выше 3% буферная емкость целлофана будет превышена и чувствительность датчика увеличится.

Повышение температуры несколько увеличивает наклоны обоих участков и уменьшает время достижения конечного значения показателя прибора при данном составе газовой среды. На рис. 2 представлено установление показаний датчика во времени при 20° и 40°C . Выяснено, что при 40°C для достижения 95%-ного показателя потребуется 1—1,5 мин. в зависимости от содержания CO_2 , а при 20°C это время составляет уже 3,5—4 мин.

При уменьшении содержания CO_2 в газовой смеси обнаружено некоторое увеличение времени достижения конечного показания; примерно в 2—3 раза по сравнению с переходом от p'_{CO_2} к p''_{CO_2} (где $p'_{\text{CO}_2} < p''_{\text{CO}_2}$). Рост инерционности датчика при переходе от p''_{CO_2} к p'_{CO_2} связан, по-видимому, с замедленностью изменения концентрации растворенного CO_2 .

Чувствительность датчика определяется точностью измерения ЭДС электродной системы. Если ЭДС измеряется с точностью до $\pm 0,5$ мВ в случае полевого прибора, то в интервале 0—3% CO_2 возможно определение p_{CO_2} с относительной ошибкой $\pm 5\%$ и в интервале 3—100% CO_2 в газовой смеси — с ошибкой $\pm 2\%$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Stow R. W., Randall B. F., Amer. J. Physiol., **179**, 678 (1954).
2. Gertz K. H., Loeschke H. H., Naturwissenschaften, **45**, 160 (1958).
3. Severinghaus J. W., Bradley A. F., J. Amer. Physiol., **13**, 515 (1958).
4. Arndt H., Brink H., Lübbers D. W., Maas A. H. J., Pflüger's Archiv, **288**, 282 (1966).
5. Кузьмина Т. А., Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья, № **6**, 25 (1973).
6. Gleichmann U., Lübbers D. W., Pflüger's Archiv, **271**, 456 (1960).
7. Marsoner, H. J., ATM, Februar 1972, 35.
8. Рапопорт Ф. М., Ильинская А. А., Лабораторные методы получения чистых газов. Госхимиздат., М., 1963, с. 245.

Поступила: 20/1 1975 г.

SÜSIHAPPEGAASI KONTSENTRATSIOONI POTENTSIOMEETRILISEST MÄÄRAMISEST GAASIDES

T. Silk, H. Keis, V. Past

Resümee

Vaadeldi süsihappegaasi sisalduse määramise teoreetilisi aluseid klaaselektroodi abil gaasisegudes. Näidati, et antud töös kasutatud konstruktsiooni korral saab süsihappegaasi sisaldust määrata rahuldava täpsusega laias kontsentratsioonivahemikus. Anduri inertne sõltub temperatuurist, kusjuures parimad tulemused saadi 40°C juures, kus 90% näidust püstitus vähem kui 2 minuti jooksul.

POTENTIOMETRIC DETERMINATION OF CO₂ CONCENTRATION IN GASES

T. Silk, H. Keis, V. Past

Summary

The principles of electrochemical determination of carbon dioxide concentration by means of glass electrode have been reviewed. The construction of CO₂ analyzer described here renders possible to carry out measuring with satisfactory precision in a wide range of carbon dioxide concentrations. Retardation of the analyzer cell indication depends on temperature: the best characteristics, establishment of 90% for less than 2 minutes, have been obtained at 40°C.

ПРИБОР ДЛЯ АВТОМАТИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ КИСЛОРОДА В ГАЗОВЫХ СМЕСЯХ

Х. Кейс, М. Айнгс, Р. Пуллеритс

Кафедра неорганической химии
Лаборатория электрохимии

Разработаны схема и конструкция установки для определения концентрации кислорода в газовых смесях с применением электрохимического датчика. Зависимость тока датчика кислорода от температуры устраняется термостатированием датчика, что позволяет проводить измерения с точностью до $\pm 0,1\%$ кислорода по объему. Прибором целесообразно пользоваться в автоматических установках, работающих длительное время без настройки.

Широко используемые для определения концентрации кислорода электрохимические датчики, в которых выходной ток лимитируется диффузией кислорода через полимерную мембрану, обладают серьезным недостатком: сигнал датчика имеет сложную зависимость от температуры [1]. Это требует дополнительного определения температуры исследуемой среды с большой точностью, делает измерение неоперативным и затрудняет его автоматизацию. Температурная зависимость тока датчика может быть учтена внесением поправки с использованием соответствующих номограмм либо компенсирована при помощи терморезисторов со специально подобранными характеристиками [2]. Первый способ не позволяет автоматизировать процесс измерения и непрерывную запись концентрации кислорода, а недостатком второго является узкий интервал температур, в пределах которого компенсация осуществляется с достаточной для практики точностью. Применение терморезисторов осложнено, если термочувствительность тока датчика превышает температурный коэффициент сопротивления терморезисторов. Кроме того, характеристики терморезисторов меняются во времени, что требует повторного налаживания (калибровки) прибора в ходе эксплуатации. В условиях изменения температуры появляется дополнительная погрешность вследствие разницы тепловых инерций дат-

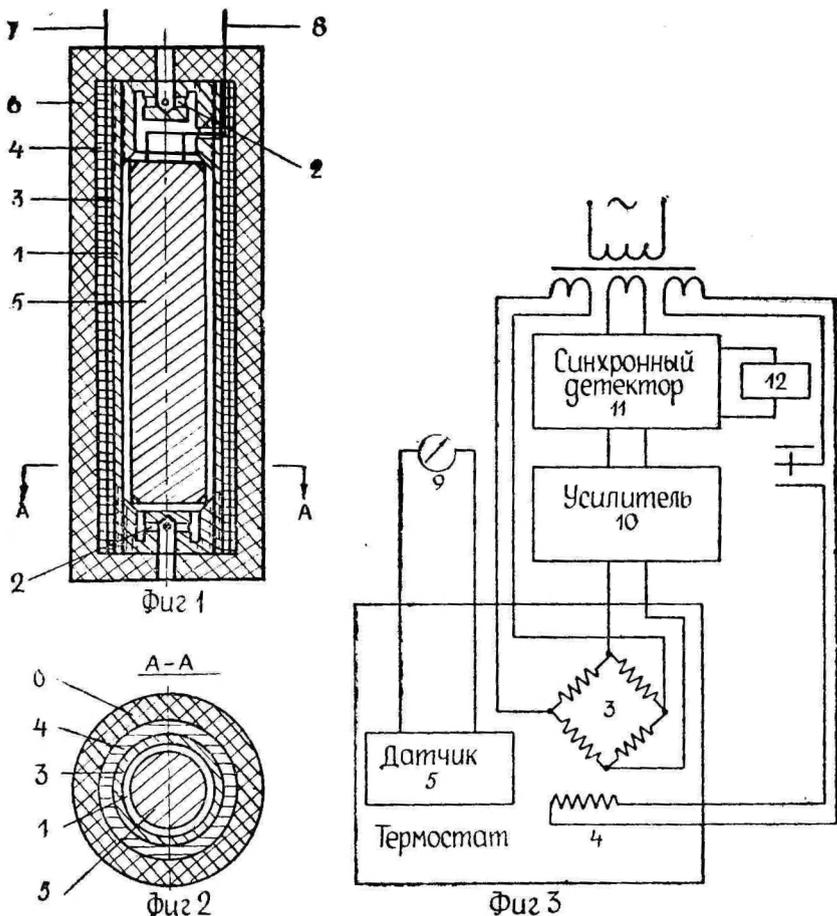


Рис. Блок-схема прибора и камера термостата.

чика и терморезистора. Последнее явление обнаруживается особенно при измерениях в газовой фазе, когда теплообмен между средой и датчиком происходит медленно.

Цель настоящей работы состоит в разработке свободного от вышеуказанных недостатков прибора, в котором определение концентрации кислорода в газовой среде можно проводить автоматически с высокой точностью в большом диапазоне концентрации кислорода при широком интервале изменения температуры. Поставленная цель достигнута нами путем термостатирования датчика кислорода. В качестве кислородочувствительного элемента выбран гальванический датчик, разработанный Лаборато-

рией электрохимии ТГУ [3] и хорошо зарекомендовавший себя при измерениях в воде.

Конструкция прибора поясняется чертежами: на фиг. 1 схематически показан общий вид термостата в разрезе, на фиг. 2 — вид по стрелке А—А на фиг. 1, на фиг. 3 — электрическая блок-схема всего прибора.

Термостат, изображенный на рисунке, включает камеру из красной меди 1, снабженную каналами 2 для прохода воздуха или газа. Камера обмотана датчиком температуры 3, обмоткой подогрева термостата 4 и в ней находится датчик кислорода 5. Камера отделена от окружающей среды теплоизоляцией 6. Датчик температуры и обмотка подогрева соединены при помощи кабеля 7 с блоком управления термостата. Выходы 8 от датчика кислорода подключены непосредственно к стрелочному прибору 9 (фиг. 3), шкала которого градуирована в единицах парциального давления кислорода. На блок-схеме (фиг. 3) приведен датчик температуры 3, которым является термометр сопротивления, выполненный из медной проволоки и включенный в мостовую схему. Сигнал от моста поступает на усилитель переменного тока 10. На выход усилителя через синхронный детектор 11 включено поляризованное реле 12. Через контакты реле питается обмотка обогревателя 4. К выходам кислородного датчика 5 подключен измерительный прибор 9.

Исследуемый газ поступает под действием конвекции по каналам 2 в пространство между камерой термостата 1 и находящимся в ней датчиком 5. Проходя каналы, которые играют роль теплообменника, газ прогревается до температуры камеры, после чего контактируется с рабочей поверхностью датчика кислорода. Температура датчика поддерживается термостатом с точностью до $\pm 0,01^\circ\text{C}$. Поскольку в термостате отсутствует охлаждающая система, то для обеспечения работы термостата необходимо, чтобы температура окружающей среды была примерно на 5°C ниже температуры термостата и находящегося в нем датчика. Нижний предел допустимой температуры окружающей среды зависит от рабочей температуры T_p , а также от тока питания обмотки подогрева термостата, и может быть доведен значительно ниже 0°C . Верхний предел зависит от материала полимерной мембраны датчика: он составляет около 37°C в случае полиэтилена и 70°C для фторопласта. Однако чрезмерное высыхание мембраны при столь высокой температуре уменьшает стабильность работы датчика. Проведенные испытания показали, что при $T_p = 47^\circ\text{C}$ основная погрешность измерения не превышает 0,1% по кислороду в течение не менее 3000 часов непрерывной работы прибора. Время, требуемое для установления 95% конечного показания при внезапном изменении концентрации кислорода от 0 до 21%, составляет 1 минуту при принудительном пропускании воздуха и 2,5 минуты при самопроизвольном прохождении возду-

ха через термостат (100% соответственно за 3 и 6 минут). Калибровка прибора производится с помощью газовой смеси с известной концентрацией кислорода, например чистого воздуха через 3000—4000 часов работы.

Применением более точного регистрирующего прибора, например самопишущего потенциометра, может быть достигнута точность $\pm 0,01\%$ по кислороду. Естественно, в таком случае необходима калибровочная газовая смесь, изготовленная не с меньшей точностью, и более частая калибровка прибора (примерно через 100 часов). Так как в действительности датчик регистрирует парциальное давление кислорода в газовой смеси, то при определении концентрации в объемных процентах следует вносить поправку на отклонение давления газа от давления при калибровке по формуле

$$c_{O_2}^{p_1} = c_{O_2}^{p_2} \frac{p_1}{p_2},$$

где $c_{O_2}^{p_1}$ — концентрация кислорода при калибровочном давлении p_1 и $c_{O_2}^{p_2}$ — измеряемая концентрация при давлении p_2 .

Разработанный нами прибор позволяет проводить определение концентрации кислорода (или его парциального давления) намного точнее, чем методы компенсации температурной зависимости тока датчика и выполнять измерения в более широком интервале температур, чем допустимо по техническим характеристикам датчика. Прибором целесообразно пользоваться в автоматических стационарных установках, работающих длительное время без настройки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Clark L. C., Weld R. C., Taylor Z., J. Appl. Physiol., **6**, 189 (1953); Mancy K. H., Okun D. A., Reilley C. N., J. Electroanalyt. Chem., **4**, 65 (1962);
2. Carritt D. E., Kanwisher J. W., Analytical Chem., **31**, 5 (1959); Briggs R., Viney M., J. Sci. Instrum., **41**, 78, (1964); Rathgeber F., Wasser, Luft und Betrieb, **14**, 176 (1970).
3. Марвет Р., Раудсепп И., Тенно Т., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 235, 94 (1969); Ав. св. СССР, 3/06, № 296022, заявл. 11/10. 68, опубл. 09/04. 71.

Поступила: 20/1 1975 г.

AUTOMAATSEADE HAPNIKU KONTSENTRATSIOONI MÄÄRAMISEKS GAASIDES

H. Keis, M. Aints, R. Pullerits

Resüme

On kirjeldatud seadme konstruktsiooni ja tööpõhimõtet hapniku kontsentratsiooni automaatseks mõõtmiseks elektrokeemilise anduri abil. Anduri voolu sõltuvus temperatuurist on kõrvaldatud anduri termostaaterimise teel, mis võimaldab teostada mõõtmist täpsusega $\pm 0,1\%$. Seade on ette nähtud kasutamiseks automaatjaamades, mis töötavad pikka aega ilma täiendava kalibratsiooni võimaluseta.

APPARATUS FOR AUTOMATIC DETERMINATION OF OXYGEN CONCENTRATION IN GASES

H. Keis, M. Aints, R. Pullerits

Summary

The construction and working principle of apparatus for automatic determination of oxygen concentration in gases by means of galvanic oxygen analyzer has been described. The influence of temperature on the current generated in a galvanic cell has been eliminated by thermostating the analyzer, thus obtaining the measuring precision up to 0.1%. The apparatus is for use in automatic systems working for a long time without possibility of calibration.

ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ДАТЧИКА КОНЦЕНТРАЦИИ КИСЛОРОДА В ВОЗДУХЕ

Т. Тенно, Л. Тамм, К. Бергманн, В. Паст

Кафедра неорганической химии

Исследована работа гальванических анализаторов кислорода в воздухе в зависимости от материала и толщины полимерной пленки. На основе зависимости выходного тока от парциального давления кислорода определены значения коэффициента пропорциональности K_k и вычислены коэффициенты проницаемости P_m для разных датчиков. Показано, что величина энергии активации проникновения кислорода через пленки заметно зависит от материала пленки, но практически не зависит ни от давления воздуха, ни от толщины пленки. В случае датчиков с полиэтиленовой пленкой наблюдается некоторое уменьшение величины энергии активации при температурах выше 25°C , что можно объяснить изменением структуры полиэтиленовой пленки.

Гальванический анализатор кислорода [1, 2] позволяет определять концентрацию кислорода как в жидкостях, так и в газовой фазе [3, 4].

Ранее показано [1], что скорость подвода кислорода к индикаторному электроду и скорость электрохимической реакции кислорода на этом электроде определяются скоростью переноса газа через полимерную пленку, покрывающую индикаторный электрод. В данном случае индикаторный электрод измерительного элемента работает в режиме предельного диффузионного тока и поэтому зависимость между величиной тока электровосстановления и концентрацией кислорода в газе является максимально простой [4, 5].

В настоящей работе исследовалась зависимость выходного тока измерительных элементов с полиэтиленовой и фторопластовой пленками разной толщины от давления воздуха при разных температурах. Давление кислорода воздуха изменялось газометрической системой и измерялось жидкостным манометром. Элементы находились в стеклянных сосудах, соединенных между

собой и с газометром резиновыми трубками. Стеклянные сосуды с элементами герметично закрыты и термостатированы. Продуваемый через сосуды воздух также термостатирован и насыщен водяным паром. При измерениях концентрации кислорода в газах не требуется перемешивания исследуемой среды, поскольку естественная конвекция газа полностью обеспечивает транспорт к пленочному электроду количества кислорода, необходимого для нормальной работы измерительного элемента.

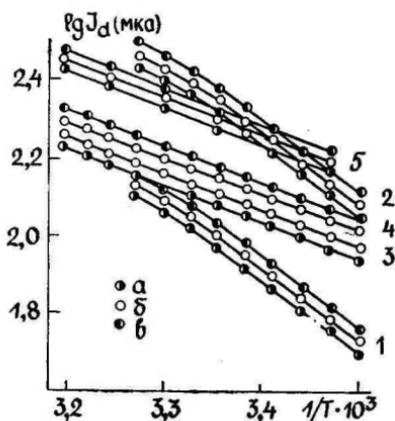
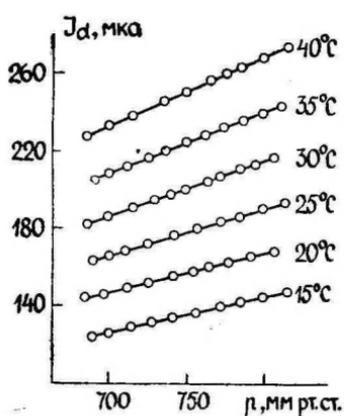


Рис. 1. Зависимость выходного тока датчика с ориентированной фторопластовой пленкой толщиной 60 мкм от давления воздуха при различных температурах.

Рис. 2. Зависимость логарифма выходного тока датчиков от обратной температуры: 1 — полиэтиленовая пленка толщиной 80 мкм, 2 — полиэтиленовая пленка толщиной 60 мкм, 3 — неориентированная фторопластовая пленка толщиной 60 мкм, 4 — ориентированная фторопластовая пленка толщиной 60 мкм, 5 — ориентированная фторопластовая пленка толщиной 40 мкм; при давлении воздуха: а — 700, б — 750, в — 800 мм рт. ст.

На рисунке 1 представлена зависимость тока датчика с фторопластовой пленкой толщиной 60 мкм от давления воздуха p при различных температурах. Как видно из рисунка, во всем изученном интервале давлений воздуха (670—830 мм рт. ст.) зависимость тока от давления строго линейна. Такая зависимость соответствует уравнениям стационарной диффузии, из которых, в частности, вытекает простое соотношение между величиной предельного диффузионного тока I_d и парциальным давлением кислорода p_K :

$$I_d = K_K p_K \quad (1)$$

Выражение для коэффициента пропорциональности [4]

$$K_K = nFA \frac{P_M}{l} \quad (2)$$

содержит следующие величины: n — число электронов, участвующих в элементарном акте электродной реакции (в случае восстановления кислорода $n=4$), F — число Фарадея, A — рабочая поверхность индикаторного электрода, P_M — коэффициент проницаемости полимерной пленки по отношению к кислороду, l — эффективная толщина диффузионного слоя, которая в первом приближении считается равной толщине полимерной пленки.

На основании экспериментальных данных, полученных нами для разных измерительных элементов, рассчитаны величины коэффициента K_K , приведенные в таблице.

Таблица

Температура, °C	Величина коэффициента K_K , мка/мм рт. ст.					
	полиэтиленовая пленка		фторопластовая пленка			
	60 мкм	80 мкм	40 мкм ориентированная	60 мкм ориентированная	60 мкм неориентированная	
					I	II
15,0	0,89	0,40	0,91	0,86	0,62	0,70
17,5	1,02	0,45		0,93	0,69	
20,0	1,17	0,50	1,10	1,00	0,75	0,83
22,5	1,30	0,57		1,08	0,82	
25,0	1,45	0,62	1,30	1,16	0,87	1,04
27,5	1,63	0,70		1,24	0,93	
30,0	1,82	0,77	1,48	1,34	1,00	1,20
32,5	2,00	0,83		1,45	1,07	
35,0	2,33	0,94	1,70	1,55	1,15	
40,0			1,95	1,72	1,30	1,60

Табличные данные свидетельствуют о значительном влиянии температуры на K_K . При данной температуре величина K_K заметно зависит от материала и толщины пленки. Нами сделана попытка оценки по результатам измерений величины коэффициента проницаемости испытанных пленок для кислорода при 20°С. Ввиду отсутствия полной определенности в величине рабочей поверхности электрода в данном типе измерительного элемента [1], из экспериментальных величин K_K в таблице нами рассчитано произведение AP_M , которое определяет скорость переноса кислорода через пленку (в молях в секунду) при градиенте концентрации, равном 1 (в мм рт. ст. на см).

Расчет по уравнению (2) показывает, что при 20°С произведение AP_M равняется $1,3 \pm 0,2 \cdot 10^{-14}$ моль · см/сек · мм рт. ст.

для всех исследуемых пленок из фторопласта. Величина AP_M в указанных пределах не зависит от толщины пленки. Для полиэтиленовой пленки толщиной 80 мкм получено среднее значение AP_M , равное $1,0 \cdot 10^{-14}$ моль · см/сек · мм рт. ст. В случае более тонкой пленки из полиэтилена рассчитанное значение AP_M несколько выше, что, по всей вероятности, связано с увеличением роли транспортных процессов в тонком слое электролита между пленкой и поверхностью индикаторного электрода или же с ростом поверхности соприкосновения электрода с пленкой. Следует заметить, что характеристики измерительного элемента с одинаковыми пленками обычно точно не совпадают (табл.), поскольку величину рабочей поверхности индикаторного электрода не удается сохранить строго постоянной в случае разных измерительных элементов. Некоторое влияние на величину K_K и рассчитанную величину AP_M может оказать и различие в толщине слоя электролита между пленкой и индикаторным электродом различных датчиков.

Ввиду изложенных обстоятельств, полученные в настоящей работе данные о проницаемости пленок могут быть лишь по порядку величины сопоставлены с имеющимися в литературе величинами P_M . Для кислородопроницаемости полиэтилена низкой плотности (при 20°С) приводится значение $P_M = 1,2 \cdot 10^{-15}$ моль/сек · см · мм рт. ст. [6], что соответствует найденным нами величинам AP_M при учете величины рабочей поверхности, равной 8—10 см².

На рисунке 2 изображена зависимость логарифма тока датчиков от обратной температуры при трех значениях давления воздуха: 700, 750 и 800 мм рт. ст. Как видно из рисунка, в случае фторопластовой пленки $\lg I_a$, $1/T$ -кривые являются прямолинейными во всем исследованном интервале температур от 10°С до 40°С, а в случае полиэтиленовой пленки наблюдается некоторое отклонение кривых от прямолинейной зависимости при температурах выше 25,0°С. Наклон $\lg I_a$, $1/T$ -кривых практически не зависит ни от давления воздуха, т. е. от концентрации кислорода, ни от толщины полимерной пленки, но заметно зависит от материала пленки.

На основе температурной зависимости выходного тока датчика можно рассчитать величину энергии активации процесса проникновения кислорода через полимерные мембраны E . Подставляя в уравнения (1) и (2) выражение зависимости коэффициента проницаемости газов через полимерные мембраны P_M от температуры [7]:

$$P_M = P_M^0 \exp \left[-\frac{E}{RT} \right]; \quad (3)$$

где P_M^0 — стандартный коэффициент проницаемости, R — уни-

версальная газовая постоянная, T — абсолютная температура, получаем уравнение:

$$I_d = nFA \frac{P_M^0 P_K}{l} \exp \left[-\frac{E}{RT} \right]. \quad (4)$$

Рассчитанные на основании уравнения (4) величины энергии активации равняются $4,5 \pm 0,3$ ккал/моль для фторопластовой пленки и $8,5 \pm 0,3$ для полиэтиленовой пленки. Некоторое уменьшение величины энергии активации проникновения кислорода через полиэтиленовую пленку при температурах выше 25°C можно объяснить изменением структуры, а, следовательно, и проницаемости полиэтиленовой пленки. Фторопластовая пленка является более термоустойчивой, и ее пропускные свойства по отношению к кислороду не изменяются при более высоких температурах. Таким образом, в условиях повышенных температур для измерения концентрации кислорода целесообразно применять электрохимические анализаторы с фторопластовой пленкой.

Принимая в случае фторопластовой пленки P_M равным $1,3 \cdot 10^{-15}$ моль/сек · см · мм рт. ст. (при 20°C) и E равным $8,5$ ккал/моль, по уравнению (3) можно вычислить стандартный коэффициент проницаемости для кислорода $P_M^0 = 1,7 \cdot 10^{-9}$ моль/сек · см · мм рт. ст. Величина P_M^0 , не зависящая от температуры, является постоянной материала полимерной пленки. Она понижается с повышением плотности полимера [6].

ЛИТЕРАТУРА

1. Марвет Р., Раудсепп И., Тенно Т., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 235, 94 (1969).
2. Марвет Р. В., Раудсепп И. Я., Тенно Т. Т., Авт. св. СССР, 3/06 № 296022, заявл. 11/10. 68, опубл. 09/04. 71.
3. Марвет Р., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 289, 89 (1971).
4. Кейс Х., Паст В., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 332, 103 (1974).
5. Bulawa J., Dolbniak-Leonowicz E., Mikowski Z., Chem. Anal., 16, 81 3 (1971).
6. Полиэтилен и другие полиолефины. Под ред. П. В. Козлова и Н. А. Платэ. «Мир», М., 1964.
7. Иолланов Ю. М., Физические и механические свойства полиэтилена и полипропилена. «Знание», М., 1966, с. 219.

Поступила: 26/III 1975 г.

GALVAANILISE HAPNIKUANALÜSAATORI TÖÖST ÕHUS

T. Tenno, L. Tamm, K. Bergmann, V. Past

Resümee

Uuriti galvaanilise hapnikuanalüsaatori väljundvoolu sõltuvust membraani materjalist ja paksusest. Väljundvoolu hapniku partiaalarõhust sõltuvuse alusel määrati võrdeteguri K_h väärtused erinevate andurite jaoks. Näidati, et hapniku membraani läbimise aktiveerimisenergia sõltub oluliselt membraani materjalist, kuid praktiliselt ei sõltu ei hapniku rõhust ega kile paksusest. Temperatuuridel üle 25 °C polüetüleenkilega analüsaatorite korral aktiveerimisenergia mõnevõrra väheneb, mis võib olla tingitud polüetüleenkile struktuuri muutusest nendel temperatuuridel.

ON THE BEHAVIOUR OF GALVANIC OXYGEN SENSOR IN AIR

T. Tenno, L. Tamm, K. Bergmann, V. Past

Summary

The behaviour of galvanic oxygen sensors has been investigated in dependence of material and thickness of the semiconductive membrane in air. The values of the coefficient K_h have been determined for the different sensors on the basis of the temperature dependence of the output current. It has been shown that the activation energy of permeation of oxygen through the membrane depends essentially on the material of the membrane, but practically does not depend on the pressure of air and the thickness of the membrane. The decrease of the activation energy in the case of the sensors with polyethylene membrane at the temperatures above 25 °C is probably caused by the change of the structure of the polyethylene membrane at these temperatures.

ВЛИЯНИЕ МАТЕРИАЛА И ТОЛЩИНЫ ПОЛИМЕРНОЙ МЕМБРАНЫ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО АНАЛИЗАТОРА КИСЛОРОДА В ВОДЕ

Т. Тенно, К. Бергманн, Л. Тамм, И. Раудсепп, В. Паст

Кафедра неорганической химии

Исследована зависимость выходного тока электрохимического анализатора концентрации кислорода в водной среде от толщины и материала полимерной мембраны. По температурной зависимости выходного тока рассчитаны величины энергии активации проникновения кислорода через полимерные пленки. Определена скорость реагирования разных датчиков на резкое изменение концентрации кислорода в исследуемой среде. Показано, что по динамическим характеристикам наиболее пригодными для измерений концентрации кислорода в воде являются анализаторы с полиэтиленовой мембраной.

В последнее время электрохимические методы нашли широкое практическое применение при определении концентрации кислорода, растворенного в жидкостях. Преимущественно применяются анализаторы типа Кларка [1], основанные на измерении тока восстановления кислорода на индикаторном электроде, покрытом снаружи полимерной пленкой. Обычно в качестве материала пленки применяются полиэтилен [2—4], фторопласт [5, 6] и некоторые другие материалы [7—9]. Пленочные электроды позволяют определять концентрацию кислорода в сильно загрязненных средах, поскольку пленка пропускает неполярные молекулы газа, но препятствует проникновению к катоду полярных молекул или ионов, которые могли бы восстанавливаться на индикаторном электроде при том же потенциале, что и кислород. Второй важной ролью полимерной пленки является существенное уменьшение диффузионного потока кислорода к катоду, что дает возможность катоду работать в области диффузионной кинетики в широкой области концентраций кислорода [2]. Наконец, пленка позволяет держать электроды в электролите постоянного состава

и тем самым исключает влияние электропроводности исследуемой среды.

Поскольку слой электролита между рабочей поверхностью индикаторного электрода и полимерной мембраной имеет обычно малую толщину, а подвижность кислорода в нем сравнительно большая, то скорость диффузионного подвода вещества к индикаторному электроду, а, следовательно, и скорость процесса электровосстановления кислорода в целом определяются скоростью диффузии кислорода через мембрану. В этих условиях величина тока I_d зависит от концентрации кислорода c_K во внешней среде согласно уравнению [2]:

$$I_d = nFA \frac{P_M}{l} c_K, \quad (1)$$

где n — число электронов, участвующих в элементарном акте реакции, F — число Фарадея, A — величина поверхности индикаторного электрода, l — толщина полимерной пленки.

Температурная зависимость диффузионного тока восстановления кислорода связана, главным образом, с пропускными свойствами полимерной мембраны. Проницаемость газа p_M через полимерную мембрану зависит от температуры по следующему уравнению [2, 10]:

$$P_M = P_M^0 \exp \left[-\frac{E}{RT} \right], \quad (2)$$

где E — энергия активации процесса подвода газа через мембрану к индикаторному электроду, P_M^0 — стандартный коэффициент проницаемости, R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура. Если иметь в виду, что другие величины в правой части уравнения (1), кроме P_M и c_K , не зависят от температуры, можно на основании (1) и (2) написать

$$\lg K = \text{const} - \frac{E}{2,3RT}, \quad (3)$$

где $K = I_d/c_K$.

В настоящей работе для выяснения роли толщины и материала полимерной пленки на работу гальванического анализатора кислорода [11] проведены измерения температурной зависимости выходного сигнала датчика и времени реагирования датчика при скачкообразном изменении концентрации кислорода, растворенного в воде. В качестве полимерной пленки использовались полиэтилен и фторопласт разной толщины.

Экспериментальные результаты измерений температурной зависимости выходного тока датчика изображены на рисунке 1.

Как видно из рисунка, зависимости $\lg K$ от $1/T$ являются в интервале температур от 0°C до 25°C прямолинейными. При более высоких температурах наблюдается некоторое отклонение $\lg K$, $1/T$ -кривых от прямолинейной зависимости. Наклон прямых на рисунке 1 практически не зависит от толщины пленки, но уменьшается при переходе от полиэтиленовой пленки к фторопластовой. Величины энергии активации процесса переноса кислорода

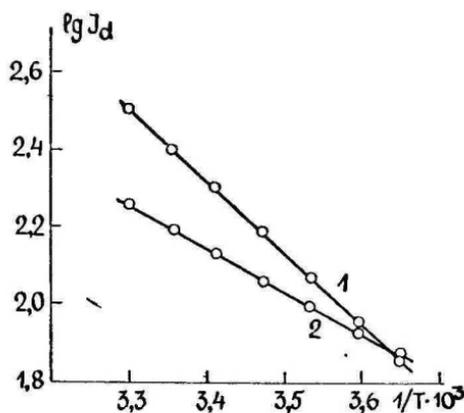
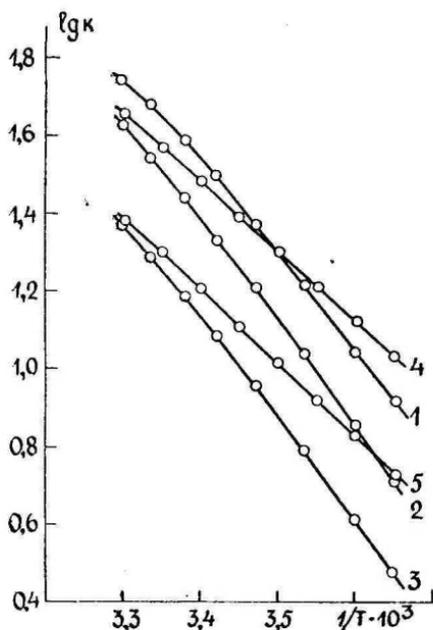


Рис. 1. Температурные характеристики датчиков кислорода с различными полимерными пленками: 1 — 20 мкм полиэтилен, 2 — 60 мкм полиэтилен, 3 — 80 мкм полиэтилен, 4 — 20 мкм фторопласт, 5 — 60 мкм фторопласт.

Рис. 2. Зависимость логарифма выходного тока от обратной температуры для датчиков кислорода с различными полимерными пленками: 1 — полиэтилен, 2 — фторопласт.

из внешней среды через пленку к катоду, рассчитанные по наклону $\lg K$, $1/T$ -прямых, составляют $12,5 \pm 0,5$ ккал/моль для датчиков с полиэтиленовой пленкой и $9,0 \pm 0,5$ ккал/моль с фторопластовой пленкой. Различие величин энергии активации обусловлено, по-видимому, различной проницаемостью полиэтилена и фторопласта по отношению к кислороду. Выведенное в настоящей работе значение E для датчиков с полиэтиленовой пленкой несколько меньше полученной в [2], что может быть связано с различной пропускаемостью примененных пленок.

Рассчитанные на основе уравнения (3) величины энергии активации процесса подвода кислорода через полимерные мембраны к электроду значительно больше полученных в [12] при измерениях концентрации кислорода в воздухе, насыщенном водяным паром. Такое различие в величинах энергии активации может быть обусловлено разной набухаемостью пленок при измерениях в газовой и водной средах. Однако в таком случае остается необъясненным факт, что при одной и той же температуре величины выходного тока одинаковых датчиков в воздухе и насыщенной воздухом воде практически равны.

В литературе неоднократно указывалось на то, что выходной ток электрохимических датчиков кислорода как в газовой фазе, так и в водной среде линейно зависит от парциального давления кислорода в газовой фазе, являющегося в равновесии с водной средой [13—15]. Таким образом, при измерениях концентрации кислорода в водной среде зависимость $\lg K$ от $1/T$ характеризует не только температурную зависимость скорости проникновения кислорода через мембрану, но и зависимость растворимости кислорода в воде от температуры. Поэтому при расчете величины истинной энергии активации процесса проникновения кислорода через мембрану в водной среде необходимо исходить из зависимости $\lg I_d$, $1/T$, а не $\lg K$, $1/T$.

На рисунке 2 приведена зависимость логарифма выходного тока I_d от обратной температуры для разных датчиков. В этих координатах, аналогично результатам измерений в газовой фазе [12], для фторопластовой пленки во всем исследованном интервале температур получается прямолинейная зависимость, а в случае полиэтиленовой пленки $\lg I_d$, $1/T$ -кривые отклоняются от линейной зависимости в меньшей степени, чем $\lg K$, $1/T$ -кривые.

Рассчитанные на основе $\lg I_d$, $1/T$ -кривых величины энергии активации процесса проникновения кислорода через полимерные пленки, соприкасающиеся с водой, составляют $5,5 \pm 0,5$ ккал/моль для фторопластовой пленки и $9,0 \pm 0,5$ ккал/моль для полиэтиленовой пленки. Эти значения близки к значениям E для газовой среды [12].

Одной из наиболее важных характеристик электрохимического анализатора кислорода является время установления устойчивого значения выходного сигнала датчика при резком изменении концентрации кислорода в исследуемой среде. Медленное установление сигнала датчика обусловлено, с одной стороны, электрохимическим компонентом инерционности, т. е. побочными электрохимическими процессами [16], которые замедляют установление стационарного режима работы катода, и, с другой — медленным установлением стационарного режима диффузии кислорода через мембрану. Последний компонент инерционности существенно зависит от толщины и материала применяемой полимерной пленки.

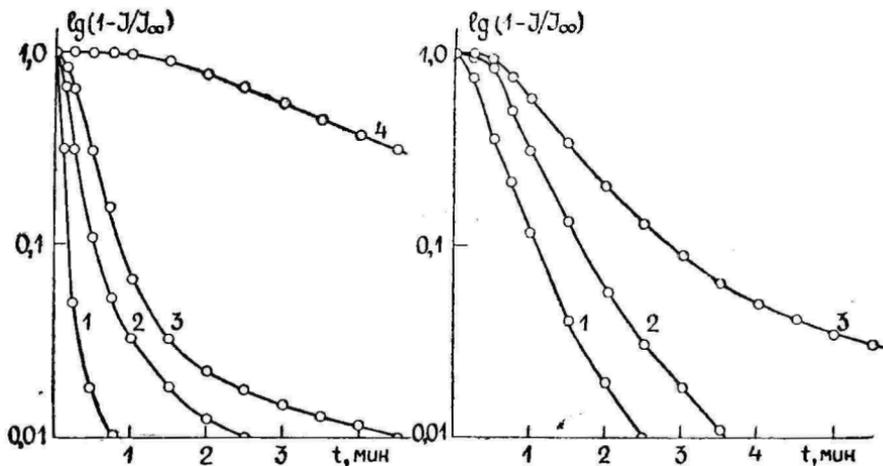


Рис. 3. Кривые установления выходного сигнала датчика кислорода с различной толщиной полиэтиленовой пленки при скачкообразном изменении концентрации кислорода: 1 — 20 мкм, 2 — 60 мкм, 3 — 80 мкм, 4 — 230 мкм.

Рис. 4. Кривые установления выходного сигнала датчика кислорода с различной толщиной фторопластовой пленки при скачкообразном изменении концентрации кислорода: 1 — 20 мкм, 2 — 40 мкм, 3 — 60 мкм.

Результаты исследования скорости реагирования датчиков на резкое изменение концентрации кислорода представлены на рис. 3 и 4. Теоретически показано [17], что $\lg(1-I/I_\infty)$, t — кривые (где I — выходной ток в данный момент времени t и I_∞ — окончательный выходной ток) должны иметь после первоначальной задержки прямолинейную форму. Отклонение от прямолинейной зависимости связано, преимущественно, с электрохимическим компонентом инерционности [16, 18]. Сравнение кривых инерционности для датчиков кислорода с полимерными пленками разной толщины показывает, что с увеличением толщины пленки время реагирования значительно увеличивается (рис. 3), а при одинаковой толщине пленки инерционность в случае фторопласта выше, чем в случае полиэтилена (рис. 4). Так, время, требуемое для 90%-ного изменения тока при 20°С и толщине пленки 60 мкм, составляет для датчика с полиэтиленовой пленкой 32 сек, а для датчика с фторопластовой пленкой — 120 сек. Соответствующие значения времени в случае пленок толщиной 20 мкм равны 15 и 65 сек. Необходимо отметить, что в одинаковых остальных условиях стационарный диффузионный ток датчиков с фторопластовой и полиэтиленовой пленками мало различается. По литературным данным проницаемость фторопласта по отношению к кислороду несколько больше, чем полиэтилена [13, 19]. Противоречие между

большей проницаемостью и большей инерционностью в случае фторопластовой пленки можно, по-видимому, объяснить тем, что в фторопласте растворимость кислорода выше, а коэффициент диффузии несколько ниже [13, 19], что и обуславливает большую инерционность при резком изменении концентрации кислорода в исследуемой среде.

Инерционность датчика значительно уменьшается при повышении температуры исследуемой среды, ибо повышается и скорость диффузии кислорода через пленку.

Поскольку увеличение толщины пленки вызывает повышение сопротивления пленки на диффузионный перенос молекул кислорода к электроду и тем самым увеличивает также инерционность датчика, то представляется целесообразным применение электрохимических анализаторов кислорода со сравнительно тонкими пленками. Однако при измерениях концентрации кислорода в водной среде использование очень тонких пленок осложнено возникновением градиента концентрации кислорода в исследуемой среде. С уменьшением толщины полимерной пленки, т. е. с увеличением скорости процесса, требуется сильное перемешивание исследуемой среды для устранения градиента концентрации в последней, что в природных условиях весьма трудно осуществить.

Таким образом, по результатам наших измерений и по вышеизложенным соображениям, наиболее подходящей для использования в электрохимических анализаторах кислорода является полиэтиленовая пленка.

ЛИТЕРАТУРА

1. Clark L. C., Weld R. C., Taylor Z., *Appl. J. Physiol*, **6**, 186 (1953).
2. Mancy K. H., Okun D. A., Reilly C. N., *J. Electroanal. Chem.*, **4**, 65 (1962).
3. Petit G. Le, *Chem. Tehn.*, **14**, 471 (1962).
4. Марвет Р., Раудсепп И., Тенно Т., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 235, 94 (1969).
5. Кутюрин В. М., *Ж. аналит. химии*, **18**, 765 (1963).
6. Stekelenburg G. J., *J. Electroanal. Chem.*, **28**, 222 (1970).
7. Carritt D. E., Kanwischer J. W., *J. Anal. Chem.*, **31**, 5 (1959).
8. Willey C. R., Tanner C. B., *Proc. Soil. Sci. Soc. America*, **27**, 511 (1963).
9. Poor J., *Acta Fac. rerum natur. Univ. Comenianaе. Chim.*, **13**, 65 (1968).
10. Иолланов Ю. М., *Физические и механические свойства полиэтилена и полипропилена*. «Знание», М., 1966, с. 219.
11. Марвет Р. В., Раудсепп И. Я., Тенно Т. Т., Авт. св. СССР, 3/06 № 296022, заявл. 11/10. 68, опубл. 09/04, 71.
12. Тенно Т., Тамм Л., Бергманн К., Паст В., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 378, 102 (1975).
13. Aiba S., Hashi M. O., Huang S. Y., *Ind. Eng. Chem. Fundls*, **7**, 497 (1968).
14. Кейс Х., Паст В., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 332, 103 (1974).
15. Bulava J., Dolbniak-Leonowicz E., Mikowski Z., *Chem. Anal.*, **16**, 813 (1971).

16. Марвет Р. В., Пахель Х. А., Ваус Х. А., Материалы I Всесоюзного симпозиума по современным проблемам самоочищения и регулирования качества воды. Таллин, 1972, с. 58.
17. Benedik A. A., Heideger W. J., *Water. Res.*, **4**, 627 (1970).
18. Камдрон И., Паст В., РAUDСЕПП И., Тенно Т., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 378, 115 (1975).
19. Aiba S., Huang S. Y., *Chem. Eng. Sci.*, **24**, 1149 (1969).
20. Fatt J., *J. Physiol.*, **19**, 550 (1964).

Поступила: 26/III 1975 г.

POLÜMEERMEMBRAANI MATERJALI JA PAKSUSE MÕJU HAPNIKUANALÜSAATORI KARAKTERISTIKUTELE VEES

T. Tenno, K. Bergmann, L. Tamm, J. Raudsepp, V. Past

Resümee

Uuriti elektrokeemilise hapnikuanalüsaatori väljundvoolu sõltuvust polümeermembraani materjalist ja paksusest vees. Väljundvoolu temperatuurisõltuvuse alusel arvutati hapniku läbimise aktiveerimisenergia erineva paksusega membraanidest. Määrati erinevate hapnikuandurite reageerimise kiirus järsule hapniku kontsentratsiooni muutusele uuritavas keskkonnas. Sama kilepaksuse ja temperatuuri korral on fluoroplastist kilega andurite inertsmärgatavalt suurem kui polüetüleenkilega anduritel.

INFLUENCE OF MATERIAL AND THICKNESS OF MEMBRANE ON THE CHARACTERISTICS OF GALVANIC OXYGEN SENSORS IN WATER

T. Tenno, K. Bergmann, L. Tamm, J. Raudsepp, V. Past

Summary

The dependence of the current of galvanic oxygen sensors on material and thickness of the semiconductive membrane has been investigated in water phase. The activation energy of permeation of oxygen through the membranes of different thickness have been calculated on the basis of the temperature dependence of the output current. The response time of different oxygen sensors on the step change of oxygen concentration in the studied media has been determined. The response time of the sensors with teflon membrane is significantly greater than that of the sensors with polyethylene membrane of the same thickness at the same temperature.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ МАТЕРИАЛА КАТОДА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ДАТЧИКОВ КИСЛОРОДА

И. Камдрон, В. Паст, И. Раудсепп, Т. Тенно

Кафедра неорганической химии

По поляризационным кривым электродов измерительного элемента изучена работа гальванического анализатора кислорода. Показано, что в качестве индикаторного электрода применимы золото, серебро, медь, никель и сплав. При потенциале вспомогательного кадмиевого электрода на вышеуказанных катодах происходит восстановление кислорода в режиме предельного диффузионного тока. Найдено, что положительными свойствами датчиков с индикаторными электродами из никеля и нихрома являются стабильность работы и малая инерционность реагирования элемента на изменение концентрации кислорода при повышенных значениях сопротивления внешней цепи.

При электрохимическом определении концентрации растворенного кислорода применяются гальванические и амперометрические анализаторы кислорода. Для этой цели различными авторами использованы разные гальванические цепи (электроды и электролиты) [1—11]. При выборе электродной системы и режима работы не всегда учитывались физико-химические характеристики различных электродных систем, используемых в гальванических анализаторах кислорода.

Целью настоящей работы является изучение работы гальванических датчиков концентрации кислорода, при конструировании которых использованы различные металлы и сплавы в качестве катода и различные электролиты. Для выяснения режима работы электродов и измерительного элемента в целом измерены поляризационные кривые исследуемых электродов непосредственно в измерительном элементе. Для этого с помощью внешнего источника питания задавался потенциал индикаторного электрода и измерялся соответствующий ток (скорость реакции) на этом электроде. Потенциалы измерены по отношению к каломельному

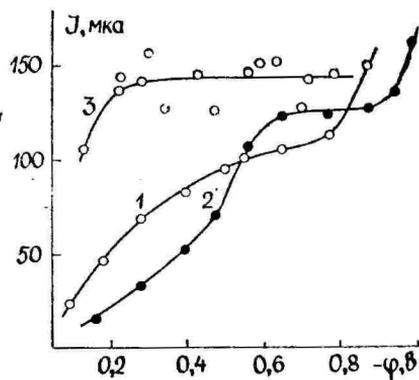
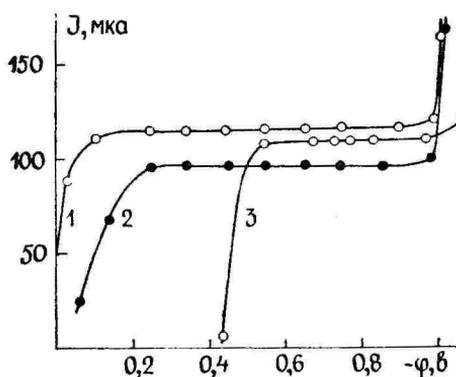


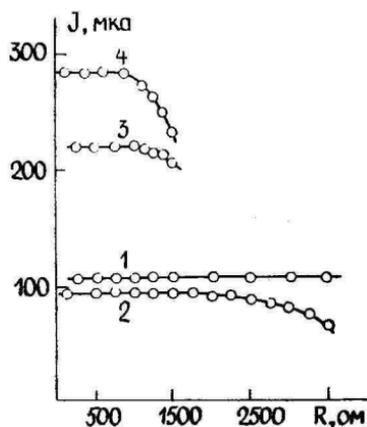
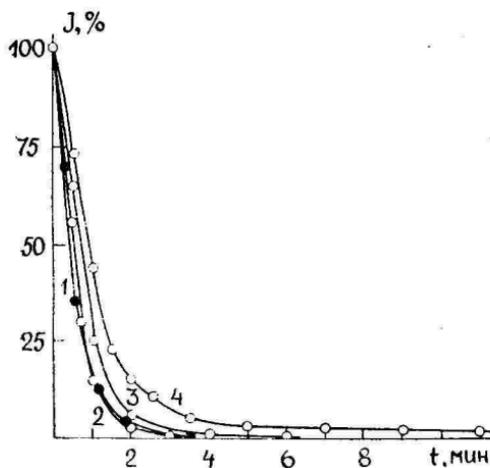
Рис. 1. Поляризационные кривые катода измерительного элемента (анод — Cd в 27% КОН, пленка из полиэтилена 80 $\mu\text{м}$): 1 — Au, 2 — Ag, 3 — Cu.

Рис. 2. Поляризационные кривые катода измерительного элемента (анод — Cd в 27% КОН, пленка из полиэтилена 80 $\mu\text{м}$): 1 — Ni, 2 — никром, 3 — Fe.

электроду. Перед каждым циклом измерений датчик проверялся на отсутствие нулевой ошибки (т. е. на отсутствие остаточного тока датчика кислорода).

Поляризационные кривые для катодов из серебра, золота, меди, никеля, железа и сплавов никрома, представленные на рисунках 1 и 2, имеют горизонтальные участки предельного диффузионного тока кислорода. Интервал потенциалов, в котором реализуется предельно диффузионный режим процесса электровосстановления кислорода (при постоянном предельном токе I_d), равняется для золота 0,15—0,9 в, для серебра 0,3—0,9 в и является значительно более узким для других индикаторных электродов (Cu, Fe, Ni, никром). При всех названных катодах потенциал вспомогательного кадмиевого электрода Cd/Cd(OH)₂ (−0,81 в) в растворе КОН (27%) соответствует горизонтальному участку предельного диффузионного тока I_d , величина которого в этой области линейно зависит от концентрации кислорода во внешней среде. Необходимо отметить, что на перечисленных металлах при потенциале вспомогательного кадмиевого электрода катодного выделения водорода не происходит.

Данные поляризационных измерений свидетельствуют о принципиальной возможности использовать все вышеуказанные катоды в паре с кадмиевым анодом в 27%-ном растворе КОН для создания электрохимических анализаторов кислорода. Для выяснения применимости вышеуказанных материалов катода в анализаторах кислорода, с точки зрения улучшения динамических характеристик анализатора, сняты кривые инерционности изме-



Р и с. 3. Инерционная характеристика датчиков кислорода $\text{Ag}-\text{Cd}$ (1,4) и нихром — Cd (2,3) при сопротивлениях внешней цепи 100Ω (1,2) и 600Ω (3,4) при температуре 20°C .

Р и с. 4. Нагрузочные характеристики датчиков с катодами: 1 — Ag , 2, 3, 4 — нихром с различной площадью электрода.

рительных элементов (параллельно с поляризационными измерениями). Сравнение кривых инерционности показывает, что скорость реагирования элементов с различными материалами катода на резкое изменение концентрации кислорода во внешней среде мало отличается при относительно невысоких сопротивлениях во внешней цепи измерительного элемента. Исключением является измерительный элемент с катодом из железа, который даже при низких сопротивлениях внешней цепи имеет большую инерционность. С повышением сопротивления внешней цепи (200Ω и больше) быстродействие элементов с катодами из никеля и нихрома ухудшается незначительно, а с катодами из серебра, золота и меди — довольно заметно (рис. 3). Различие в скоростях реагирования датчиков при повышенных сопротивлениях внешней цепи может быть обусловлено нестабильностью потенциала индикаторного электрода при резком изменении тока, соответствующем резкому изменению концентрации кислорода во внешней среде. Нестабильность потенциала индикаторного электрода, в свою очередь, вызывает увеличение времени, требуемого для восстановления стационарного режима работы чувствительного элемента анализатора. Указанная нестабильность потенциала индикаторного электрода сводится к повышению поляризуемости катода и изменению состояния его поверхности. Время, требуемое для уничтожения поляризации и восстановления стационарного состояния поверхности, больше при большом электрическом со-

ротивлении внешней цепи элемента; это время значительно зависит от электрохимических свойств металла катода.

Повышение омического сопротивления внешней цепи ограничено шириной площади предельного диффузионного тока, т. е. произведение тока I_d на внешнее сопротивление R_n не должно превышать разницу потенциалов вспомогательного электрода и потенциала, соответствующего началу области предельного диффузионного тока. Нарушение этого условия вызывает выход датчика из режима предельного диффузионного тока и нарушение линейной зависимости между концентрацией кислорода и током измерительного элемента.

В исследованном диапазоне значений параметров (температура, концентрация кислорода и величина поверхности индикаторного электрода) максимально допустимое значение произведения $I_d \cdot R_n$ составляло для никрома 220 мв, для серебра оно было больше, но из-за инерционных явлений установление его точного значения было затруднено. Большие значения $I_d \cdot R_n$ позволяют применять во внешней цепи нагрузки с большими внутренними сопротивлениями и расширяют возможности практического использования рассматриваемых датчиков кислорода. Но существенное дополнительное ограничение на величину $I_d \cdot R_n$ налагается динамическими характеристиками, из-за чего в ряде случаев приходится уменьшать величину R_n для обеспечения достаточного быстродействия анализатора кислорода.

Полученные нагрузочные характеристики датчиков с катодами из никрома (рис. 4) хорошо согласуются с результатами поляризационных измерений (рис. 1): произведение тока I_d на то значение сопротивления R_n , с которого начинается уменьшение выходного тока датчика, совпадает с шириной площадки предельного диффузионного тока.

Поляризационные измерения и снятие кривых инерционности показали, что применение железа в качестве материала для катода не дает положительных результатов.

Важным фактором с точки зрения работы анализатора является также выбор раствора электролита, которым наполнен измерительный элемент. От состава раствора зависят сроки службы датчика, его инерционность и т. д. В качестве электролита, кроме КОН, в настоящей работе использованы K_2CO_3 различной концентрации, а также смесь электролитов $Na_2CO_3 + KHCO_3$.

При разбавлении 27%-ного раствора КОН ($pH=14,7$) до концентрации 2,7% ($pH=12,2$) площадка предельного диффузионного тока для датчика $Ag-Cd$ практически не изменяется (рис. 5). Разбавление КОН практически не влияет и на скорость реагирования датчика при резком изменении концентрации кислорода. Площадь предельного диффузионного тока несколько сокращается при замене КОН на смесь электролитов $Na_2CO_3 + KHCO_3$ (рис. 5), однако свойство инерционности при этом

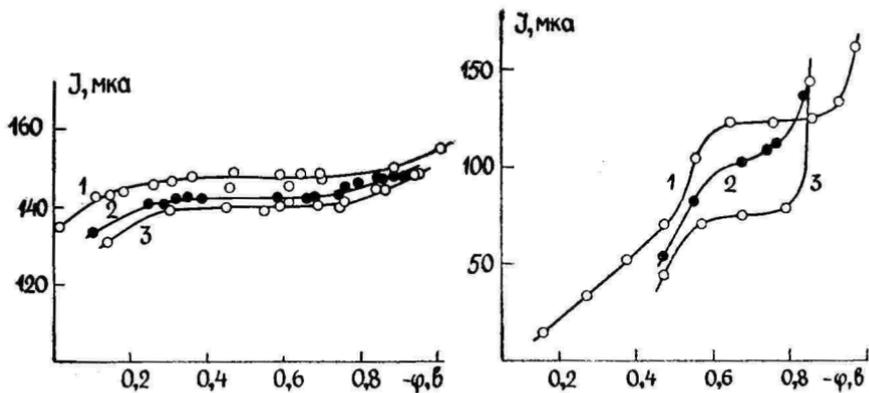


Рис. 5. Поляризационные кривые катода измерительного элемента (Ag—Cd), содержащего в качестве электролита: 1 — 2,7% KOH, 2 — 27% KOH, 3 — $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{KHCO}_3$ (1:4,4).

Рис. 6. Поляризационные кривые катода измерительного элемента никром — Cd, содержащего в качестве электролита: 1 — 27% KOH, 2 — 50% K_2CO_3 , 3 — 25% K_2CO_3 .

суущественно не изменяется. Такой площадки по нашим измерениям практически не наблюдалось, если в гальваническом элементе Ag—Cd раствором служил 50%-ный K_2CO_3 , что затрудняет использование такого элемента в качестве датчика кислорода.

Применение K_2CO_3 в качестве электролита в случае индикаторного электрода из никрома также не оправдано, поскольку время реагирования такого датчика на изменение концентрации кислорода значительно больше, несмотря на возникновение хорошо выраженной площадки на поляризационных кривых (рис. 6).

Для индикаторного электрода наиболее подходящими материалами служат в данном растворе золото, серебро, никром и никель. В отличие от золота и серебра, для никеля и никрома характерна более короткая площадка предельного диффузионного тока. Положительными свойствами датчиков с индикаторными электродами из никрома и никеля являются стабильность работы и большая быстрота реагирования элемента на изменение концентрации кислорода при повышенных значениях сопротивления внешней цепи. Использование никрома и никеля в качестве материала для катода позволяет работать без усилителя и использовать в качестве регистрирующего прибора, вместо относительно громоздких лабораторных микроамперметров, малогабаритные микроамперметры с более высоким внутренним сопротивлением. Все это позволяет создать простые, дешевые и легкие приборы, удобные для определения концентрации кислорода в полевых условиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Tödt F., Electrochemische Sauerstoffmessungen. Walter de Gruiter & Co, Berlin, 1958.
2. Мансу К. Н., Окун Д. А., Рейллей С. Н., J. Electroanalyt. Chem., 4, 65 (1952).
3. Clark L. C., Weld R. C., Tayler Z., J. Appl. Physiol., 6 189 (1953).
4. Соловьев Л. Г., Океанология, 4, 149 (1964).
5. Конник Э. И., Мордухович И. Л., Электрохимия, 5, 1303 (1969).
6. Марвет Р., РAUDСЕП И., Тенно Т., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 235, 100 (1969).
7. Carritt D. E., Kanwischer J. W., Anal. Chem., 31, 5 (1959).
8. Günter Le Petit, Chem. Techn., 14, 471 (1962).
9. Briggs R., Winey M., J. Sci. Instr., 41, 78 (1964).
10. Mackerith F. J. H., J. Sci. Instr., 41, 38 (1964).
11. Benedek A. A., Heideger W. J., Water Research, 4, 627 (1970).

Поступила: 31/III 1975 г.

UURIMUS KATOODI MATERJALI MÕJUST GALVAANILISE HAPNIKUANDURI KARAKTERISTIKALE

I. Kamdron, V. Past, J. Raudsepp, T. Tenno

Resümee

Käesolevas töös uuriti hapnikumõõturi tööd mõõteelementide polarisatsioonikõverate abil. Näidati, et indikaatorelektroodina on kasutatavad Au, Ag, Cu, Ni ning kroomi ja nikli sulam. Kasutades abielektroodina kaadmiumelektroodi toimub ülalnimetatud metallidel hapniku katoodne taandumine piirilisel difusioonivoolul. Leiti, et nikli ja kroomnikli kasutamisel säilib hapnikumõõturi hea reageerimiskiirus ka suuremate välisahela takistuste juures.

DIE UNTERSUCHUNG ÜBER DEN EINFLUSS DES KATHODENMATERIALS AUF DER CHARAKTERISTIK DES SAUERSTOFFANALYSATORS

I. Kamdron, V. Past, J. Raudsepp, T. Tenno

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden die Charakteristiken des Sauerstoffanalysators an Hand der Polarisationskurven untersucht. Es wurde gezeigt, daß im Falle des Au, Ag, Cu, Ni und Chromnickels als Kathoden die Trägheit des Sauerstoffanalysators auch bei größeren Lastwiderständen klein ist.

К ОЦЕНКЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА КАТОДНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ КРИВЫХ ВКЛЮЧЕНИЯ ТОКА

Т. Сильк, Ю. Тамм, В. Паст

Лаборатория электрохимии

Кафедра неорганической химии

Показана возможность определения численных значений констант скорости разряда ионов водорода и электрохимической десорбции водорода, а также равновесной степени заполнения поверхности электрода водородом по кривым включения катодного тока в случае, когда на кривых включения наблюдается максимум перенапряжения. Получены численные значения вышеприведенных кинетических параметров для механически зачищенного никелевого электрода в щелочных растворах. Показано, что несмотря на сделанные упрощающие предположения, полученные величины хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Важной задачей при изучении кинетики электродных процессов является определение численных значений таких параметров, как, например, констант скорости отдельных реакций и степени заполнения поверхности электрода промежуточным продуктом при разных перенапряжениях. Особенный интерес представляет оценка параметров в случае реакции, которая состоит из нескольких стадий. К числу таких реакций относится и процесс катодного выделения водорода.

Существует несколько способов определения кинетических характеристик стадийных электродных процессов [1, 2]. Характерно, что кривые изменения потенциала электрода после включения катодного тока использованы главным образом для определения емкости электрода [3—8] и лишь в некоторых случаях для определения тока обмена лимитирующей стадии i_0 и коэффициента переноса α [3, 4]. Можно показать, что при выполнении определенных условий можно по кривым включения оценить не только константы скорости отдельных стадий, но и степень запол-

нения электрода атомарным водородом θ_0 при потенциале равновесного водородного электрода. Определение θ_0 связано обычно с большими трудностями.

Теоретически показано, что если выделение водорода происходит по механизму разряд — электрохимическая десорбция и между θ_0 и величинами тока обмена стадий выполняются определенные соотношения, то на катодных кривых включения тока (η, t -кривых) появляется максимум перенапряжения, при условии, что плотность включаемого тока превышает некоторую величину [1, 9]. Величина максимума на η, t -кривой $\Delta\eta_M$ зависит от плотности включаемого тока i и при повышении i стремится к некоторому предельному значению, выражаемому уравнением:

$$\Delta\eta_M = \eta_c - \eta_0 = \frac{RT}{\alpha F} \ln \left\{ \frac{1}{2} \left(1 + \frac{i_{0,1}}{i_{0,2}} \right) \left[\theta_0 + (1 - \theta_0) \frac{i_{0,2}}{i_{0,1}} \right] \right\}, \quad (1)$$

где η_c — конечная стационарная величина перенапряжения, η_0 — величина перенапряжения в первые моменты после включения тока.

Из уравнения (1) видно, что максимум на η, t -кривой (т. е. $\eta_0 > \eta_c$) может возникнуть лишь тогда, когда выражение под логарифмом меньше 1. После ряда преобразований получаем:

$$\begin{aligned} 0,5 \left(1 + \frac{i_{0,1}}{i_{0,2}} \right) \left[\theta_0 + (1 - \theta_0) \frac{i_{0,2}}{i_{0,1}} \right] &< 1; \\ (i_{0,1} + i_{0,2}) \frac{[\theta_0 (i_{0,1} - i_{0,2}) + i_{0,2}]}{i_{0,1} \cdot i_{0,2}} &< 2; \\ \theta_0 \frac{(i_{0,1} + i_{0,2}) (i_{0,1} - i_{0,2})}{i_{0,1} \cdot i_{0,2}} + \frac{i_{0,1} \cdot i_{0,2} + i_{0,2}^2}{i_{0,1} \cdot i_{0,2}} &< 2; \\ \theta_0 \frac{(i_{0,1} + i_{0,2}) (i_{0,1} - i_{0,2})}{i_{0,1} \cdot i_{0,2}} + \frac{i_{0,2}}{i_{0,1}} &< 1. \end{aligned}$$

Так как $i_{0,1} > 0$, то знак неравенства не изменяется при умножении на $i_{0,1}$ и

$$\begin{aligned} \frac{\theta_0}{i_{0,2}} (i_{0,1} + i_{0,2}) (i_{0,1} - i_{0,2}) + i_{0,2} &< i_{0,1}; \\ \frac{\theta_0}{i_{0,2}} (i_{0,1} + i_{0,2}) (i_{0,1} - i_{0,2}) &< i_{0,1} - i_{0,2}. \end{aligned} \quad (2)$$

Если

$$i_{0,1} > i_{0,2}, \quad (3)$$

то знак неравенства (2) сохраняется и после деления на $i_{0,1} - i_{0,2}$

$$\frac{\theta_0}{i_{0,2}} (i_{0,1} + i_{0,2}) < 1; \quad \theta_0 \frac{i_{0,1}}{i_{0,2}} + \theta_0 < 1;$$

и

$$\frac{i_{0,1}}{i_{0,2}} < \frac{1 - \theta_0}{\theta_0}. \quad (4)$$

Учитывая условие (3), получаем окончательно

$$1 < \frac{i_{0,1}}{i_{0,2}} < \frac{1 - \theta_0}{\theta_0}. \quad (5)$$

Если

$$i_{0,1} < i_{0,2}, \quad (6)$$

то совершенно аналогично получаем

$$1 > \frac{i_{0,1}}{i_{0,2}} > \frac{1 - \theta_0}{\theta_0}. \quad (7)$$

Условия возникновения максимума (5) и (7) приведены и в [1]. Их можно также видоизменить и получить условия возникновения максимума на η , t -кривых в виде

$$i_{0,1} > i_{0,2}, \text{ если } \theta_0 < 0,5; \quad (5^a)$$

$$i_{0,1} < i_{0,2}, \text{ если } \theta_0 > 0,5. \quad (7^a)$$

Учитываем, что плотности токов обмена реакции выражаются через θ_0 и соответствующие константы скорости

$$i_{0,1} = \kappa_1^0 (1 - \theta_0) = \kappa_2^0 \theta_0; \quad (8)$$

$$i_{0,2} = \kappa_3^0 \theta_0 = \kappa_4^0 (1 - \theta_0). \quad (9)$$

Здесь κ_1^0 и κ_3^0 — константы скорости реакции разряда и электрохимической десорбции в прямом, а κ_2^0 и κ_4^0 — в обратном направлении.

Согласно (5), можем писать, учитывая (8) и (9)

$$\frac{i_{0,1}}{i_{0,2}} = \frac{\kappa_2^0 \theta_0}{\kappa_3^0 \theta_0} = \frac{\kappa_2^0}{\kappa_3^0} > 1; \quad \kappa_2^0 > \kappa_3^0. \quad (10)$$

Аналогично получаем

$$\kappa_1^0 > \kappa_4^0. \quad (11)$$

Из выражений (8) и (5) вытекает

$$\frac{\kappa_2^0}{\kappa_1^0} = \frac{1 - \theta_0}{\theta_0} > 1;$$

следовательно,

$$\kappa_2^0 > \kappa_1^0; \quad (12)$$

а из (8), (9) и (5)

$$1 < \frac{\kappa_1^0 (1 - \theta_0)}{\kappa_3^0 \theta_0} < \frac{1 - \theta_0}{\theta_0},$$

отсюда

$$\kappa_1^0 < \kappa_3^0. \quad (13)$$

Учитывая условия (10—13), получаем окончательное соотношение для констант скорости

$$\kappa_4^0 < \kappa_1^0 < \kappa_3^0 < \kappa_2^0, \text{ если } \theta_0 < 0,5. \quad (14)$$

При допущении, что $\theta_0 > 0,5$, получаем обратный ряд

$$\kappa_4^0 > \kappa_1^0 > \kappa_3^0 > \kappa_2^0, \text{ если } \theta_0 > 0,5. \quad (15)$$

Следует обратить внимание на то, что условие (14) совпадает с соотношением между величинами констант скорости на никелевом электроде в щелочи, полученным при анализе формы поляризационной кривой [10].

Плотность тока $i_{\text{пор}}$, начиная с которой появится максимум на η, t — кривой, также зависит от плотности тока обмена стадий

$$i_{\text{пор}} = (i_{0,1} + i_{0,2}) \left[\sqrt{\frac{i_{0,1}}{i_{0,2}}} - \sqrt{\frac{i_{0,2}}{i_{0,1}}} \right]. \quad (16)$$

Если теперь вычислить по формулам (1) и (16) величины $\Delta\eta_M$ и $i_{\text{пор}}$ для разных θ_0 (в пределах $0,5 > \theta_0 > 0$), $i_{0,1}$ и $i_{0,2}$, то получаем целый ряд кривых, изображенных на рис. 1 и 2.

На никелевом электроде в щелочных растворах обнаружены максимумы перенапряжения на кривых включения тока [11—13]. Экспериментально получено для максимальной величины $\Delta\eta_M$ на механически зачищенных электродах ≈ 30 мв. Из рисунка 1 видно, что это соответствует случаю $\theta_0 \leq 0,005$ и $i_{0,1}/i_{0,2} \approx 20$. Другая возможность для возникновения $\Delta\eta_M$ такой величины появится, если $\theta_0 \geq 0,955$ и $i_{0,1}/i_{0,2} \approx 0,05$. Предположение о том,

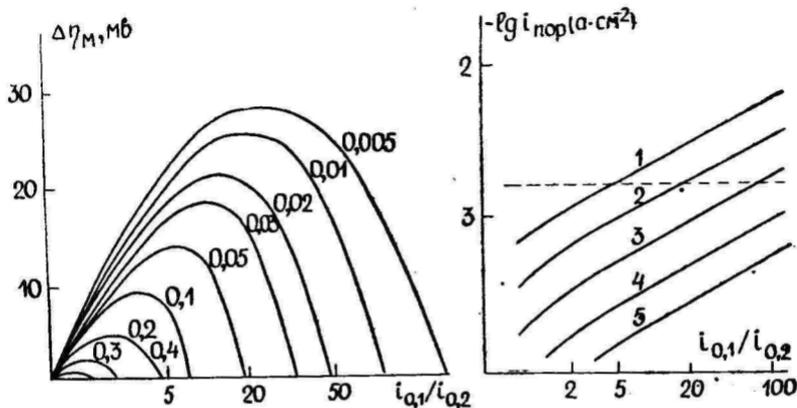


Рис. 1. Зависимость высоты максимума на кривых включения тока от соотношения токов обмена реакции разряда $i_{0,1}$ и электрохимической десорбции $i_{0,2}$. Цифры на кривых соответствуют равновесным степеням заполнения электрода θ_0 .

Рис. 2. Зависимость величины «пороговой» плотности тока от соотношения токов обмена реакции разряда и электрохимической десорбции. Пунктирная линия соответствует экспериментальному значению $i_{пор}$ в случае механически зачищенного никелевого электрода: 1 — $i_{0,1} = 10^{-3}$ а/см²; 2 — $5 \cdot 10^{-4}$ а/см²; 3 — $2 \cdot 10^{-4}$ а/см²; 4 — 10^{-4} а/см²; 5 — $2 \cdot 10^{-5}$ а/см².

что степень заполнения компактного никелевого электрода при потенциале равновесного водородного электрода близка к 1, представляется необоснованным. На электродах из никелевой черни, которые могут оказаться каталитически высокоактивными и работать в качестве носителя водородного электрода, получено для θ_0 значение около 0,05 [13, 14]. Более обоснованным следует считать в нашем случае значение θ_0 , близкое к 0,005, что соответствует условию (14).

Исходя из экспериментальной величины $i_{пор} = 2 \cdot 10^{-3}$ а/см² и принимая $i_{0,1}/i_{0,2} = 20$, можно оценить по графику 2 величину тока обмена реакции разряда: $i_{0,1} = 4 \cdot 10^{-4}$ а/см². Теперь имеем все данные для расчета констант скорости отдельных стадий катодного выделения водорода. Принимая во внимание уравнения (8), (9) и численные значения $\theta_0 = 0,005$, $i_{0,1} = 4 \cdot 10^{-4}$ а/см², $i_{0,1}/i_{0,2} = 20$, получаем: $\kappa_1^0 = 4 \cdot 10^{-4}$ а/см², $\kappa_2^0 = 10^{-1}$ а/см², $\kappa_3^0 = 4 \cdot 10^{-3}$ а/см² и $\kappa_4^0 = 2 \cdot 10^{-5}$ а/см².

Можно убедиться в том, что полученные значения параметров близки к истинным.

Известно [1], что экстраполированная по экспериментальной поляризационной η , $\lg i$ -кривой плотность тока обмена i_0^* и токи

обмена отдельных стадий связаны между собой уравнением

$$i_0^* = \frac{2i_{0,1}i_{0,2}}{i_{0,1} + i_{0,2}}. \quad (17)$$

Подставляя в уравнение (17) рассчитанные нами значения $i_{0,1}$ и $i_{0,2}$, получаем $i_0^* = 3,6 \cdot 10^{-5}$ а/см², что хорошо совпадает со средним значением экспериментальной экстраполированной плотности тока обмена ($4 \cdot 10^{-5}$ а/см²).

Показано, [15, 16] что в случае, когда выделение водорода происходит по механизму разряд — электрохимическая десорбция, стационарная степень заполнения электрода атомарным водородом при высоких перенапряжениях, где можно пренебречь обратными реакциями, выражается уравнением

$$\theta_{ст} = \frac{\kappa_1^0}{\kappa_1^0 + \kappa_3^0}. \quad (18)$$

Стационарную степень заполнения электрода водородом можно выразить и через сумму

$$\theta_{ст} = \theta_0 + \theta_k. \quad (19)$$

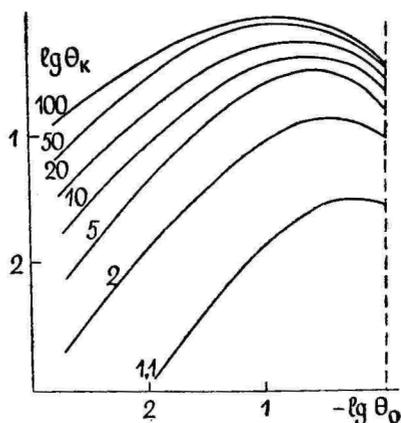
Последняя величина θ_k соответствует заполнению поверхности электрохимически активным водородом, т. е. водородом, способным ионизоваться при снижении перенапряжения.

Из (18) и (19) с учетом (8), (9) получим

$$\theta_k = \frac{\theta_0}{\theta_0 \left(1 + \frac{i_{0,2}}{i_{0,1}} \right) + \frac{i_{0,2}}{i_{0,1}}} - \theta_0. \quad (20)$$

По уравнению (20) можно вычислить степень заполнения электрода электрохимически активным водородом, подлежащим экспериментальному определению, в зависимости от θ_0 и соотношения токов обмена (рис. 3). Опубликованные в литературе данные о величине θ_k на механически зачищенных никелевых электродах [17, 18] соответствуют θ_0 в пределах 0,003—0,005 и $i_{0,1}/i_{0,2} = 20 \div 40$. Такое совпадение опубликованных численных значений и значений, полученных на основе кривых включения тока, можно считать хорошим, что подтверждает правильность нашего расчета.

Следует обратить внимание на то обстоятельство, что при определении констант скорости и θ_0 не учтены ток перезарядки двойного слоя и нестационарность кривой включения. Кроме того, все исходные уравнения получены при допущении, что



Р и с. 3. Зависимость степени заполнения поверхности электрода электрохимически активным водородом θ_k от равновесной степени заполнения θ_0 . Цифры на кривых соответствуют соотношению токов обмена реакции разряда и электрохимической десорбции.

$\alpha_1 = \alpha_2 = 0,5$, и соблюдении условия изотермы Лэнгмюра. Поэтому надо относиться с некоторой осторожностью к полученным численным значениям констант скорости, но условие $\kappa_4^0 < \kappa_1^0 < \kappa_3^0 < \kappa_2^0$ сохраняет, по всей вероятности, силу и при более сложных схемах расчета.

ЛИТЕРАТУРА

1. Феттер К., Электрохимическая кинетика, изд. «Химия», М., 1967, 856 с.
2. Бьюик А., Терск Х., Современные проблемы электрохимии. «Мир», М., 1971, с. 273.
3. Karasyk L., Law R. W., Linford H. B., J. Electrochem. Soc., 111, 2 (1964).
4. Mattsen J. M., J. Electrochem. Soc., 110, 222 (1963).
5. Law R. W., Linford H. B., J. Electrochem. Soc., 114, 810 (1967).
6. Mitya A., Nagase M., Toda G., J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ., 16, 245 (1968).
7. Кравцов В. И., Ж. физ. химии, 31, 2627 (1957).
8. Kravtsov V. I., Simakov B. V., Electrochim. Acta, 9, 1211 (1964).
9. Plonski I. H., J. Electrochem. Soc., 116, 944 (1969).
10. Тамм Ю., Паст В., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 235, 20 (1965).
11. Тамм Ю. К., Сильк Т. Г., Тохвер Л. В., Паст В. Э., Двойной слой и адсорбция на твердых электродах, II. Материалы симпозиума. Тарту, 1970, с. 349.
12. Сильк Т., Тохвер Л., Тамм Ю., Паст В., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 265, 3 (1970).
13. Riisøen O., Acta Chem. Scand., 17, 657 (1963).
14. Riisøen O., Acta Chem. Scand., 18, 1961 (1964).
15. Фрумкин А. Н., Ж. физ. химии, 10, 568 (1937).
16. Фрумкин А. Н., Ж. физ. химии, 31, 1875 (1956).
17. Лоодмаа В. Р., Хага М. Э., Паст В. Э., Изв. вузов, Химия и хим. технол., 9, 784 (1964).
18. Тохвер Л., Тамм Ю., Паст В., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 302, 3 (1912).

Поступила: 20/1 1975 г.

VESINIKU KATOODESE ERALDUMISE PROTSESSI KINEETILISTE PARAMEETRITE HINDAMISEST SISSELÜLITUSKÕVERATE ALUSEL

T. Silk, J. Tamm, V. Past

R e s ü m e e

Töös on käsitletud galvanostaatiliste sisselülituskõverate analüüsi juhul, kui reaktsioon toimub vastavalt mehhanismile neutralisatsioon — elektrokeemiline desorptsioon. On näidatud, et teatud tingimustel võib eksperimentaalsete andmete alusel hinnata nii vesiniku eraldumise reaktsiooni üksikute staadiumide kiiruskonstante kui ka elektroodi kattekraadi ülepingel null. Töös on hinnatud vesiniku eraldumise reaktsiooni kineetilisi parameetreid nikkelelektroodidel leeliselistes lahustes.

ESTIMATION OF KINETIC PARAMETERS OF HYDROGEN EVOLUTION REACTION FROM GALVANOSTATIC TRANSIENT CURVES

T. Silk, J. Tamm, V. Past

S u m m a r y

The galvanostatic transient curves when the reaction occurs according to the mechanism of neutralization — electrochemical desorption were discussed. It is shown that in certain conditions both rate constants of individual steps of hydrogen evolution reaction (HER) and the electrode coverage at zero overvoltage can be estimated from experimental data. Kinetic parameters of HER on nickel electrode in alkaline solutions are evaluated.

ОГЛАВЛЕНИЕ — SISUKORD

Л. Тамм, Ю. Тамм, В. Паст. Изучение закономерностей катодного выделения водорода на никеле в щелочных растворах	3
L. Tamm, J. Tamm, V. Past. Vesiniku katoodse eraldumise seaduspärasuste uurimine niklil leeliselistes lahustes. <i>Resümees</i>	9
L. Tamm, J. Tamm, V. Past. Investigation of the Regularities of Cathodic Hydrogen Evolution on Nickel in Alkaline Solutions. <i>Summary</i>	10
Ю. Тамм, Л. Тамм, А. Пикат. Исследование перенапряжения катодного выделения водорода на никеле в сернокислых растворах	11
J. Tamm, L. Tamm, A. Pikat. Vesiniku katoodse eraldumise ülepinge uurimine niklil väävelhappelistes lahustes. <i>Resümees</i>	15
J. Tamm, L. Tamm, A. Pikat. Study of the Cathodic Hydrogen Evolution Overpotential on Nickel in Sulphuric Acid Solutions. <i>Summary</i>	16
Л. Тамм, Ю. Тамм, В. Паст. Исследование влияния галогенидных ионов на кинетику катодного выделения водорода на никеле	17
L. Tamm, J. Tamm, V. Past. Halgeniidioonide mõju uurimine vesiniku katoodse eraldumise kineetikale niklil. <i>Resümees</i>	22
L. Tamm, J. Tamm, V. Past. Study of the Influence of Halide Ions on the Kinetics of Cathodic Hydrogen Evolution on Nickel. <i>Summary</i>	23
Ю. Кукк, Ы. Круузе, В. Паст. Катодная поляризация кадмия. I. Перенапряжение водорода на кадмии в щелочной среде	24
J. Kuk, O. Kruuse, V. Past. Kaadmiumi katoodne polarisatsioon. I. Vesiniku ülepinge kaadmiumil leeliselises keskkonnas. <i>Resümees</i> .	34
Y. Kuk, Y. Kruuse, V. Past. Cathodic Polarization of Cadmium. I. Hydrogen Overvoltage on Cadmium in Alkaline Medium. <i>Summary</i> .	35
М. Вяэртнү, Э. Петъярв, У. Пальм. Адсорбция анионов иодида на висмуте из этанольной среды	36
M. Väärtnõu, E. Petjärv, U. Palm. Jodiid-ioonide adsorptsioon vismutil etanooli keskkonnast. <i>Resümees</i>	42
M. Väärtnõu, E. Petyärv, U. Palm. Adsorption of Iodide Ions on Bismuth from Ethanol. <i>Summary</i>	43
Э. Петъярв, Р. Яанисоо, У. Пальм. Изучение специфической адсорбции анионов на висмуте из растворов в ацетонитриле	44
E. Petjärv, R. Jaaniso, U. Palm. Anioonide spetsiifilise adsorptsiooni uurimine vismutil atsetonitriili keskkonnas. <i>Resümees</i>	52
E. Petyärv, R. Jaaniso, U. Palm. Study of Specific Adsorption of Anions on Bismuth in Acetonitrile Medium. <i>Summary</i>	52

М. Сальве, С. Инно, У. Пальм. Адсорбция ионов I ⁻ из растворов смешанного электролита с постоянной ионной силой на висмуте . . .	53
M. Salve, S. Inno, U. Palm, I ⁻ -ioonide adsorptsioon vismutil konstantse ioonse jõuga lahustest. <i>Resümee.</i> . . .	59
M. Salve, S. Inno, U. Palm. Adsorption of I ⁻ Anions on Bismuth from Constant Ionic Strength Solutions. <i>Summary.</i> . . .	60
А. Алумаа, У. Пальм. Адсорбция камфоры на висмутовом электроде .	61
A. Alumaa, U. Palm, Kamfri adsorptsioonist vismutelektroodil. <i>Resümee.</i> . . .	67
A. Alumaa, U. Palm. Adsorption of Camphor on Bismuth Electrode. <i>Summary.</i> . . .	67
А. Алумаа, У. Пальм. Изучение кинетики адсорбции органических соединений на висмуте	68
A. Alumaa, U. Palm. Orgaaniliste ühendite adsorptsiooni kineetika uurimine vismutil. <i>Resümee.</i> . . .	75
A. Alumaa, U. Palm. Kinetics of Adsorption of Organic Compounds on Bismuth. <i>Summary.</i> . . .	75
А. Түйр, Э. Хелстейн, В. Лоодмаа. Изучение электрохимического поведения катоднополяризованного алюминиевого электрода в растворе NaCl . . .	76
A. Tüür, E. Helstein, V. Loodmaa. Katoodselt polariseeritud alumiiniumelektroodi elektrokeemilise käitumise uurimine NaCl lahuses. <i>Resümee.</i> . . .	82
A. Tüür, E. Helstein, V. Loodmaa. Investigation of Electrochemical Behaviour of Aluminium Cathode in NaCl Solution. <i>Summary.</i> . . .	82
Х. Кейс. Влияние природы катиона на скорость реакции электровосстановления S ₂ O ₈ ²⁻ на висмуте . . .	83
H. Keis. Katiooni raadiuse mõju uurimine persulfaataniooni elektrokeemilise taandumisreaktsiooni kiirusele vismutelektroodil. <i>Resümee.</i> . . .	91
H. Keis. Influence of Cation Ion-size on Electrochemical Reduction of Peroxydisulphate-anion on Bismuth. <i>Summary.</i> . . .	91
Т. Сильк, Х. Кейс, В. Паст. К определению содержания CO ₂ в газовых смесях потенциометрическим способом . . .	92
T. Silk, H. Keis, V. Past. Süsihappegaasi kontsentratsiooni potentiomeetrilisest määramisest gaasides. <i>Resümee.</i> . . .	96
T. Silk, H. Keis, V. Past. Potentiometric Determination of CO ₂ Concentration in Gases. <i>Summary.</i> . . .	96
Х. Кейс, М. Айнс, Р. Пуллеритс. Прибор для автоматического определения концентрации кислорода в газовых смесях . . .	97
H. Keis, M. Aints, R. Pullerits. Automaatseade hapniku kontsentratsiooni määramiseks gaasides. <i>Resümee.</i> . . .	101
H. Keis, M. Aints, R. Pullerits. Apparatus for Automatic Determination of Oxygen Concentration in Gases. <i>Summary.</i> . . .	101
Т. Тенно, Л. Тамм, К. Бергманн, В. Паст. Характеристика работы гальванического датчика концентрации кислорода в воздухе . . .	102
T. Tenno, L. Tamm, K. Bergmann, V. Past. Galvaanilise hapnikuanalüsaatori tööst õhus. <i>Resümee.</i> . . .	107
T. Tenno, L. Tamm, K. Bergmann, V. Past. On the Behaviour of Galvanic Oxygen Sensor in Air. <i>Summary.</i> . . .	107
Т. Тенно, К. Бергманн, Л. Тамм, И. Раудсепп, В. Паст. Влияние материала и толщины полимерной мембраны на характеристики гальванического анализатора кислорода в воде . . .	108

T. Tenno, K. Bergmann, L. Tamm, J. Raudsepp, V. Past. Polümeermembraani materjali ja paksuse mõju hapnikuanalüsaatori karakteristikutele vees. <i>Resümee</i> .	114
T. Tenno, K. Bergmann, L. Tamm, J. Raudsepp, V. Past. Influence of Material and Thickness of Membrane on the Characteristics of Galvanic Oxygen Sensors in Water. <i>Summary</i> .	114
И. Камдрон, В. Паст, И. Раудсепп, Т. Тенно. Изучение влияния материала катода на характеристики гальванических датчиков кислорода	115
I. Kamdron, V. Past, J. Raudsepp, T. Tenno. Uurimus katoodi materjali mõjust galvaanilise hapnikuanduri karakteristikale. <i>Resümee</i>	120
I. Kamdron, V. Past, J. Raudsepp, T. Tenno. Die Untersuchung über den Einfluss des Kathodenmaterials auf der Charakteristik des Sauerstoffanalysators. <i>Zusammenfassung</i> .	120
Т. Сильк, Ю. Тамм, В. Паст. К оценке кинетических параметров процесса каторного выделения водорода на основе кривых включения тока	121
T. Silk, J. Tamm, V. Past. Vesiniku katoodse eraldumise protsessi kineetiliste parameetrite hindamisest sisselüituskõverate alusel. <i>Resümee</i> .	123
T. Silk, J. Tamm, V. Past. Estimation of Kinetic Parameters of Hydrogen Evolution Reaction from Galvanostatic Transient Curves. <i>Summary</i> .	128

Ученые записки Тартуского государственного университета, выпуск 378. Труды по химии X (I). На русском языке. Резюме на эстонском, английском и немецком языках. Тартуский государственный университет, ЭССР, г. Тарту, ул. Юликооли, 18. Ответственный редактор У. Пальм. Корректоры Г. Ноппель, Г. Лийв. Сдано в набор 20/VI 1975 г. Подписано к печати 30/XII 1975 г. Бумага печатная № 1, 60×90¹/₁₆. Печ. листов 8,25. Учетно-изд. листов 7,86. Тираж 500 экз. МВ-08355. Заказ № 3538. Типография им. Ханса Хейдеманна, ЭССР, г. Тарту, ул. Юликооли, 17/19. I.

Цена 79 коп.