

Академик А. Н. ФРУМКИН, Е. В. СЕНИНА,
Н. В. НИКОЛАЕВА-ФЕДОРОВИЧ, Г. Н. ПЕТУХОВА,
В. А. ЮСУПОВА, Э. А. ШОКОВА

ОБ УСЛОВИЯХ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИХ МАКСИМУМОВ ТРЕТЬЕГО РОДА

Полярографические максимумы, причиной которых являются тангенциальные движения, вызванные неравномерностью адсорбции органических веществ на поверхности ртутной капли, по предложению авторов работы ⁽¹⁾ были названы максимумами третьего рода. Впервые тангенциальные движения и максимумы на I , φ -кривых (I — сила тока, φ — потенциал), возникающие при потенциалах адсорбции — десорбции, обнаружил Досс на примере диоктилсульфосукцината натрия ⁽²⁾. Аналогичные максимумы тока наблюдались в ⁽³⁾. В ⁽⁴⁾ получены максимумы при десорбции октилового и бутилового спиртов, эмульгированных в растворе в виде капелек. Было высказано предположение, что причиной появления максимумов третьего рода являются тангенциальные движения, вызванные градиентом концентрации поверхностноактивного вещества (п.а.в.) в прилегающем к капле объеме раствора. Возникновение же этого градиента концентрации является результатом самого процесса адсорбции.

Впервые четко выраженные и хорошо воспроизводимые максимумы тока третьего рода получены в работе ⁽⁵⁾ при восстановлении Cu^{2+} и Co^{2+} на фоне $1\text{ M Na}_2\text{SO}_4$ в присутствии добавок камфары. Из сопоставления I , φ - и C , φ -кривых (C — дифференциальная емкость) в согласии с первоначальным выводом Досса, следовало, что максимумы возникают при анодных и катодных потенциалах адсорбции — десорбции камфары. При истолковании полученных максимумов автор работы ⁽⁵⁾ исходил из представлений, развитых в ⁽⁴⁾, но связывал возникновение градиента концентрации п.а.в. с наличием градиента электрического поля.

Положительные и отрицательные максимумы третьего рода были получены в ⁽¹⁾ в широком интервале концентраций камфары в случае реакции разряда Cu^{2+} , Ag^+ и Tl^+ . В ⁽¹⁾ было показано, что возникновение и интенсивность обуславливающих максимум движений не зависят от прохождения тока. При малых концентрациях камфары ($6 \cdot 10^{-5}\text{ M}$) увеличение ограниченного диффузией тока реакции наблюдалось во всей области потенциалов адсорбции камфары, в то время как при более высоких оно сохранялось только при потенциалах адсорбции — десорбции. В связи с этим для выяснения условий возникновения полярографических максимумов третьего рода нами проведено исследование максимумов в присутствии камфары, борнеола и адамантанола-1 с одновременным измерением зависимости дифференциальной емкости от потенциала на капельном электроде. Применявшаяся методика не отличается от описанной в ⁽¹⁾. Период капания при измерении I , φ - и C , φ -кривых был равен 7 сек. в $1\text{ M Na}_2\text{SO}_4$ при $\varphi = -0,5$. Потенциалы даны в вольтах против нормального кадомельного электрода.

При введении в раствор $10^{-3}\text{ N AgNO}_3 + 1\text{ M Na}_2\text{SO}_4$ камфары, борнеола, адамантанола-1* (рис. 1, I) в концентрациях равных $1,5 \cdot 10^{-5}\text{ M}$ в

* В настоящем сообщении использовались данные, полученные для адамантанола в ⁽⁷⁾. Сходные данные получены в случае борнеола ⁽⁸⁾.

области потенциалов нулевого заряда наблюдается увеличение тока вплоть до величин, значительно превышающих предельный ток диффузии. С увеличением концентрации п.а.в. ток максимума растет, а область потенциалов, на которую распространяется полярографический максимум, расширяется (рис. 1, 2, 3). При одинаковой концентрации камфары, борнеола и адмантанола-1 в растворе наибольшая высота максимума наблюдается в присутствии адмантанола-1.

Однако увеличение концентрации п.а.в. свыше некоторого предела приводит к замедлению роста, а затем к уменьшению тока максимума в области потенциала нулевого заряда и, наконец, к полному его исчезно-

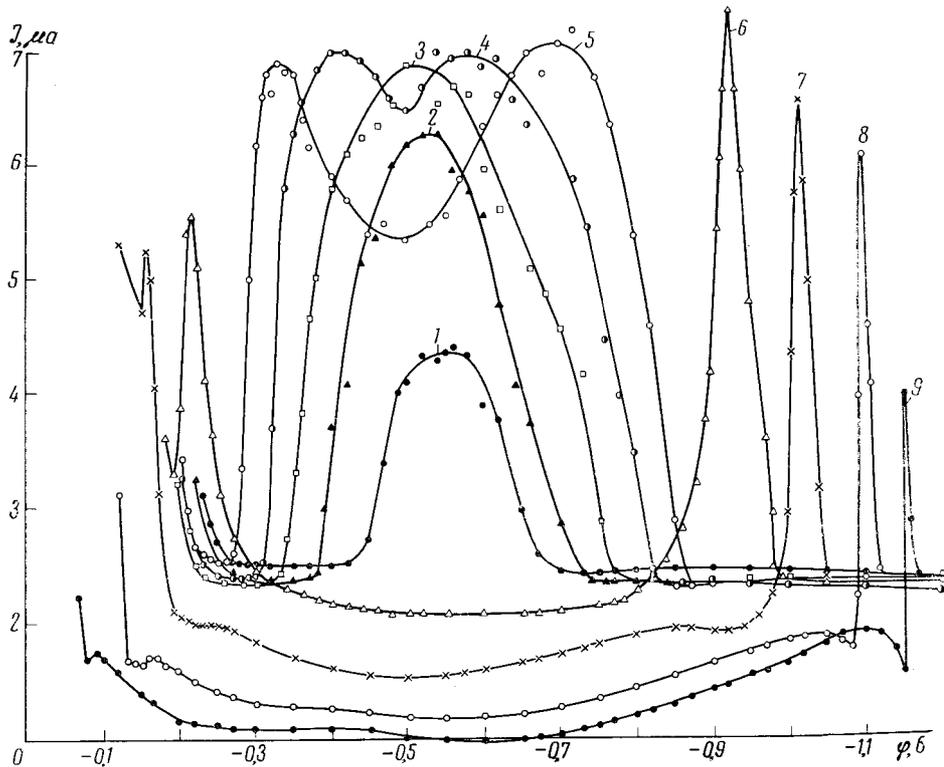


Рис. 1. Зависимость тока от потенциала при восстановлении $10^{-3} N \text{ AgNO}_3 + 1 M \text{ Na}_2\text{SO}_4$ с добавками адмантанола-1: 1 — $1.5 \cdot 10^{-5} M$; 2 — $1.7 \cdot 10^{-5}$; 3 — $2 \cdot 10^{-5}$; 4 — $2.5 \cdot 10^{-5}$; 5 — $3 \cdot 10^{-5}$; 6 — $6 \cdot 10^{-5}$; 7 — $1 \cdot 10^{-4}$; 8 — $1.8 \cdot 10^{-4}$; 9 — $3 \cdot 10^{-4}$ мол/л

вению в этой области потенциалов (рис. 1, 4—6). При этих концентрациях п.а.в. на I, ϕ -кривых появляются сначала два закругленных (кривые 4, 5), а затем два острых максимума тока при положительных и отрицательных зарядах поверхности (рис. 1, 6—9). В этом интервале концентраций п.а.в. с их увеличением высота максимума уменьшается, они сужаются и сдвигаются в сторону больших отрицательных или положительных зарядов поверхности. Наряду с торможением движений при росте адсорбции п.а.в. начинает проявляться и торможение самой реакции, в результате чего сила тока в широком интервале потенциалов падает до значений, меньших предельного тока диффузии в отсутствие п.а.в.

Измерения зависимости дифференциальной емкости от потенциала в $1M \text{ Na}_2\text{SO}_4$ в присутствии адмантанола-1 (рис. 2) и борнеола показали, что характер C, ϕ -кривых в этих растворах аналогичен C, ϕ -кривым, полученным в растворах с добавками камфары (5, 6). На C, ϕ -кривых, снятых в растворах с добавками борнеола и адмантанола-1 (рис. 2), отсут-

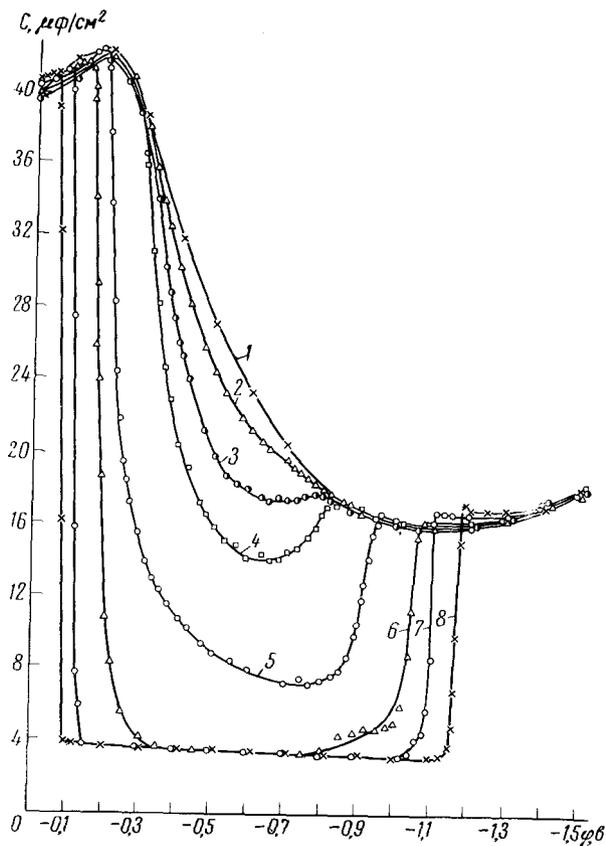


Рис. 2. Зависимость дифференциальной емкости от потенциала в 1 M Na₂SO₄ с добавками адмантанолола-1: 1—0; 2— $2 \cdot 10^{-5}$ M; 3— $2,5 \cdot 10^{-5}$; 4— $3 \cdot 10^{-5}$; 5— $6 \cdot 10^{-5}$; 6— $1 \cdot 10^{-4}$; 7— $1,8 \cdot 10^{-4}$; 8— $3 \cdot 10^{-4}$ M

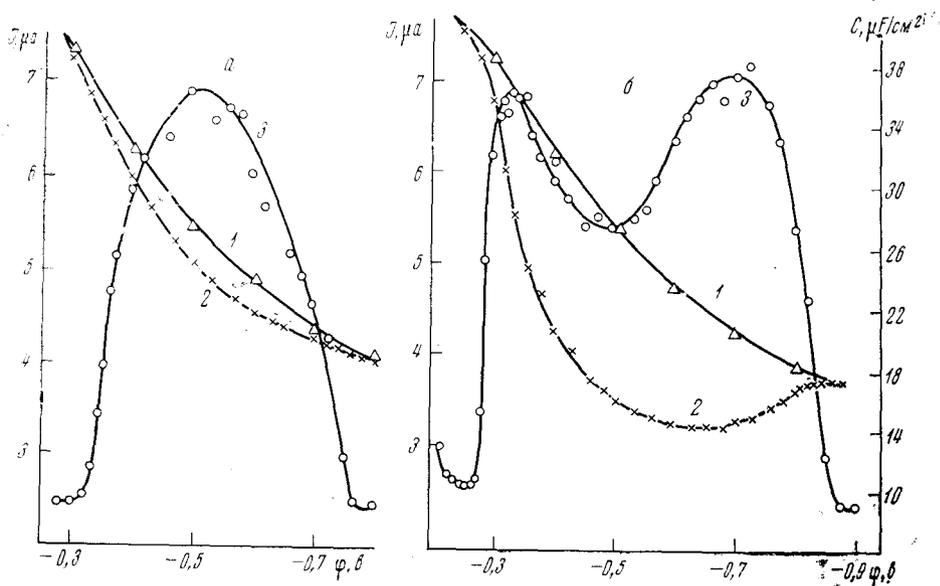


Рис. 3. Сопоставление C , φ - и I , φ -кривых при различных концентрациях п.в. (а — $2 \cdot 10^{-5}$, б — $3 \cdot 10^{-5}$ мол/л адмантанолола-1): 1 — C , φ -кривая в 1 M Na₂SO₄; 2 — то же в 1 M Na₂SO₄ + адмантанол-1; 3 — I , φ -кривая в 1 M Na₂SO₄ + 10^{-3} N AgNO₃ + адмантанол-1

ствуют пики емкости, что характерно для адсорбционных процессов, следующих изотерме Фрумкина со значением аттракционной постоянной $a > 2$. При небольших концентрациях п.а.в. снижение емкости растет быстрее роста концентрации добавки (рис. 2, 2—5), что также указывает на S-образный характер изотермы, хотя частично может зависеть и от автокаталитического протекания процесса адсорбции при наличии вызванных адсорбцией тангенциальных движений, ускоряющих установление адсорбционного равновесия. При достаточно больших концентрациях п.а.в. минимальное значение емкости остается постоянным и при дальнейшем ее увеличении расширяется только область потенциалов адсорбции. Из сопоставления I, φ - и C, φ -кривых при малых концентрациях п.а.в. следует, что область потенциалов возникновения максимумов третьего рода отвечает области потенциалов адсорбции этих веществ (рис. 1, 2, 3), причем наибольшее значение тока максимума отвечает наибольшему при этих концентрациях п.а.в. заполнению поверхности.

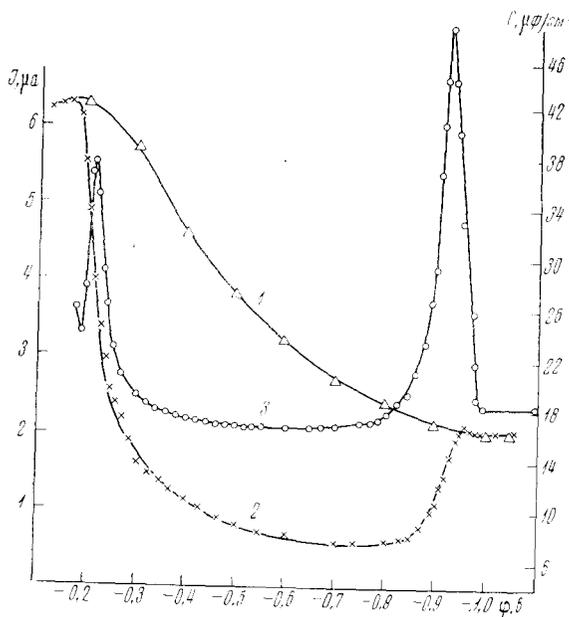


Рис. 4. Сопоставление C, φ - и I, φ -кривых при концентрации адмантапола-1 $6 \cdot 10^{-5}$ мол/л: 1 — C, φ -кривая в $1 M Na_2SO_4$; 2 — то же в $1 M Na_2SO_4 +$ адмантанол-1; 3 — I, φ -кривая в $10^{-3} N AgNO_3 + 1 M Na_2SO_4 +$ адмантанол-1

С увеличением степени заполнения θ максимумы в области потенциала нулевого заряда исчезают и наблюдаются только при потенциалах адсорбции — десорбции, вблизи которых θ меняется от единицы до нуля в узком интервале потенциалов (рис. 4). Полученные данные однозначно показывают, что максимумы третьего рода могут возникать во всей области потенциалов адсорбции указанных п.а.в., но только при небольших степенях заполнения поверхности. Установленная в более ранних работах связь максимумов третьего рода с потенциалами адсорбции — десорбции определяется, по-видимому, только тем, что вблизи этих потенциалов степень заполнения изменяется от единицы до нуля, в результате чего при некоторых промежуточных значениях θ восстанавливаются движения и снимается торможение реакции.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
24 IX 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Фрумкин, Е. В. Степина, Н. В. Федорович, *Электрохимия*, **6**, 1572 (1970). ² K. Doss, D. Venkatesan, *Proc. Indian. Acad. Sci.*, **49**, 129 (1959). ³ А. П. Мартиросян, Т. А. Крюкова, *ЖФХ*, **27**, 851 (1953). ⁴ А. Н. Фрумкин, С. Сатьялараяна, Н. В. Николаева-Федорович, *Изв. АН СССР, ОХН*, 1962, 1977. ⁵ S. Sathyanarayana, *J. Electroanal. Chem.*, **10**, 56 (1965). ⁶ S. Sathyanarayana, K. Barkerikar, *J. Electroanal. Chem.*, **21**, 449 (1969). ⁷ Н. В. Николаева-Федорович, Е. В. Степина и др., *Электрохимия*, **8**, № 1 (1972). ⁸ А. Н. Фрумкин, Е. В. Степина и др., *Revue Roumaine de Chimie*, **17**, № 1 (1972).