

УДК 541.135.5—183

ОБ ЭФФЕКТЕ БОЛЬШИХ ЗАПОЛНЕНИЙ В ЭЛЕКТРОХИМИИ

Г. А. Тедорадзе и А. Б. Эршлер

Торможение электрохимической реакции адсорбирующими постоянными веществами или продуктами реакции хорошо известно^{1—8}. В качестве основных причин этого явления указываются блокировка поверхности адсорбционной пленкой и создание энергетического барьера, препятствующего восстановлению, в результате адсорбции ионов или полярных молекул. В последние годы благодаря развитию экспериментальной техники было обнаружено торможение электрохимической реакции адсорбированным реагирующим веществом. Это явление было названо эффектом больших заполнений^{9, 10}.

Впервые сравнение степени заполнения поверхности электрода реагирующим веществом, определенной экспериментально, со скоростью электрохимического процесса, измеренной при тех же потенциалах, было проведено Фрумкиным, Джапаридзе, Тедорадзе⁹ и Тедорадзе и Джапаридзе^{10, 11}, обнаружившими падение плотности тока с ростом степени заполнения при катализитическом выделении водорода из растворов дифениламина. Авторы работы⁹ дали качественное объяснение явлению торможения процесса восстановления ионов дифениламмония при степенях заполнения электрода, близких к единице.

Ниже будут описаны внешние проявления эффекта больших заполнений в эксперименте и некоторые возможные причины его возникновения. Подробно будет разобран случай восстановления органических веществ на ртутном электроде, как наиболее простой.

Пока степень заполнения поверхности молекулами восстанавливавшегося вещества невелика, и взаимодействием между ними, а также влиянием адсорбированных молекул продукта реакции можно пренебречь, скорость электрохимической реакции (*i*) пропорциональна поверхностной концентрации восстанавливавшегося вещества Г и в первом приближении передается уравнением

$$i = nFGk \exp \left[-\frac{\alpha nF}{RT} (\varphi - \psi_1) \right] \quad (1)$$

здесь φ — потенциал электрода, ψ_1 — потенциал в той точке двойного электрического слоя, куда попадает реакционный центр восстанавливавшегося вещества, и k — значение константы скорости при $\varphi = \psi_1 = 0$. Однако, как указал в 1962 г. Фрумкин^{12, 13}, в случае больших степеней заполнения поверхности реагирующим веществом закономерности могут быть иными: формула (1), предполагающая пропорциональность между концентрациями активированного комплекса и восстанавливавшегося вещества в исходном адсорбированном состоянии, справедлива лишь при малых и средних степенях заполнения однородной поверхности. В области больших заполнений следует ожидать стericеских затруднений при переходе в состояние активированного комплекса, и скорость процесса может меняться с поверхностью концентрацией несимбатно. Так, по мере роста степени заполнения может изменяться ориентация

молекул адсорбата на поверхности^{14, 15}. Если при этом реакционный центр молекулы окажется удаленным от электрода, следует ожидать, что образование активированного комплекса будет сопровождаться поворотом адсорбированной молекулы на поверхности электрода. При больших степенях заполнения соседние молекулы адсорбата могут препятствовать переориентации, и вероятность перехода реагирующей молекулы в состояние активированного комплекса уменьшится. Однако для некоторых веществ такое объяснение эффекта больших заполнений не применимо. Например, система сопряженных π -связей позволяет электрону перемещаться вдоль молекулы дипиридилилэтилена, и невозможно подобрать такое положение восстановливающихся молекул на поверхности электрода, чтобы осуществлялись вышеуказанные стерические затруднения.

Переход в состояние активированного комплекса будет затруднен при больших степенях заполнения и в том случае, если активированный комплекс занимает на поверхности электрода большую площадь, чем молекула в исходном адсорбированном состоянии^{12, 13}. По-видимому, именно этим обстоятельством обусловлен эффект больших заполнений при восстановлении дипиридилилэтилена на ртути^{16–18} в области pH, близких к нейтральным.

Следует отметить, что при изучении реакций органических веществ в растворах при высоких давлениях^{19–28} обнаружено аналогичное явление: в некоторых случаях образование активированного комплекса сопровождается увеличением объема молекул (так называемый отрицательный объем активации) и тогда повышение давления тормозит реакцию. Известны и такие случаи, когда образование активированного комплекса сопряжено с уменьшением объема молекулы (положительный объем активации); тогда константа скорости возрастает при увеличении давления. В качестве одной из основных причин изменения объема молекулы, в литературе по химии высоких давлений называют неодинаковую сольватацию исходного и переходного состояний. Различия в сольватации можно ожидать всякий раз, когда заряд активированного комплекса отличается от заряда исходной молекулы. В случаях, рассмотренных ниже, увеличение объема активированного комплекса по сравнению с объемом исходной адсорбированной молекулы может быть вызвано и другими причинами, в частности, разрыву связи должна предшествовать ее лабилизация; замена двойной связи на одинарную также приводит к увеличению объема из-за того, что двойная связь короче одинарной.

Явления, аналогичные эффекту больших заполнений, могут появляться, когда в образовании активированного комплекса участвуют две адсорбированные частицы²⁹. Если разница в энергиях адсорбции этих частиц велика, то при больших степенях заполнения поверхностная концентрация второго компонента будет мала, что вызовет снижение поверхностной концентрации активированного комплекса и, следовательно, скорости электрохимической реакции.

Прямыми и надежными методом обнаружения эффекта больших заполнений является изучение зависимости плотности тока от поверхностной концентрации или степени заполнения электрода восстанавливющимся веществом. Применение этого метода требует, однако, преодоления серьезных экспериментальных трудностей, поскольку при протекании фараадеевского тока на поверхности электрода присутствует не менее двух поверхностно-активных веществ, причем соотношение между ними зависит от длительности электролиза. Метод измерения дифференциальной емкости, который достаточно точен, дает в этом случае лишь

возможность определения суммарной степени заполнения поверхности электрода. Тем же недостатком обладает метод электрокапиллярных кривых, а метод кривых заряжения, при помощи которого можно определять поверхностную концентрацию реагирующего вещества, недостаточно точен.

С целью определения степени заполнения поверхности реагирующим веществом в условиях протекания фарадеевского тока через ячейку метод измерения дифференциальной емкости электрода можно применять в тех случаях, когда продукт электрохимической реакции не адсорбируется на электроде. Такой реакцией является, например, каталитическое выделение водорода на ртути. На кривой зависимости скорости восстановления иона дифениламмония от степени заполнения эффект больших заполнений проявляется максимумом плотности тока при величине Θ , близкой к 0,85^{9, 11}. Следует отметить, что если на графике зависимости плотности тока от степени заполнения наблюдается максимум, то через максимум должна проходить и зависимость плотности тока от объемной концентрации восстанавливавшегося вещества. Такие зависимости были найдены в работе Багоцкого и Васильева³⁰. Появление максимума может быть, однако, вызвано и торможением электродной реакции вследствие преимущественной адсорбции продукта реакции на поверхности электрода.

Влияние продукта реакции на скорость электродного процесса будет минимальным, если проводить электролиз в течение короткого времени при малых плотностях тока так, чтобы количества продукта, образовавшегося за время электролиза, не было достаточно для сколько-нибудь существенной блокировки поверхности. Построив семейство зависимостей плотности тока от степени заполнения поверхности (или объемной концентрации реагирующего вещества) при постоянном времени, можно разделить торможение, вызванное продуктом реакции, и эффект больших заполнений. Построение таких зависимостей наиболее удобно на основании $I - t$ кривых.

Кроме того, форма $I - t$ кривых сама по себе может дать указания на существование эффекта больших заполнений.

Действительно, если объемная концентрация органического вещества не очень велика (практически — меньше, чем $10^{-3} M$), степень заполнения поверхности реагирующим веществом достигает значений порядка единицы за измеримый промежуток времени, определяемый диффузией молекул органического вещества к поверхности электрода (конечно, если произведение Bc в уравнении изотермы адсорбции $Bc = f(\Theta)$, где B — функция только потенциала, c — объемная концентрация, Θ — степень заполнения, достаточно велико для создания такой степени заполнения). Следовательно, можно ожидать, что при малых временах, когда степень заполнения мала, восстановление вещества будет происходить без эффекта больших заполнений. С ростом времени жизни капли будет расти степень заполнения поверхности реагирующим веществом, и в определенный момент времени она может оказаться достаточной для проявления эффекта больших заполнений. В этот момент ток из-за резкого уменьшения константы скорости должен упасть, и на $I - t$ кривой будет наблюдаться максимум.

Однако максимум на $I - t$ кривой может быть вызван и другими причинами, в частности, адсорбцией продукта реакции, блокирующей часть поверхности. Как показали Коутецкий и Корыта^{31, 32}, спады на $I - t$ кривых, если константа скорости достаточно велика, при такой блокировке наблюдаются при заполнениях поверхности порядка 0,8–1. Если предположить, что спад на $I - t$ кривой, связанный с адсорбцией

продукта реакции, начинается после достижения той же степени покрытия поверхности электрода, то количество электричества q_{\max} , прошедшее через электрод до момента наступления снижения тока, должно быть постоянным. Величина q_{\max} должна быть близкой к величине $nF\Gamma_\infty$ или превосходить ее, так как одновременно с образованием продукта реакции всегда происходит его десорбция в раствор из-за того, что в приэлектродном пространстве концентрация продукта близка к нулю.

Если увеличивать объемную концентрацию органического вещества, величина тока при постоянных значениях потенциала и времени возрастает. Поэтому время, при котором наблюдается максимум на $I-t$ кривой (τ_{\max}), уменьшится, однако q_{\max} практически не будет зависеть от объемной концентрации реагирующего вещества. К аналогичному результату приводит изменение потенциала электрода при постоянной объемной концентрации. В этом случае рост потенциала приведет к росту силы тока, но величина q_{\max} не будет зависеть от потенциала. Однако этот последний, экспериментально более простой, метод применим лишь в узком диапазоне потенциалов вблизи потенциала максимальной адсорбции продукта реакции. По мере приближения к потенциалу пика десорбции значения q_{\max} и τ_{\max} начинают быстро возрастать из-за ускорения десорбции продукта с электрода. Таким образом, чтобы убрать влияние продукта реакции на скорость электродного процесса, достаточно проводить измерения при временах, заметно меньших τ_{\max} . Независимость q_{\max} от потенциала в случае спадов, вызванных продуктами реакции, наблюдала Левинсон при восстановлении $\alpha,\alpha,\alpha,\omega$ -тетрахлоралканов (рис. 1).

В случае эффекта больших заполнений, если концентрационная поляризация мала, момент времени, после которого наблюдается спад тока (при постоянной объемной концентрации и вблизи потенциала максимальной адсорбции реагирующего вещества), не зависит от величины силы тока, так как определяется совершенно другими закономерностями, чем в рассмотренном выше случае. Пока произведение Bc достаточно велико, τ_{\max} не зависит от потенциала, а значение q_{\max} соответственно возрастает по мере возрастания потенциала электрода, но если токи много меньше предельного диффузионного, оно может оставаться заметно меньше, чем $nF\Gamma_\infty$. Спады этого типа имеют место при восстановлении дипиридилэтанена на ртути в водных растворах^{17,18}. Как следует из рассмотрения кривой I рис. 2, до момента спада через электрод было пропущено (включая ток зарядения) $4 \cdot 10^{-5}$ кул/см². Следовательно, весь образовавшийся продукт реакции может блокировать не более половины поверхности электрода (принимая, что продукт реакции занимает на поверхности электрода 46 \AA^2 ту же площадь, что и восстанавливающееся вещество¹⁸). Следовательно, снижение тока на $I-t$ кривой вызвано эффектом больших заполнений.

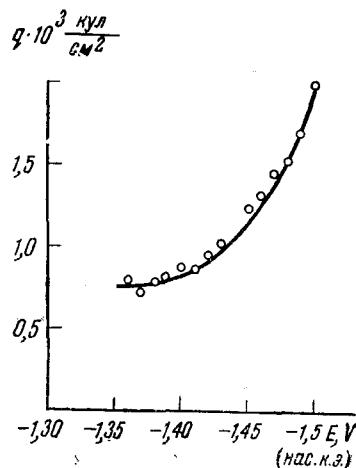


Рис. 1. Зависимость от потенциала количества электричества, прошедшего через электрод до момента спада тока на кривой при восстановлении $\alpha,\alpha,\alpha,\omega$ -тетрахлоронана. Состав раствора: 0,0031 M $\text{CCl}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2\text{Cl} + 70\% \text{CH}_3\text{OH} + 0,25 \text{ M Cs}_2\text{CO}_3$. По данным И. М. Левинсон

В случае эффекта больших заполнений величина q_{\max} должна падать с ростом концентрации реагирующего вещества. Если скорость адсорбции органического вещества определяется скоростью диффузии к поверхности капельного электрода^{33,34}, то будет справедливо уравнение (см.³⁵)

$$0,74 c \frac{\sqrt{D\tau_{\max}}}{\Gamma_\infty} \left(1 + 3,4 \frac{\sqrt{D\tau_{\max}^3}}{\sqrt{m}} \right) \geq 1$$

(здесь D — коэффициент диффузии, m — скорость истечения ртути), вытекающее из известного уравнения Коутецкого³⁶.

Полярограммы и поляризационные кривые систем, в которых наблюдается эффект больших заполнений, имеют характерную несимметричную форму с резким выходом на предельный диффузионный ток (рис. 3). В случае восстановления дипиридилэтилена, например, сила тока увеличивается в 4 раза в интервале 7 mV. Если понизить поверхностную концентрацию, разбавляя раствор по восстанавливаемому веществу или вводя в систему органический растворитель, волна приобретает

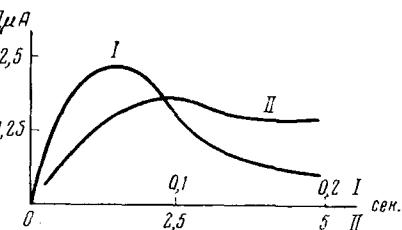


Рис. 2. Зависимость силы тока от времени при восстановлении дипиридилэтилена. Потенциал — 0,83 V (нас. к. э.), pH 5, концентрация реагирующего вещества $2 \cdot 10^{-3} M$. По¹⁸

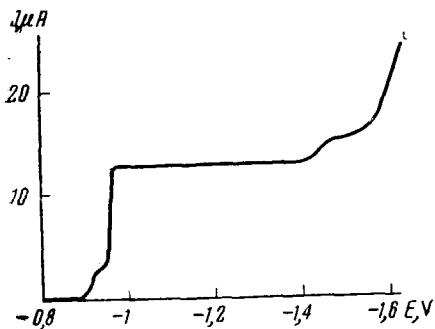


Рис. 3. Полярограмма восстановления дипиридилэтилена в водном растворе с pH 6,7; концентрация реагирующего вещества $2 \cdot 10^{-3} M$. По¹⁸

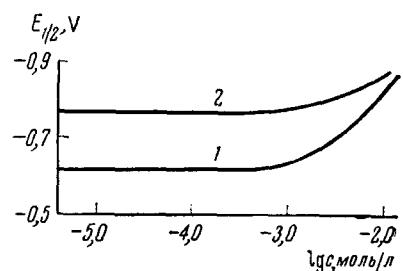


Рис. 4. Зависимость потенциала полуволны восстановления дикарбометоксиметилртути $[\text{Hg}(\text{CH}_2\text{COOC}_2)_2]$ от логарифма объемной концентрации. 50%-ный метанол: 1 — $0,1 N \text{ KNO}_3$, 2 — $0,1 N \text{ NaOCOC}_6\text{H}_5$; температура 25°. По³⁷

нормальную симметричную форму, а потенциал полуволны смещается в положительную сторону. Так, при восстановлении ди(карбометоксиметил)ртути Бутин, Белецкая и Реутов³⁷ наблюдали весьма значительное (порядка 200 mV) смещение потенциала полуволны в положительную сторону при понижении объемной концентрации восстанавливающегося вещества с 0,02 до 0,001 M. При более низких объемных концентрациях потенциал полуволны незначительно зависел от концентрации (рис. 4).

Однако следует подчеркнуть, что ни несимметричная форма полярограммы, ни ускорение процесса с разбавлением раствора не могут быть достаточными критериями для идентификации эффекта больших заполнений. По Феоктистову, если при потенциале полуволны степень

заполнения поверхности электрода реагирующим веществом велика, потенциал полуволны реакции восстановления смещается в отрицательную сторону и в отсутствие эффекта больших заполнений. Максимальная величина этого смещения определяется по формуле:

$$\Delta\varphi_{1/2} = \frac{RT}{anF} \ln c$$

где c — объемная концентрация органического вещества. Кроме того аналогичные эффекты могут дать продукты реакции.

Так, например, Лавирон¹⁶, исходя из формы полярограммы и $I-t$ кривых, высказал предположение, что при восстановлении дипиридилэтинена на ртути имеет место автоингибиция электродного процесса восстанавливающимся веществом, не указывая, однако, какой физический смысл он вкладывает в этот термин. Более подробное рассмотрение этого процесса, проведенное в работах^{17, 18}, показало, что при длительности электролиза на каждой капле более 1 сек., то есть в условиях, в которых выполнялись измерения в работе Лавирона¹⁶, наблюдается торможение восстановления дипиридилэтинена продуктом реакции (рис. 3). Именно адсорбция продуктов реакции вызывает появление предволны при восстановлении дипиридилэтинена¹⁸. На поляризационных кривых, приведенных в работах^{17, 18}, при меньших временах электролиза действительно наблюдается эффект больших заполнений (рис. 11, см. ниже).

Особенно четко эффект больших заполнений проявляется при гальваностатических измерениях. Если объемная концентрация восстанавливающего вещества невелика, а плотность поляризующего тока значительна, диффузией реагирующего вещества из объема за время измерения можно пренебречь, и форма кривой зависимости потенциала от времени, пренебрегая током заряжения двойного электрического слоя, определяется уравнением (1), которое для гальваностатических измерений удобно переписать в следующем виде:

$$\varphi = \psi_1 - \frac{RT}{anF} \ln i + \frac{RT}{anF} \ln nF k\Gamma = \varphi_0 + \frac{2,3 RT}{anF} \lg k \frac{\tau - t}{\tau_1} \quad (2)$$

где t — длительность электролиза, τ — переходное время, τ_1 — величина переходного времени при $\Gamma = \Gamma_\infty$, i — плотность поляризующего тока, φ_0 — константа, зависящая от i . Если восстановлению предшествует химическая реакция, например протонизация восстанавливающегося в адсорбированном состоянии вещества, зависимость потенциала от времени несколько усложняется¹⁷, но во всяком случае потенциал электрода в отсутствие эффекта больших заполнений монотонно смещается в отрицательную сторону по мере понижения поверхностной концентрации в ходе электролиза. Как было указано в начале этой статьи, эффект больших заполнений в ряде случаев настолько значителен, что произведение $k\Gamma$ возрастает по мере понижения Γ при больших степенях заполнения. В гальваностатическом режиме это приводит к понижению потенциала во времени при малых временах и появлению максимума на кривой зависимости потенциала от времени. Кривые такого типа были впервые описаны и объяснены Золотовицким совместно с авторами этой статьи¹⁷.

Авторам работы¹⁷ удалось описать это явление математически, приняв в качестве первого приближения, что в определенном интервале поверхностных концентраций скорость переноса электрона понижается

по линейному закону при увеличении степени заполнения. Такому изменению плотности тока со степенью заполнения отвечает изменение константы скорости переноса электрона в соответствии с эмпирической формулой, основанной на результатах работ^{9, 11}

$$nFG_{\infty}k = \frac{k'}{\theta} - k'' \quad (3)$$

Здесь k' и k'' — константы. На рис. 5 представлен теоретический график зависимости потенциала электрода от времени электролиза, рассчитан-

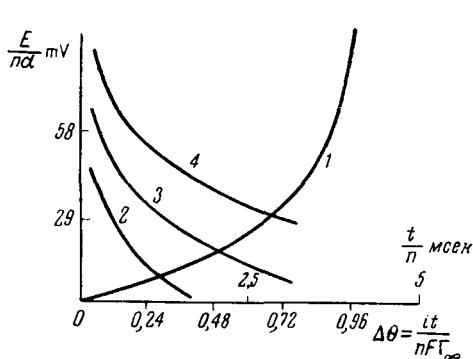


Рис. 5. Зависимость потенциала электрода (относительно $\varphi = -\frac{0,058}{an} \lg i$) от безразмерного времени $\Delta\theta = \frac{it}{nFG_{\infty}}$ при $i=3 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$, $a=1$, $G_{\infty}=5 \cdot 10^{-10} \text{ моль}/\text{см}^2$. 1 — эффект больших заполнений отсутствует, $nFG_{\infty}k=10^{-5} \text{ A/cm}^2$. 2, 3, 4 — в условиях эффекта больших заполнений константа скорости изменяется со степенью заполнения по формуле (3). 2 — $k'=2,24 \cdot 10^{-5}$; $k''=2,17 \cdot 10^{-5}$; 3 — $k'=1 \cdot 10^{-5}$; $k''=0,97 \cdot 10^{-5}$; 4 — $k'=4,45 \cdot 10^{-6}$; $k''=4,31 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$.

По¹⁷

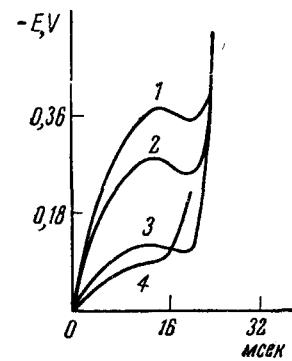


Рис. 6. Кривые заряжения ди-пиридилэтилена при различных потенциалах предварительной выдержки электрода (за нуль для каждой кривой принят потенциал предварительной выдержки). Потенциалы предварительной выдержки: 1 — 0,6; 2 — 0,7; 3 — 0,9; 4 — -0,92 V (нас. к. э.). Плотность поляризующего тока 10 мА/см². По¹⁸. Предварительная поляризация при потенциале начала десорбции ди-пиридилэтилена приводит к уменьшению переходного времени и исчезновению спада потенциала на кривой заряжения

ный в предположении, что в некотором диапазоне степеней заполнения константа скорости изменяется в соответствии с уравнением (3), а затем при достаточно малых степенях заполнения становится постоянной величиной. Исчезновению эффекта больших заполнений соответствует переход с кривых 2, 3, 4 на кривую 1. Независимо от того, насколько хорошо описывается эффект больших заполнений эмпирической формулой (3), минимум на кривой зависимости потенциала от времени является достаточным критерием существования эффекта больших заполнений.

При идентификации эффекта больших заполнений с помощью кривых заряжения измерения следует проводить в условиях, когда диффузией реагирующего вещества к электроду можно пренебречь. Иначе

минимум потенциала может быть вызван тривиальной причиной — тангенциальным движением поверхности ртути. Это явление авторы наблюдали почти во всех исследованных системах.

Кривые заряжения с минимумом потенциала, вызванным эффектом больших заполнений, наблюдались при восстановлении на ртути дипиридилиэтилена^{17, 18} (рис. 6), этиловых эфиров бромуксусной и α -броммасляной кислот и ди(карбометоксиметил)ртути³⁸.

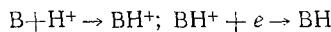
В литературе нам удалось обнаружить несколько кривых заряжения с минимумом потенциала, но причина этого явления ни в одном случае не рассматривалась³⁹⁻⁴¹.

В работе Лоренца и Шмальца³⁹ описаны кривые заряжения эозина. Как видно из рис. 7, на кривой заряжения при потенциале предварительной выдержки, соответствующем потенциальному, когда степень заполнения близка к предельной, отчетливо наблюдается минимум, причем как и в описанном выше случае восстановления дипиридилиэтилена, этот минимум пропадает, если электрод предварительно выдерживать при потенциале, при котором степень заполнения мала по сравнению с единицей. Переходные времена в описанном выше случае достаточно малы, так что минимум потенциала не может быть связан с полярографическим максимумом.

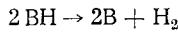
Аналогичные эффекты наблюдались при восстановлении на ртути проявителей для цветной фотографии⁴⁰ и при восстановлении гидроксиламина на платиновом электроде⁴¹, предварительно проактивированном при потенциале +0,1 V (н.к.э.). Следует отметить, что на анодно-окисленной платине адсорбция гидроксиламина незначительна. На пассивном электроде пропадает и минимум потенциала на кривой заряжения.

Ниже будет коротко описано электрохимическое поведение некоторых систем, в которых наблюдался эффект больших заполнений.

Дифениламин⁹⁻¹¹. При катодной поляризации ртути в кислых растворах дифениламина происходит восстановление катионов дифениламмония, образовавшихся по реакции протонизации дифениламина (B)



Нестабильные радикалы BH разлагаются с образованием дифениламина и молекулярного водорода:



Таким образом, при электролизе растворов дифениламина единственным продуктом реакции является молекулярный водород, не влияющий на дифференциальную емкость ртутного электрода⁴². Поэтому степень заполнения поверхности электрода дифениламином определялась по изменению дифференциальной емкости ртутного электрода в присутствии поверхностно-активного вещества. На рис. 8 изображены поляризационные кривые разряда ионов дифениламмония при разных объемных концентрациях дифениламина. Из рис. 8 следует, что с ростом концентрации катализатора перенапряжение выделения водорода

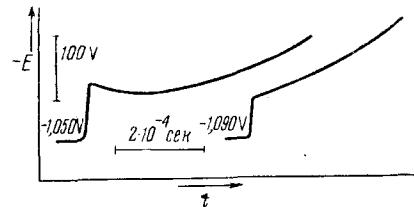


Рис. 7. Катодная кривая заряжения эозина при плотности тока 40 мА/см². Цифры указывают на потенциал предварительной поляризации. Потенциал начала десорбции эозина — 1,05 V. По³⁹

при малых плотностях тока сначала уменьшается, затем растет. Зависимость плотности тока от степени заполнения электрода в растворах дифениламина в 0,2 N и 1 N HCl различна. Как следует из рис. 9 (кривая б), в 0,2 N HCl при степени заполнения, меньшей 0,9, плотность тока приблизительно линейно зависит от степени заполнения поверхности электрода катализатором. При дальнейшем росте степени заполнения скорость процесса восстановления падает.

В 1 N HCl приблизительно линейная зависимость между плотностью тока восстановления ионов дифениламмония и степенью заполнения поверхности электрода катализатором наблюдается лишь до $\Theta < 0,5$. При больших степенях заполнения плотность тока сначала почти не зависит от степени заполнения, затем весьма резко растет. При Θ , близкой к 0,9, так же как и в 0,2 N HCl, наблюдается заметное уменьшение плотности тока с ростом степени заполнения поверхности электрода дифениламином.

Сложная форма графика в работе¹¹ количественно объяснена блокировкой поверхности электрода электрохимически неактивными молекулами дифениламина. Однако снижение тока при больших степенях заполнения как в 0,2 N, так и в 1 N HCl блокировкой объяснить невозможно по следующей причине.

Измерение дифференциальной емкости двойного электрического слоя позволяет определить лишь степень заполнения электрода равновесной смесью дифениламина и дифениламмония. В 0,2 N HCl адсорбционный слой практически полностью состоит из молекул дифенилами-

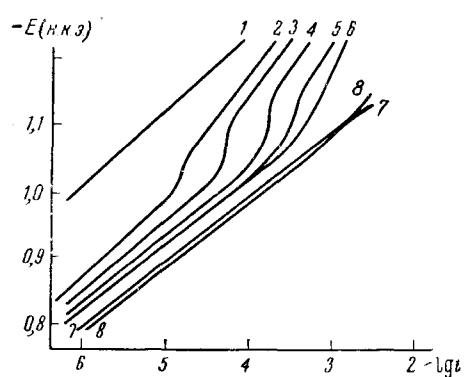


Рис. 8. Поляризационные кривые растворов $1 \text{ M HCl} + x\text{M} (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$:
1 — $x=0$; 2 — $x=4,85 \cdot 10^{-5}$; 3 — $x=9,6 \cdot 10^{-5}$; 4 — $x=1,33 \cdot 10^{-4}$; 5 — $x=2,66 \cdot 10^{-4}$; 6 — $x=3,6 \cdot 10^{-4}$; 7 — $x=1,48 \cdot 10^{-3}$; 8 — $x=1,9 \cdot 10^{-3}$. По⁹

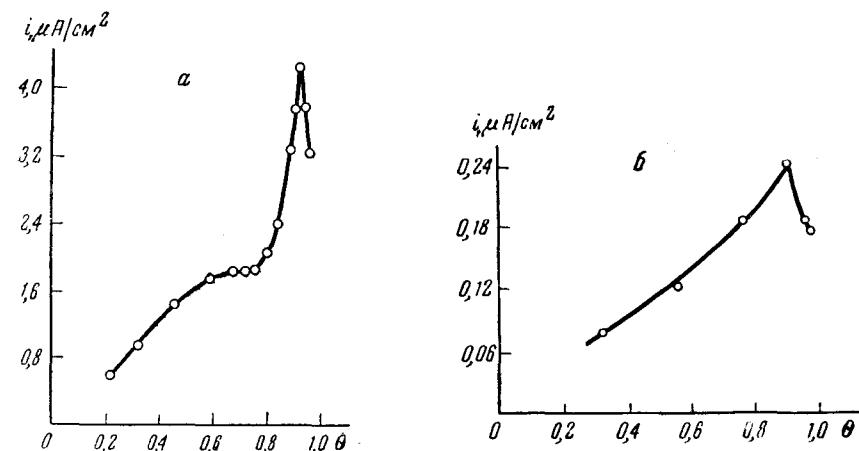
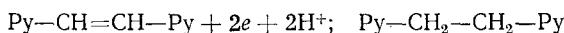


Рис. 9. Зависимость скорости электрохимической реакции от степени заполнения поверхности ртути равновесной смесью дифениламина и ионов дифениламмония при потенциале $-0,8 \text{ V}$ (н. к. э.). Кривая а получена в 1 M HCl , кривая б — в $0,2 \text{ M HCl}$. По¹¹

на. В 1 N HCl доля ионов дифениламмония в адсорбционном слое заметно возрастает. Поэтому замедление процесса, вызванное блокировкой поверхности молекулами дифениламина, в последнем случае должно быть менее значительным или наступать при больших степенях заполнения, чего на опыте не наблюдается (рис. 9).

Дипиридилиэтилен в водно-спиртовых смесях восстанавливается, согласно данным Фольке и Голубека⁴³, полученным полярографическим методом, обратимо с присоединением двух электронов и двух протонов:



где Py — пиридиновое кольцо.

Как следует из измерений фарадеевского импеданса¹⁸, в водных растворах при pH ≤ 2 восстановление также протекает в условиях, близких к обратимым. Существенно, что при pH ≤ 2 дипиридилиэтилен существует в растворе и восстанавливается в слабо адсорбирующемся протонированной форме, а при pH > 9 он присутствует в растворе и на поверхности исключительно в виде хорошо адсорбирующихся непротонированных молекул, и протонизация не входит в число потенциалопределяющих стадий. В интервале pH 4–9 в растворе присутствуют как протонированная, так и непротонированная формы, но поверхность ртути покрыта лишь непротонированными молекулами из-за большой разницы в адсорбируемости этих форм. Хотя в таких условиях дипиридилиэтилен в основном адсорбирован в непротонированной форме, восстанавливаются протонированные частицы (потенциал полуволны зависит от pH). Именно в этой области pH удается наблюдать эффект больших заполнений на полярограммах кривых ток — времяя и кривых заряжения (рис. 3, 6), если поверхностная концентрация восстанавливающегося вещества превосходит $3 \cdot 10^{-10}$ моль/см². Уменьшение поверхностной концентрации за счет разбавления раствора, а также добавление в раствор этилового спирта (до 50 вес. %) приводили к исчезновению эффекта больших заполнений (рис. 10).

Следует отметить, что аналогичное явление наблюдается и в случае восстановления ионов дифениламмония в 0,2 N HCl: рост отрицательного потенциала приводит к частичной десорбции молекул дифениламина и вызывает отклонение от линейной зависимости между Ig*i* и потенциалом в сторону ускорения процесса¹⁴.

Этиловые эфиры бромуксусной и α-бром масляной кислот восстанавливаются необратимо без предшествующей протонизации с присоединением двух электронов и одного протона и отщеплением молекулы брома. Методом кривых заряжения для обоих соединений был обнаружен эффект больших заполнений при $\Gamma > 2 \cdot 10^{-10}$ моль/см², исчезавший в случае второго соединения при $\Gamma < 1 \cdot 10^{-10}$ моль/см². Однако при изучении зависимости силы тока (при постоянном потенциале и времени электролиза) от объемной концентрации в обоих случаях выяснилось, что в условиях, когда, судя по кривым заряжения, поверхностная концентрация реагирующего вещества близка к предельной, и имеет место эффект больших заполнений, плотность тока остается пропорциональной объемной концентрации реагирующего вещества. Дальнейший рост объемной концентрации приводит к некоторому нарушению прямо-линейной зависимости плотности тока от объемной концентрации, но максимума на этой кривой получить не удалось. Авторы³⁸ пришли к выводу, что в условиях электролиза при постоянном потенциале (перед съемкой кривой заряжения) происходит накопление на электроде неко-

торого промежуточного (или побочного) продукта восстановления эфиров бромалкановых кислот, обладающего весьма большой поверхностной активностью. Поэтому вид кривой заряжения зависит именно от адсорбции этого промежуточного продукта. Так как такими продуктами могли быть соответствующие ртуть органические соединения, были исследованы кривые заряжения ди(карбометоксиметил)ртути и карбометоксиметилмеркурбромуида, полученные в тех же условиях, что и в случае эфиров бромалкановых кислот. На кривых заряжения симметричного ртутьорганического соединения действительно были обнаружены четкие минимумы, являющиеся признаком эффекта больших заполнений (при $\Gamma = 2,5 \cdot 10^{-10}$ моль/см²).

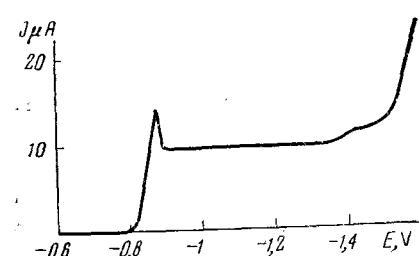


Рис. 10. Полярограмма восстановления дипиридилэтилена в 50 вес.% этаноле; pH 6,7. Концентрация дипиридилэтилена $2 \cdot 10^{-3}$ M. По 18

реакции, исчезают из раствора по двум конкурирующим реакциям: они либо димеризуются, либо распадаются на дифенилциклопропенон и водород. Потенциал полуволны этой волны с ростом концентрации дифенилциклопропенона в растворе смещается в отрицательную сторону. Это смещение достигает величины 400 мВ в 5÷30-ном этаноле в интервале концентраций $10^{-5} \div 10^{-4}$ M. В разбавленных по этанолу растворах наблюдается скачкообразное возрастание тока перед выходом на предельный ток. На кривых ток — время, соответствующих первой волне, наблюдается снижение тока, причем количества электричества, пропущенного через электрод до момента спада, недостаточно для блокировки поверхности и, следовательно, снижение тока может быть связано лишь с эффектом больших заполнений⁴⁵.

Явления, истолкованные как эффект больших заполнений, наблюдались также при изучении анодных реакций на платине в работах Багоцкого и Васильева³⁰, Хира Лала, Петрия и Подловченко⁴⁶, Подловченко и Иофа⁴⁷, Петрия, Подловченко, Фрумкина и Хира Лала⁴⁸, Подловченко, Петрия, Фрумкина и Хира Лала⁴⁹ и в работе⁵⁰ (см. рис. 11). Вывод о наличии эффекта больших заполнений можно сделать также на основании результатов, полученных в работах^{29, 51}.

Наконец, следует упомянуть результаты исследования электрохимического поведения комплексов кобальта на платине⁵². В цитированной работе было найдено, что добавление в водный раствор комплекса двухвалентного кобальта (CoY^{2-} , Y — этилендинитрилолигукусная кислота) ионов хлора, брома и иода, а также амилового спирта (который хорошо адсорбируется на платине⁵³), вызывает ускорение процесса окисления. Так как специальные опыты привели автора цитированной работы к выводу, что ответственной за такой эффект не может быть химическая реакция между реагирующим веществом и добавкой, он предположил, что причиной является адсорбция добавки, вызывающая десорбцию реагирующего вещества с электрода.

Действительно, если построить по экспериментальным данным работы⁵² графики зависимости произведения $i\tau$ от $1/l$ (рис. 12), то легко видеть, что в присутствии иод-иона в растворе CoY^{2-} этот график про-

ходит через начало координат, то есть, комплексы кобальта не адсорбируются. Если не добавлять иод-ион в раствор CoY^- , этот график отсечет на оси ординат отрезок, соответствующий количеству электричества, пошедшего на снятие адсорбированного хелата. Однако рассчитать поверхностную концентрацию комплекса таким образом не удается, так как величина истинной поверхности электрода в работе⁵² не указана. Графики $i\tau - 1/i$ при окислении CoY^{2-} в присутствии и в отсутствие поверхностью-активной добавки аналогичны графикам для CoY^- .

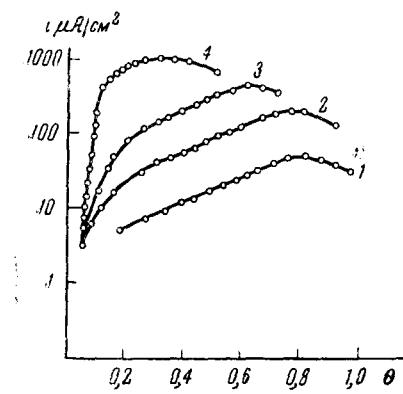


Рис. 11. Зависимость скорости окисления метилового спирта на платине от степени заполнения. По⁵⁰

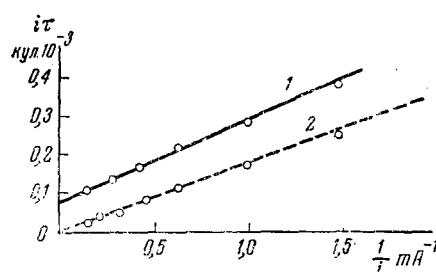


Рис. 12. Зависимость произведения $i\tau(\tau - 1/i)$ для восстановления кобальта (III) (этиленди-нитрило) тетраацетата на платине от $1/i$. 1 — без иод-иона, 2 — в присутствии $10^{-4} M \text{ KI}$. Концентрация комплекса $13,3 \cdot 10^{-3} M$. Фосфатный буфер с pH 7. По⁵²

Хотя в цитированной работе кривые зарядения хелатов кобальта при малых временах не приведены, в рассмотренном случае, по-видимому, имеет место эффект больших заполнений, который снимается поверхностью-активной добавкой.

Из сказанного выше следует, что исследование эффекта больших заполнений находится в начальной фазе. В некоторых случаях, исходя из структуры реагирующей молекулы, можно сделать выбор между различными возможными причинами эффекта больших заполнений. Представляется крайне важным дальнейшее накопление экспериментальных данных по эффекту больших заполнений и разработка критериев с целью однозначного выбора между различными механизмами. В этом отношении перспективно изучение влияния температуры и природы металла.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Фрумкин, ДАН, 85, 373 (1952).
2. А. Н. Фрумкин, Усп. химии, 24, 933 (1955).
3. A. Frumkin, Nova Acta Leopoldina, 19, № 132, 1, (1957).
4. W. H. Reinhardt, Adv. in Analyt. Chem. and Instrumentation, I, 241, Intersc. Publ., N. Y., 1960.
5. H. W. Nurnberg, M. von Stackelberg, J. Electroanal. Chem., 4, 1 (1962).
6. B. E. Conway, Chem. in Canada, 12, № 4, 39 (1960).
7. Ch. N. Reilliey, W. Stumm, Progr. in Polarography, 1, 81, J. Wiley and Sons, N. Y.—L., 1962.

8. J. Kuta, J. Smoler, Там же, стр. 43,
9. А. Н. Фрумкин, Д. И. Джапаридзе, Г. А. Тедорадзе, ДАН, **152**, 164 (1963).
10. Г. А. Тедорадзе, Д. И. Джапаридзе, Изв. АН СССР, ОХН, **1963**, 402.
11. Г. А. Тедорадзе, Д. И. Джапаридзе, Электрохимия, **1**, 910 (1965).
12. А. Б. Эршлер, Г. А. Тедорадзе, С. Г. Майрановский, ДАН, **145**, 1325 (1962).
13. A. Frumkin, Electrochim. Acta, **9**, 465 (1964).
14. А. Н. Фрумкин, Тр. Ин-та им. Л. Я. Карпова, 1926, вып. 5, 3.
15. A. Frumkin, Ztschr. Physik, **35**, 792 (1926).
16. Г. А. Тедорадзе, Докторская дисс., Ин-т электрохимии АН СССР, 1965.
17. Я. М. Золотовицкий, Г. А. Тедорадзе, А. Б. Эршлер, Электрохимия, **1**, 828 (1965).
18. Г. А. Тедорадзе, Я. М. Золотовицкий, А. Б. Эршлер, Электрохимия, **1**, 1272 (1965).
19. М. Г. Гоникберг, ДАН, **102**, 117 (1955).
20. С. Глесстон, К. Ледлер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, ИЛ, М., 1948, стр. 447.
21. S. D. Hamann, Austr. J. Chem., **9**, 533 (1956).
22. D. W. Coillet, S. D. Hamann, Trans. Faraday Soc., **57**, 2231 (1961).
23. M. G. Evans, M. Polanyi, Там же, **31**, 875 (1935).
24. S. D. Hamann, D. K. Teplitzky, Disc. Faraday Soc., **1956**, 1114.
25. А. Н. Ewald, S. D. Hamann, Austr. J. Chem., **9**, 54 (1956).
26. J. Buchanen, S. D. Hamann, Trans. Faraday Soc., **49**, 1425 (1953).
27. A. E. Stearn, H. Eyring, J. Chem. Phys., **5**, 113 (1937).
28. K. J. Laidler, Disc. Faraday Soc., **1956**, 88.
29. S. Gilman, J. Phys. Chem., **68**, 70 (1964).
30. V. S. Bagotzky, Ju. B. Vasil'yev, Electrochim. Acta, **9**, 869 (1964).
31. J. Kotyta, Coll. Czech. Chem. Com., **18**, 206 (1953).
32. J. Kotyta, J. Weberg, Там же, **25**, 1423 (1960).
33. P. Delahay, P. Trachtenberg, J. Am. Chem. Soc., **79**, 2355 (1957).
34. P. Delahay, P. Trachtenberg, Там же, **80**, 2094 (1958).
35. Б. Б. Дамаскин, С. Вавржичка, Н. Б. Григорьев, ЖФХ, **36**, 2530 (1962).
36. J. Kotyta, Czechosl. J. Physics, **2**, 50 (1953).
37. К. П. Бутин, И. П. Белецкая, О. А. Рейтов, ЖОрХ (в печати).
38. А. Б. Эршлер, Г. А. Тедорадзе, М. Фахми, К. П. Бутин. Электрохимия, **2**, № 3 (1966).
39. W. Lorenz, E. O. Schmalz, Ztschr. Elektrochem., **62**, 301 (1958).
40. W. Jaepicke, H. Hoffman, Там же, **66**, 803 (1962).
41. D. G. Davis, Analyt. Chem., **35**, 764 (1963).
42. А. Н. Фрумкин, О. А. Петрий, Н. В. Николаева-Федорович, ДАН, **137**, 896 (1961).
43. J. Volke, J. Holubek, Coll. Czech. Chem. Com., **27**, 1777 (1962).
44. Д. И. Джапаридзе. Канд. диссертация, Ин-т электрохимии АН СССР, М., 1963.
45. С. И. Жданов, А. А. Поздеева, Электрохимия (в печати).
46. Хира Лал, О. А. Петрий, Б. И. Подловченко, Электрохимия, **1**, 316 (1965).
47. Б. И. Подловченко, З. А. Иофа, ЖФХ, **38**, 211 (1964).
48. О. А. Petrii, B. I. Podlovchenko, A. N. Frumkin, Hira Lal, Там же, (в печати).
49. B. I. Podlovchenko, O. A. Petrii, A. N. Frumkin, Hira Lal, Electrochimica Acta (в печати).
50. О. А. Хазова, Ю. Б. Васильев, В. С. Багоцкий, Электрохимия (в печати).
51. S. Gilman, J. Phys. Chem., **66**, 2657 (1962).
52. F. C. Anson, Analyt. Chem., **36**, 520 (1964).
53. M. Breiter, J. Electrochem. Soc., **109**, 42 (1964).

Ин-т электрохимии АН СССР