

УДК 541.138.3+543.253

Э. А. Айказян и Л. Молнар

Поведение растворенного в электролитах кислорода в осциллографической полярографии

Реакция катодного восстановления растворенного в электролитах молекулярного кислорода изучена сравнительно подробно. Как известно, на ряде электродов она протекает в две раздельные стадии, в первой из которых кислород восстанавливается до перекиси водорода, а во второй происходит восстановление образовавшейся перекиси водорода в воду.

Первая стадия особенно хорошо изучена на ртутном и серебряном электродах [1]. Наблюдаемые на них кинетические закономерности в основном одинаковы, но в то же время кинетика процесса в кислой среде отличается от таковой в щелочной. При низких значениях рН реакция протекает необратимо, однако с увеличением рН степень необратимости постепенно уменьшается и, наконец, в сильнощелочной среде процесс протекает почти полностью обратимо [2]. В соответствии с изложенным механизмом полярографическое восстановление кислорода на капельном ртутном электроде характеризуется двумя хорошо выраженными двухэлектронными волнами одинаковой высоты. В осциллографической полярографии картина восстановления кислорода во многом отлична. Осциллополярографический метод во всех его разновидностях мало чувствителен к реакции восстановления кислорода [3]. В случае же осциллографической полярографии переменным током наличие растворенного кислорода в электролите вовсе не отражается на осциллополярограмме, а потому необходимость удаления кислорода из растворов исключается [4, 5]. Поведение растворенного в электролитах кислорода объясняется суммарным воздействием двух факторов: необратимостью реакции восстановления кислорода на ртутном электроде и периодичностью поляризации электрода. Как указано рядом авторов [6], при периодической непрерывной поляризации электрода чувствительность метода по отношению к необратимым электродным реакциям заметно понижается. Это связано с быстрым уменьшением приэлектродной поляризации восстанавливаемого вещества, ибо в силу необратимости процесса расход деполляризатора при катодной реакции не восполняется анодной поляризацией электрода.

Как показали Дамаскин и другие [7], при поляризации ртутного капельного электрода однократным пилообразным импульсом напряжения можно наблюдать хорошо выраженные осциллополярографиче-

ские волны обеих стадий восстановления кислорода в растворе индифферентного электролита, например хлористого калия. Известно, что при поляризации электрода одним циклом пилообразного или синусоидального напряжения величины максимального тока для обратимых и необратимых процессов оказываются одного порядка. По этой причине так называемые „первые кривые“ в осциллографической полярографии одинаково хорошо отражают как обратимые, так и необратимые процессы восстановления [8].

Методом осциллографической полярографии переменным током нами изучался процесс восстановления растворенного в электролитах кислорода на амальгамированном серебряном электроде и на этом примере рассматривалось влияние различных факторов на чувствительность указанного метода по отношению к необратимым электродным процессам.

Экспериментальная часть

Применялся амальгамированный серебряный электрод специальной конструкции, обеспечивающий непрерывное обновление поверхности [9].

В качестве электролита применялись водные растворы NaOH и фосфатные буферные растворы в интервале pH от 10 до 13,5.

Осциллополярограммы, отображающие зависимость $dE/dt = f(E)$, где E — потенциал электрода, t — время, снимались серийным поляроскопом Р-576 и осциллографом Сименс—Халске Цветц 2КО721, приспособленным для таких измерений [10].

С целью изучения влияния постоянной составляющей потенциала была применена высокоомная потенциометрическая схема, с помощью которой на электрод накладывался постоянный потенциал заданной величины против насыщенного каломельного электрода (нас. к. э.). Таким образом, поляризация электрода осуществлялась одновременно переменным и постоянным током против двух отдельных нас. к. э., как это изображено на рисунке 1. В таких случаях на осциллографе регулятор постоянной составляющей напряжения ставился в положение „0“.

На рисунке 2 приведены две осциллополярограммы амальгамированного серебряного электрода в 2 н. NaOH. Кривая 1 получена поляризацией электрода переменным током 0,8 мА при постоянной составляющей напряжения, обеспечивающей полную поляризацию электрода как в анодной, так и в катодной области. Кривая имеет округлую форму без какого-либо зубца, что характерно для электролита, не содержащего деполаризатора. Кривая 2 получена в тех же условиях, но при некотором понижении постоянной составляющей напряжения. Как видно из нее, в этом случае появляется четко выраженный катодный зубец с потенциалом $-0,2$ в по сравнению с потенциалом насыщенного каломельного электрода. При удалении растворенного в электролите кислорода добавлением сульфита зубец

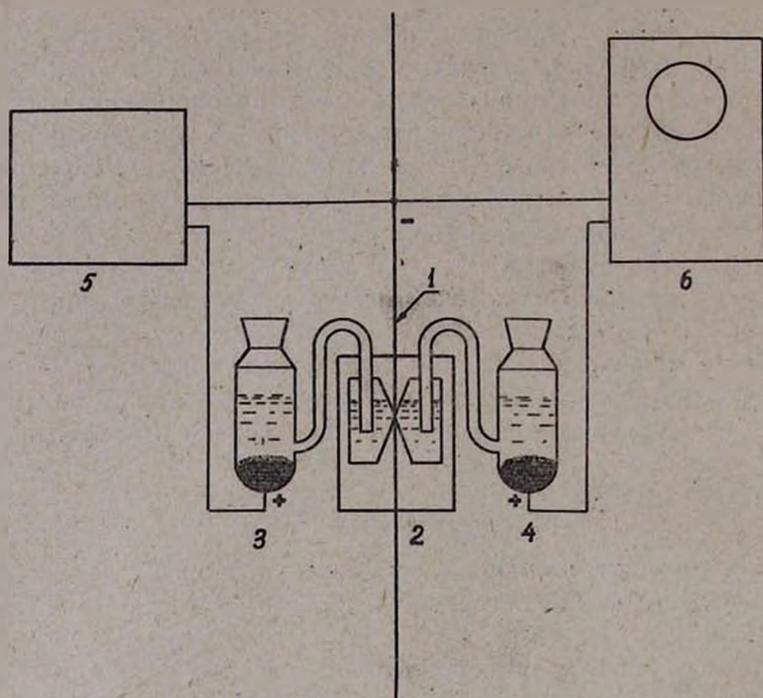


Рис. 1. Схема осциллополярографической установки: 1 — амальгамированный серебряный электрод, 2 — электролитическая ячейка, 3 и 4 — вспомогательные электроды (нас. к. э.), 5 — высокоомный потенциометр, 6 — осциллографический поляроскоп.

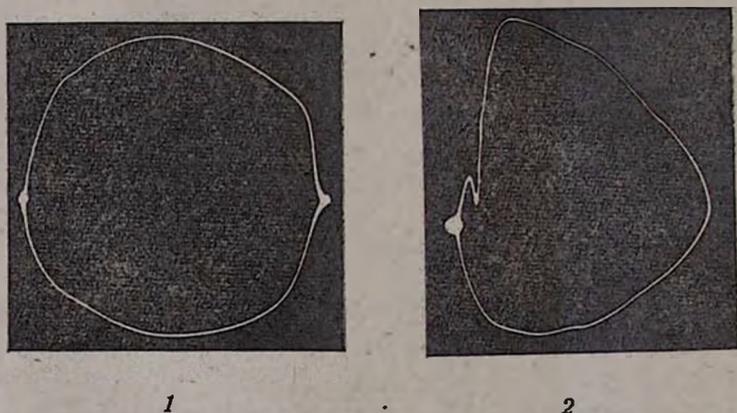
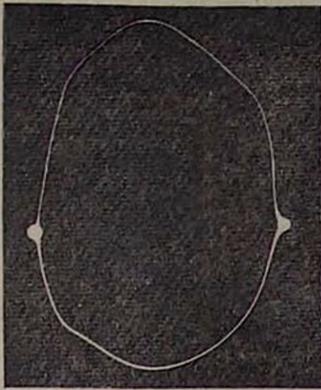


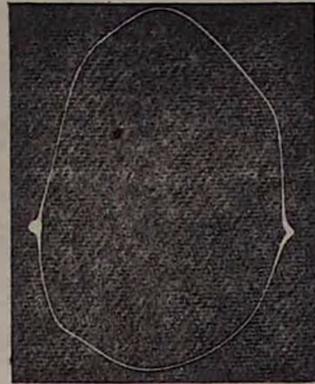
Рис. 2. Осциллополярограммы, полученные при поляризации электрода током в 0,8 мА в 2 н. NaOH: 1 — при оптимальном значении постоянной составляющей потенциала, 2 — при низком значении.

полностью исчезает. Как показали опыты, на появление и глубину этого зубца действуют величина постоянной составляющей потенциала, плотность поляризующего переменного тока и pH раствора.

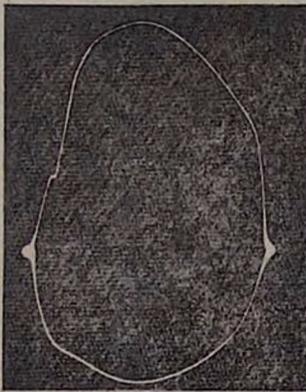
На рисунке 3 приведена серия осциллополярограмм, полученных поляризацией электрода в 1 н. NaOH переменным током в 0,8 мА



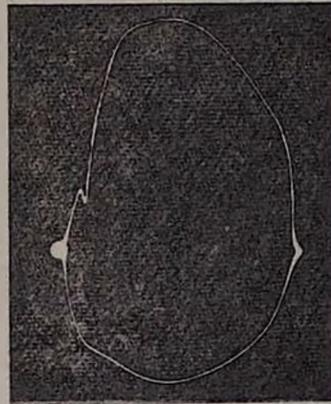
1



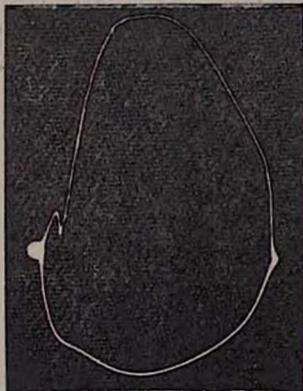
2



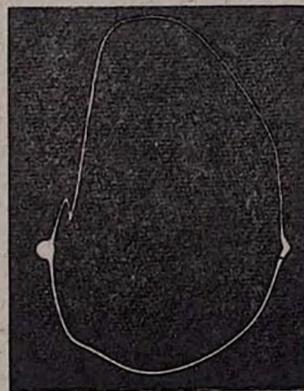
3



4



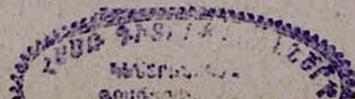
5

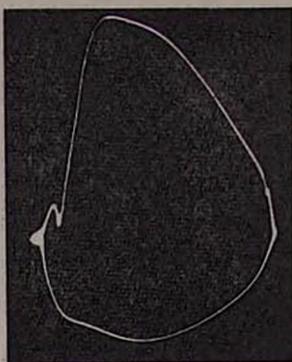


6

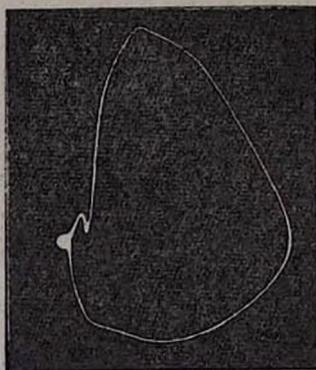
Рис. 3.

DA-5690

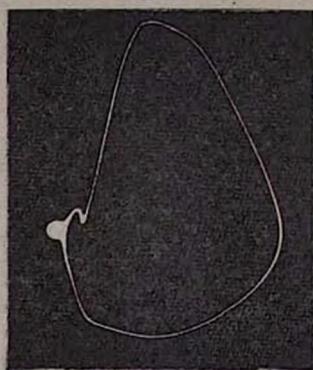




7



8



9

Рис. 3. Осциллополярограммы, полученные при поляризации электрода током в 0,8 мА в 1 н. NaOH при различных значениях постоянной составляющей потенциала (в в): 1 — (-1,2), 2 — (-1,1), 3 — (-1,0), 4 — (-0,95), 5 — (-0,9), 6 — (-0,8), 8 — (-0,6), 7 — (-0,7), 9 — (-0,5).

при различных значениях постоянной составляющей потенциала электрода.

Из них видно, что при потенциалах электрода выше $-1,0$ в кривые имеют характерную для чистого индиферентного электролита форму. При потенциале $-1,0$ в и ниже на кривых появляется один катодный зубец с потенциалом $-0,22$ в. С уменьшением отрицательного значения постоянной составляющей потенциала глубина зубца растет, однако при этом потенциал зубца не смещается. Аналогичное явление наблюдается при поляризации электрода переменным током в 1,3 мА, однако в этом случае катодный зубец с потенциалом $-0,22$ в появляется уже при постоянной составляющей потенциала электрода, равной $-1,1$ в.

В другой серии осциллополярограмм отображено влияние постоянной составляющей потенциала при поляризации электрода переменным током в 0,5 мА (рис. 4). Как видно из кривых, отмеченный

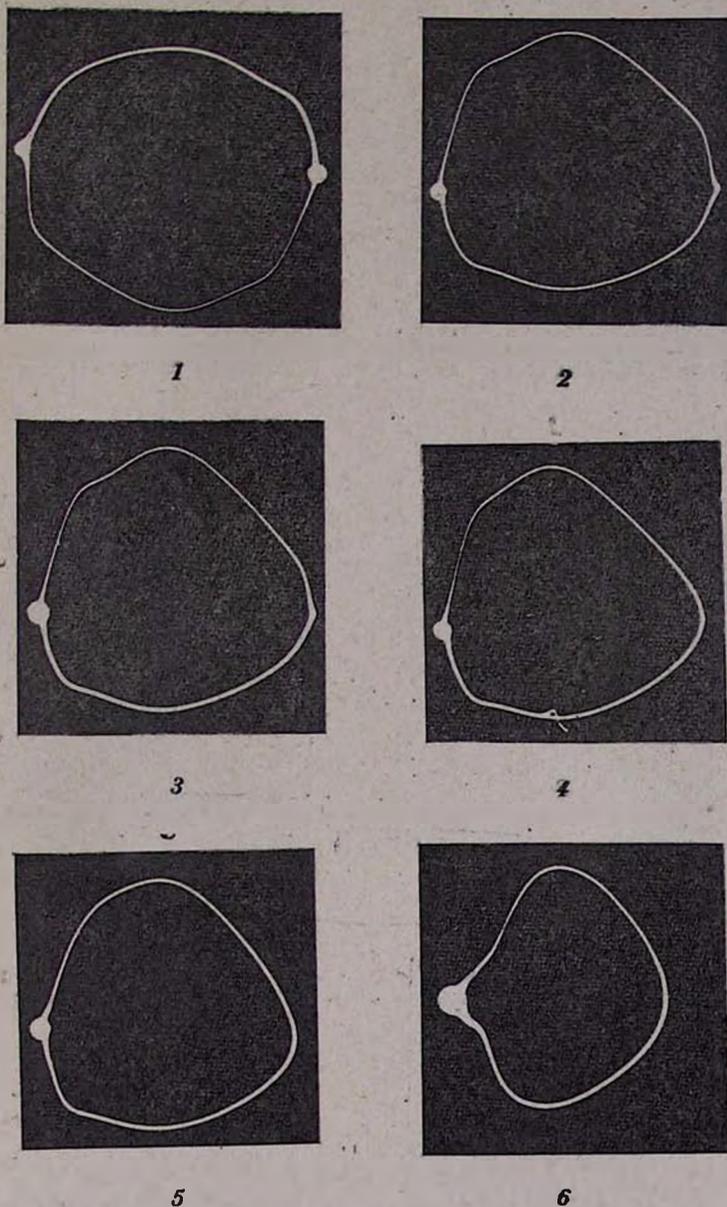


Рис. 4. Осциллополярограммы, полученные при поляризации электрода током в 0,5 мА в 1 н. NaOH при различных значениях постоянной составляющей потенциала (в в): 1—(-1,1), 2—(-1,0), 3—(-0,9), 4—(-0,8), 5—(-0,6), 6—(-0,4).

выше характерный зубец не появляется даже при понижении значения постоянной составляющей потенциала до $-0,4$ в. Аналогичное явление наблюдается при поляризации электрода током ниже 0,5 мА. Таким образом, появлению зубца способствуют, с одной стороны, понижение значения постоянной составляющей потенциала, с другой—повышение плотности поляризующего переменного тока.

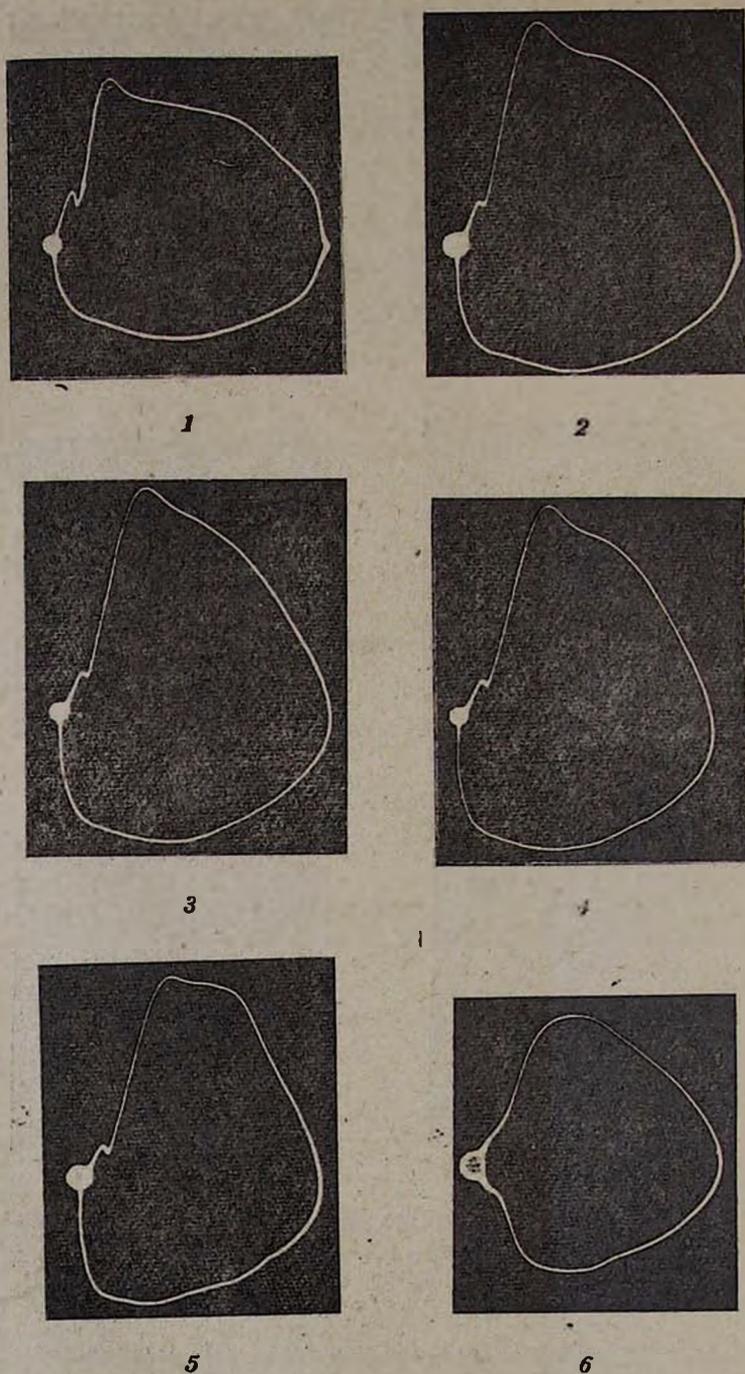


Рис. 5. Осциллополярограммы, полученные при поляризации электрода током в 0,8 мА в буферных растворах: 1—рН 13,5 (−0,95), 2—рН 13 (−0,8), 3—рН 12,5 (−0,7), 4—рН 12 (−0,6), 5—рН 11,5 (−0,5), 6—рН 10,5 (−0,4). В скобках указаны значения постоянной составляющей потенциала (в в), по достижении которых появляется зубец.

На рисунке 5 приведен ряд осциллополюрограмм, полученных в буферных растворах в интервале рН от 10 до 13,5. Из них следует, что, чем ниже рН, тем меньше значение постоянной составляющей потенциала, при котором наблюдается появление зубца. В изучаемых условиях при $\text{pH} < 11$ зубец не удается получить даже в случае предельного понижения величины постоянной составляющей потенциала.

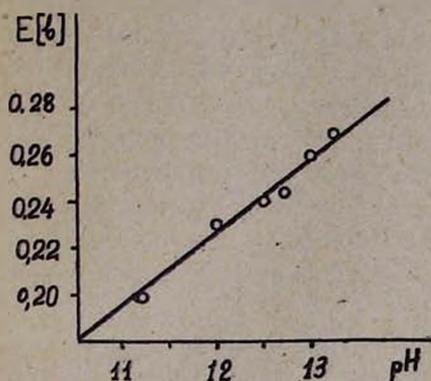


Рис. 6. Зависимость потенциала зубца от рН раствора.

Измерения, показали, что потенциал зубца зависит от рН раствора, при этом повышение рН на единицу вызывает смещение потенциала зубца примерно на 30 мв в отрицательную сторону (рис. 6).

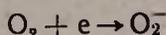
Обсуждение результатов

Из приведенных данных следует, что в определенных условиях на осциллополюрограммах, ограждающих зависимость $dE/dt = f(E)$ при поляризации переменным током амальгмированного серебряного

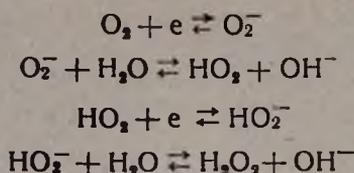
электрода в щелочных растворах, содержащих O_2 , наблюдается характерный катодный зубец, соответствующий, очевидно, процессу восстановления кислорода.

Как показал Акобян [11], в полярографии с переменным током восстановлению кислорода на капельном ртутном электроде в нейтральной и щелочной средах соответствует ток, потенциал которого лежит в пределах 0,1—0,2 в по сравнению с потенциалом нас. к. э.

Измеряя методом переменного тока [12а] поляризационное сопротивление на капельном ртутном электроде в зависимости от потенциала, Грем показал [12б], что в чистых электролитах наличие растворенного кислорода не сказывается на ходе кривой, между тем присутствие следов иона свинца вызывает резкий пик в области потенциала восстановления кислорода (0,1—0,2 в по сравнению с нас. к. э.). Грем объясняет это каталитическим ускорением процесса восстановления кислорода ионами свинца, что и отражается на кривой в виде резкого изменения поляризационного сопротивления с потенциалом. По мнению указанных авторов, в обоих случаях наблюдаемые пики соответствуют реакции восстановления кислорода:



Как следует из полученных нами данных по зависимости потенциала зубца от рН раствора (рис. 6), в принятых нами условиях наблюдаемый осциллополюрографический зубец, по-видимому, соответствует равновесному восстановлению кислорода до перекиси водорода по реакции [8]:



В то же время наблюдаемое влияние рН на величину постоянной составляющей потенциала электрода, по достижении которой появляется катодный зубец восстановления кислорода, явно свидетельствует о том, что стадию $\text{O}_2 + e \rightleftharpoons \text{O}_2^-$ даже в сильнощелочной среде нельзя считать полностью обратимой. Об этом свидетельствует и то, что вплоть до рН 13.5 на осциллополярограмме не наблюдается анодный зубец обратной реакции. Между тем в осциллографической полярграфии переменным током критерием обратимости реакции является наличие на кривой $dE/dt = f(E)$ катодного и анодного зубцов с одним и тем же потенциалом [5].

В данном случае степень необратимости, характеризуемая разностью потенциалов прямой и обратной реакции, не превышает 100 мВ. Следует отметить, что потенциалы наблюдаемого нами осциллополярографического зубца на несколько десятков мВ превышают потенциалы пиков, описываемых в [11, 12]. Такое расхождение, по-видимому, можно объяснить тем, что при используемом нами методе поляризация электрода производится относительно сильными токами (0,8—1,3 мА), что затрудняет полное исключение омического падения потенциала.

Интересны закономерности влияния постоянной составляющей потенциала и плотности поляризующего тока на характер осциллополярографического зубца восстановления кислорода. Из рисунка 3 легко можно заметить, что с уменьшением величины постоянной составляющей потенциала увеличивается глубина зубца, что наблюдается при возрастании концентрации деполяризатора [13]. Это явление можно объяснить следующим образом. Как известно, в осциллографической полярграфии переменным током постоянная составляющая потенциала накладывается на электрод с целью достижения одинаковой плотности тока как в анодном, так и в катодном пределах поляризации электрода в данном электролите. В случае NaOH анодная поляризация электрода ограничивается электролитическим растворением ртути, катодная поляризация — выделением натрия.

Как видно из полученных данных, примерно одинаковая плотность тока в анодной и катодной области достигается при значении постоянной составляющей потенциала около—1,1 в. На осциллополярограмме это выражается тем, что яркость точек, соответствующих катодному и анодному пределам поляризации электрода, примерно одинакова. При уменьшении постоянной составляющей потенциала количество заряда, расходуемого на катодные процессы, по сравнению с анодным резко уменьшается. Начиная с 0,6 в и ниже основное количество

зарядов тратится на растворение ртути и частично на восстановление кислорода и на зарядку поверхности электрода. Так как поляризация электрода производится при постоянной силе тока, то длительность анодной поляризации будет значительно больше катодной. В описанных условиях весьма вероятна возможность увеличения количества кислорода у поверхности электрода: с одной стороны, путем диффузии, с другой — анодным процессом окисления перекиси водорода, образованной на поверхности электрода восстановлением кислорода.

Таким образом, чем меньше величина постоянной составляющей потенциала, тем больше равновесная концентрация кислорода у поверхности электрода и, следовательно, больше глубина осциллополярографического зубца восстановления кислорода.

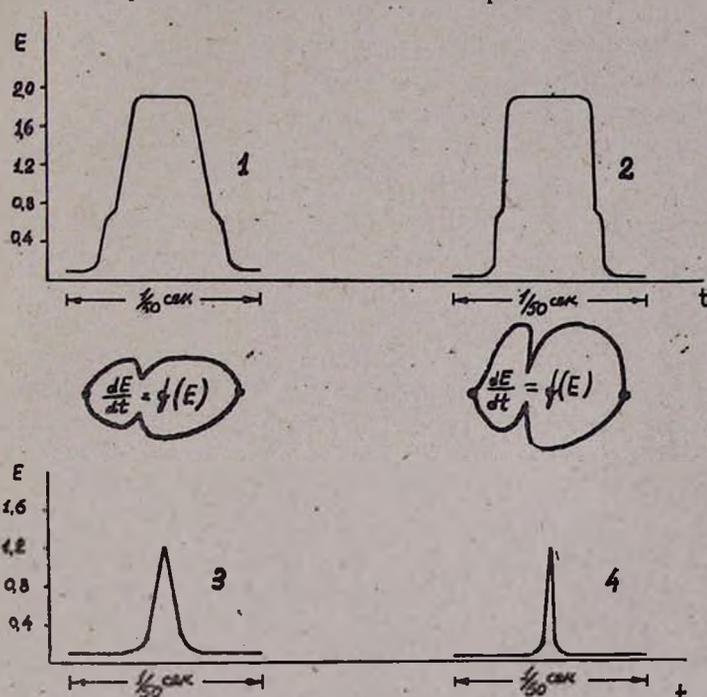


Рис. 7. E, t -осциллополярографические кривые для различных значений силы поляризующего тока и постоянной составляющей потенциала: 1—0,2 мА, 1,0 в; 2—0,8 мА, 1,0 в; 3—0,2 мА, 0,5 в; 4—0,8 мА, 0,5 в.

Выше (рис. 3 и 4), было показано, что повышение плотности тока способствует появлению зубца восстановления кислорода. Такое влияние плотности тока, вероятно, можно объяснить, с одной стороны, повышением чувствительности метода, с другой — ростом приэлектродной концентрации кислорода вследствие увеличения продолжительности анодной поляризации электрода. Это легко можно показать с помощью кривых потенциал—время (E, t), получаемых в осциллополярографической полярографии переменным током.

На рисунке 7 изображен ряд E, t -кривых, построенных для амальгамированного серебряного электрода, емкость которого в среднем принята равной $0,32 \mu\text{F}^*$. Кривая 1 относится к случаю, когда сила поляризующего переменного тока равна $0,2 \text{ мА}$, а кривая 2— $0,8 \text{ мА}$. Как видно из кривых, во втором случае задержка потенциала выражена более резко, чем на кривой $dE/dt = f(E)$, отраженной более острым и глубоким зубцом. E, t -кривые 3 и 4 рисунка 7 относятся к низким значениям постоянной составляющей потенциала, когда поляризация электрода переменным током происходит в относительно узком интервале потенциалов. Сравнивая эти кривые, легко можно убедиться, что при высокой плотности тока продолжительность анодной поляризации электрода значительно возрастает.

Следует заметить также, что во всех случаях на кривых $dE/dt = f(E)$ осциллополярмографическому процессу восстановления кислорода соответствует только один зубец. Это свидетельствует о том, что, в данном случае, реакция дальнейшего восстановления перекиси водорода в воду в силу кинетических затруднений не осуществляется.

В ы в о д ы

Показана возможность определения растворенного в электролитах кислорода в осциллографической полярографии переменным током применением твердого амальгамированного серебряного электрода с обновляющейся поверхностью.

На этом электроде при высоких плотностях поляризующего переменного тока и низких значениях постоянной составляющей потенциала в растворах с $\text{pH} > 11$ кислород восстанавливается до перекиси водорода. Дальнейшее восстановление перекиси водорода до воды в принятых нами условиях эксперимента не наблюдается.

На амальгамированном серебряном электроде в щелочных растворах вплоть до $\text{pH} 13,5$ восстановление кислорода в перекись водорода не является полностью обратимым. Степень необрагимости характеризуется разностью между потенциалом прямой и обратной реакций, которая в интервале $\text{pH} 11,5—13,5$ не превышает 100 мВ .

На примере восстановления кислорода показано, что чувствительность метода осциллографической полярографии переменным током по отношению к необратимым электродным реакциям заметно повышается, когда поляризация электрода производится током большой плотности при низком значении постоянной составляющей потенциала. Это явление объясняется возрастанием приэлектродной концентрации деполяризатора.

Институт органической химии

АН АрмССР

Словацкий филиал фармакологического института

Чехословацкой Академии наук

Поступило 26 VI 1964

* Эта величина рассчитана исходя из того, что значение емкости двойного электрического слоя в концентрированных растворах для положительно заряженной поверхности равно $36 \mu\text{F}$ и для отрицательно заряженной $18 \mu\text{F}$ [2].

Է. Օ. Հայկազյան և Լ. Մոլնար

ԷԼԵԿՏՐՈԼԻՏՆԵՐՈՒՄ ԼՈՒՄՎԱԾ ԹՅՎԱԾՆԻ ՎԱՐՔԸ ՕՍՑԻԼՈԳՐԱՖԻԱԿԱՆ ՊՈԼՅԱՐՈԳՐԱՖԻԱՑԻԱՅԻՄ

Ա մ փ ո փ ո մ

Ներկա աշխատանքում ուսումնասիրվել է էլեկտրոլիտներում լուծված թթվածնի օսցիլոպոլլարոգրաֆիական վերականգնումը անընդհատ նորացվող մակերես ունեցող ամալգամված արծաթե պինդ էլեկտրոդի վրա: Ցույց է տրված, որ փոփոխական հոսանքի խտության բարձր արժեքների և պոտենցիալի հաստատուն բաղադրիչի ցածր արժեքների դեպքում 11-ից բարձր pH ունեցող լուծույթներում լուծված թթվածինը նշված էլեկտրոդի վրա վերականգնվում է մինչև ջրածնի պերօքսիդ: Վերջինիս հետագա վերականգնումը ջրի՝ ներկա աշխատանքի փորձի պայմաններում չի նկատվում:

Թթվածնի վերականգնման օրինակի վրա ցույց է տրված, որ փոփոխական հոսանքի օսցիլոգրաֆիական պոլլարոգրաֆիալի մեթոդի զգալուն-թյունը անդարձելի պրոցեսների նկատմամբ զգալիորեն մեծանում է, երբ էլեկտրոդը բևեռացվում է փոփոխական հոսանքի բարձր խտության պայմաններում: Այդ բացատրվում է էլեկտրոդի մակերեսին մոտ շերտերում դեպոլլարիզատորի հավասարակշիռ կոնցենտրացիալի մեծացումով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Յ. Ա. Կոֆա, Կ. Բ. Շեմշելևիչ, Ե. Ս. Անդրեևա, *ЖФХ* **23**, 828 (1949); Բ. Ս. Բազոցկի, Դ. Լ. Մոտով, *ДАН СССР* **71**, 301 (1950); Բ. Ս. Բազոցկի, Ն. Ե. Կոլոկովա, *ДАН СССР* **85**, 599 (1952); Ա. Ի. Կրասիլցիկով, *ЖФХ* **23**, 332 (1949).
2. Ա. Ն. Փրյուկին, Բ. Ս. Բազոցկի, Յ. Ա. Կոֆա, Բ. Ն. Կաբանով, *Кинетика электродных процессов*. МГУ, Москва, 1952, 201, 21.
3. Կ. Ս. Գոխտայն, *ЖАХ* **15**, 541 (1960); Докт. диссертация, Москва, 1961; *H. Imai*, *Bull. Chem. Soc. Japan* **29**, 276, 281 (1956); *D. C. Kaufman, J. W. Loreland, P. J. Elving*, *J. Phys. Chem.* **63**, 217 (1959).
4. *W. Kemula, B. Behr*, *Roczn. Chem.* **28**, 259 (1952).
5. *J. Heyrovsky*, *Trans. Farad. Soc.* **1**, 212 (1947); *R. Kalvoda*, *Progress. in polarography* **2**, N. Y.—London, 1962, 449.
6. *G. C. Barker, R. Faircloth, A. W. Gardner*, *AERE, C/R—1786*, 1958.; *С. Б. Цфасман*, *Зав. лаб.* **26**, 1064 (1960).
7. *Б. Б. Дамаскин, О. А. Петруй, Н. В. Николаева-Федорович*, *ЖФХ* **35**, 2643 (1960).
8. *R. Kalvoda, J. Macku*, *Chem. Listy* **49**, 1565 (1955); *L. Molnar, E. Biro*, *Chem. zvesti* **14**, 849 (1960).
9. *Э. А. Айказян*, *Изв. АН АрмССР, ХН* **17**, 477 (1964).
10. *L. Molnar, K. Malnarova*, *Chem. zvesti* **10**, 228 (1956).
11. *S. Hakobian*, *Australian J. Chem.* **6**, 211 (1953).
- 12a. *D. C. Graham*, *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 1207 (1941); **68**, 301 (1946); **71**, 2975 (1950); **6**, *Anal. Chem.* **30**, 1736 (1958).
13. *J. Dolezal, P. Hofmann*, *Chem. Listy* **48**, 1610 (1954); *R. Kalvoda*, *Chem. Listy* **49**, 759 (1955); *K. Micka*, *Z. Phys. Chem.* **206**, 345 (1957).