

ВЛИЯНИЕ АНИОНА НА ЕМКОСТЬ РТУТНОГО ЭЛЕКТРОДА В РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ

М. Ворсина и А. Фружкин

Как показала предыдущая работа [1], измерения емкости ртутного электрода в разбавленных растворах поливалентных катионов позволяют обнаружить некоторые новые адсорбционные явления. Представлялось в связи с этим интересным распространить эти измерения также и на растворы солей с различными анионами. Эта часть работы, к сожалению, не могла быть проведена с достаточной полнотой, но некоторые из полученных результатов все же представляют несомненный интерес. Методика измерения была та же, что и в цитированной работе. Применявшиеся соли прокаливались для разрушения органических примесей до 450—500°, в случае KBr и KJ в атмосфере водорода. Растворы бромистого водорода готовились из газообразного HBr, растворы NaOH разложением амальгамы Na, полученной электролитическим путем. Результаты измерений приведены на рис. 1—5 и в табл. 1, где даны значения минимальной емкости $C_{\min}$ и потенциала электрода, соответствующего этому значению, измеренного относительно нормального каломелевого электрода.

Таблица 1

Р а с т в о р		$C \times 10^6$ мин	$\varphi_{\min}$	$C \times 10^6$ мин выч. по ур. (1)
$2 \cdot 10^{-4}$ 10^{-3} 10^{-2}	N NaOH	4,3	—0,49	2,9 (3×10^{-6})
		7,2	—0,47	5,5 ($5,9 \times 10^{-6}$)
		15,3	—0,46	11,0 ($11,7 \times 10^{-6}$)
10^{-3} 10^{-2}	N Na ₂ SO ₄	7,4	—0,47	6,3
		13,8	—0,50	12,0
10^{-4} 10^{-3} 10^{-2}	N H ₂ SO ₄	4,2	—0,50	2,5
		8,1	—0,50	
		14,4	—0,50	
10^{-3} 10^{-2}	N KCl	7,9	—0,51	
		14,7	—0,52	
10^{-4} 10^{-3}	N HCl	3,9	—0,51	2,1 ($2,15 \times 10^{-6}$)
		7,9	—0,51	
10^{-3}	N KBr	11,9	—0,56	
10^{-4} 10^{-3}	N HBr	5,3	—0,51	
		11,4	—0,56	
10^{-5}	N KJ + 10^{-3} N HCl . . .	15,4	—0,56	

В последнем столбце табл. 1 содержатся значения минимальной емкости, вычисленной по теории Штерна без учета специфической адсорбции.

Из уравнения (6) предыдущей работы получается для $(\partial\varepsilon/\partial x)_{\min}$ в случае одно-одновалентного электролита

$$\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial x}\right)_{\min} = 2cdF + \left(\frac{RTD}{2\pi}\right)^{1/2} c^{1/2},$$

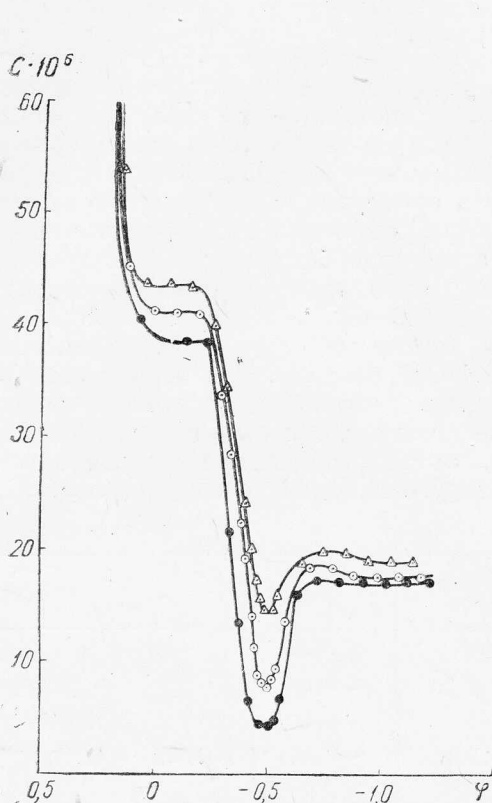


Рис. 1. Зависимость емкости от потенциала в растворах H_2SO_4 : ● — 10^{-4} N H_2SO_4 , ○ — 10^{-3} N H_2SO_4 , △ — 10^{-2} N H_2SO_4

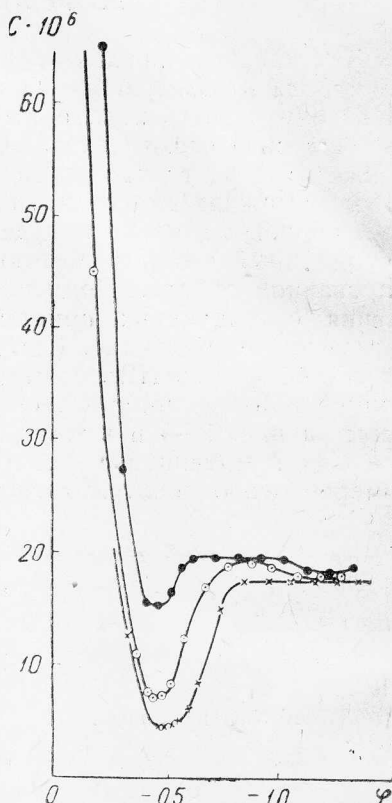


Рис. 2. Зависимость емкости от потенциала в растворах NaOH: × — $2 \cdot 10^{-4}$ N NaOH, ○ — 10^{-3} N NaOH, ● — 10^{-2} N NaOH, ● — 10^{-1} N NaOH

и подобным же образом для одно-двухвалентного электролита

$$\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial x}\right)_{\min} = 3cdF + \left(\frac{3}{2}\right)^{1/2} \left(\frac{RTD}{2\pi}\right)^{1/2} c^{1/2},$$

а отсюда на основании уравнения (5) той же работы:

$$C_{\min} = \frac{K \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial x}\right)_{\min}}{\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial x}\right)_{\min} + \frac{RT}{F} K}. \quad (1)$$

С помощью ур. (1), принимая $K = 19 \cdot 10^{-6}$, и были получены приведенные вычисленные значения $C_{\min}$. Как видно, наблюдаемые значения $C_{\min}$ всегда превышают вычисленные, причем величина $C_{\min}$ растет

вместе с адсорбируемостью аниона. Так, при концентрации $c=10^{-3} N$, $C_{\min}=7,2 \cdot 10^{-6}$ в растворе NaOH, $C_{\min}=7,9 \cdot 10^{-6}$ в растворе KCl и $C_{\min}=11,9 \cdot 10^{-6}$ в KBr. При $c=10^{-4} N$ $C_{\min}=3,9 \cdot 10^{-6}$ в случае HCl и $5,3 \cdot 10^{-6}$ в случае HBr. При концентрации $c=10^{-2} N$ в присутствии ионов Br минимума на кривой емкости уже не наблюдается, в случае же иона J (рис. 5) минимум исчезает даже при концентрации $c=10^{-4} N$.

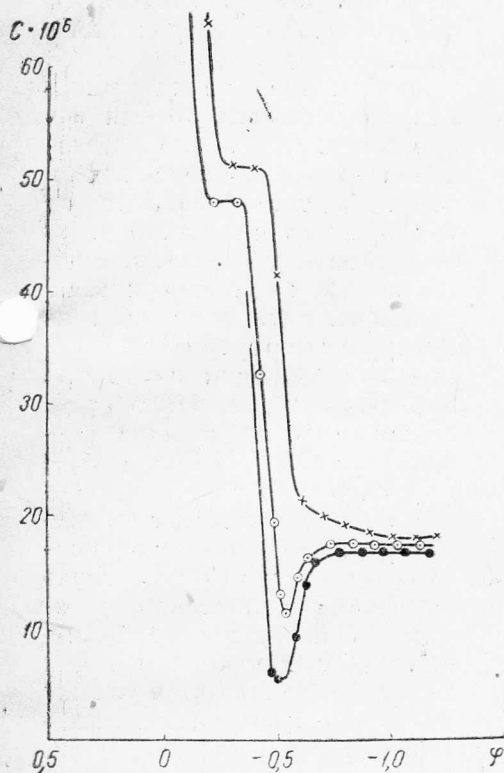


Рис. 3. Зависимость емкости от потенциала в растворах HBr:

● — ● — $10^{-4} N$ HBr, ○ — ○ — $10^{-3} N$ HBr,
× — × — $10^{-2} N$ HBr

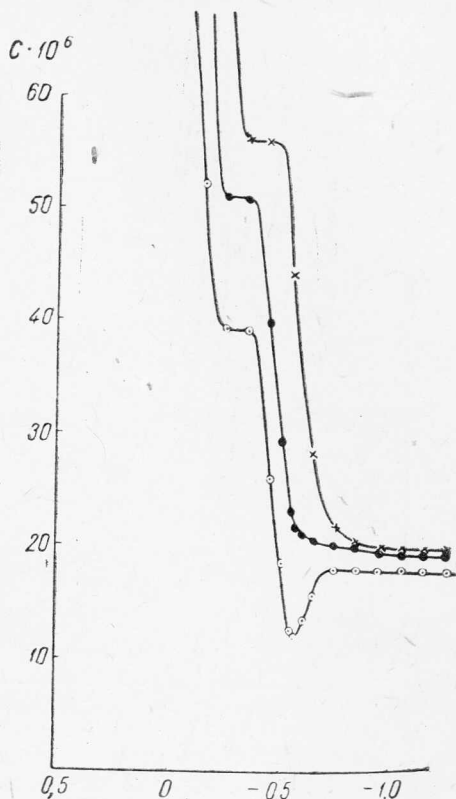


Рис. 4. Зависимость емкости от потенциала в растворах KBr:

○ — ○ — $10^{-3} N$ KBr, ● — ● — $10^{-2} N$ KBr,
× — × — $10^{-1} N$ KBr

Расхождения между наблюдаемыми и вычисленными значениями $C_{\min}$ меньше всего для случая таких электролитов, которые, как NaOH, не понижают или даже, как Na_2SO_4 , повышают пограничное натяжение ртуть — раствор в точке нулевого заряда. Расхождение это может быть еще несколько снижено, если при вычислении $C_{\min}$ не принимать $K=19 \cdot 10^{-6}$, а учитывать, что емкость гельгольцевского слоя имеет более высокое значение в присутствии аниона, чем в присутствии катиона. Это было уже сделано в первой части работы [2], где были даны соответственным образом видоизмененные уравнения теории Штерна и проведены численные расчеты для случая $K_1=38 \cdot 10^{-6}$ и $K_2=20 \cdot 10^{-6}$, причем первое значение относится к положительно заряженной поверхности, а второе — к отрицательной; значения $C_{\min}$, полученные таким путем, приведены в последнем столбце табл. 1 в скобках. Однако и после введения этой поправки наблюдаемые значения $C_{\min}$ остаются, как видно из табл. 1, заметно выше вычисленных. Как будет показано далее, наличие специфической адсорбции ионов должно приводить к увеличению минимальной емкости; то обстоятельство, что увеличенные емкости наблюдаются

и в случае электролитов, повышающих пограничное натяжение как Na_2SO_4 , заставляет думать, что в этом случае наряду с отрицательной адсорбцией в слое, непосредственно прилегающем к поверхности металла, на больших расстояниях все же имеется некоторая специфическая положительная адсорбция, увеличивающая концентрацию ионов по сравнению с теми значениями, которые получались бы под действием одного только электрического поля.

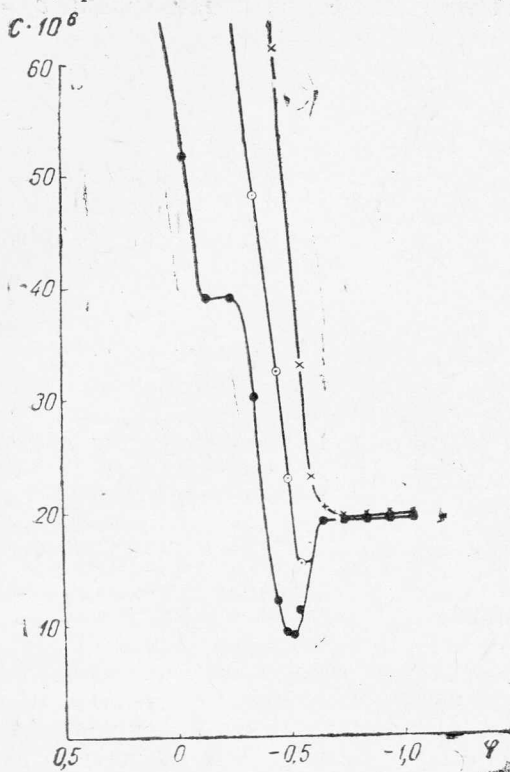


Рис. 5. Зависимость емкости от потенциала в растворах $10^{-3} \text{ N HCl} + \text{KJ}$ ●—●— 10^{-3} N HCl , ○—○— $10^{-3} \text{ N HCl} + 10^{-5} \text{ N KJ}$, ×—×— $10^{-3} \text{ N HCl} + 10^{-4} \text{ N KJ}$

данными для достаточно разбавленных растворов. При концентрации $c=1 \text{ N}$ из электрокапиллярных измерений для φ_0 получается: в случае KOH —0,47, K_2SO_4 —0,48, H_2SO_4 —0,51, KCl —0,56, KBr —0,65 и KJ —0,82, при $c=0,01 \text{ N}$ для NaCl —0,52, NaBr —0,58, KJ —0,66.*

Как видно из сопоставления значений $\varphi_{\min}$ и φ_0 , обе величины при изменении природы аниона изменяются в том же направлении, причем, насколько можно судить по значениям, наблюдаемым в растворах KBr и NaBr , к сожалению, относящимся к разным концентрациям, специфическая адсорбция аниона, вероятно, несколько сильнее сказывается на величине $\varphi_{\min}$, чем на φ_0 . Если правильно предположение, согласно которому точка нулевого заряда ртути при отсутствии специфической адсорбции лежит при $\varphi = -0,50$, то не совсем понятно, почему в растворах NaOH , Na_2SO_4 и K_2SO_4 как $\varphi_{\min}$, так и φ_0 имеют менее отрицательные значения. Это явление можно было бы объяснить, допустив, что в этих растворах имеется некоторая специфическая адсорбция катиона, превышающая адсорбцию аниона, или же, что в отсутствии специфической адсорбции φ_0 лежит не при $-0,50$, а при несколько менее отрицательных потенциалах. Для

Положение точки минимальной емкости по оси абсцисс, как это видно из значений $\varphi_{\min}$, приведенных в табл. 1, также зависит от адсорбируемости аниона. В растворе электролитов, анионы которых не обнаруживают специфической адсорбции на поверхности ртути (OH^- , SO_4^{2-}) при концентрации $c=10^{-3} \text{ N}$, наблюдаются значения $\varphi_{\min}$, лежащие в пределах 0,47—0,50, для 10^{-3} N KCl $\varphi_{\min} = -0,51$, $c=10^{-3} \text{ N KBr}$ $\varphi = -0,56$, а KJ вызывает смещение $\varphi_{\min}$ до $-0,56$ уже при концентрации $c=10^{-5} \text{ N}$. Было бы весьма желательно сопоставить наблюдаемые значения $\varphi_{\min}$ с положением точки нулевого заряда φ_0 в тех же растворах. К сожалению, хотя определение этой величины даже при значительных разбавлениях вполне возможно, на сегодня мы не располагаем соответствующими опытными

* Данные для $c=0,01 \text{ N}$ заимствованы у Есина и Шихова [3].

решения этого вопроса необходимы более точные измерения величины φ_0 и $\varphi_{\min}$ в разбавленных растворах электролитов.

Вопрос о положении минимума на кривой емкости является довольно сложным, так как величины $\varphi_{\min}$ и $C_{\min}$ должны зависеть от ряда факторов, даже если ограничиться теми упрощенными представлениями, с которыми оперирует теория двойного слоя Штерна.

В первой нашей работе были даны кривые зависимости емкости от потенциала, вычисленные по видоизмененной теории Штерна с учетом различия в значениях емкости гельмгольцевского слоя для положительно и отрицательно заряженных поверхностей. Различие это приводит к асимметрии кривой емкости, и так как емкости выше в случае положительно заряженной поверхности, то $\varphi_{\min}$ смещается в сторону потенциалов, соответствующих отрицательному заряду поверхности металла. При значениях $K_1 = 38 \cdot 10^{-6}$ и $K_2 = 20 \cdot 10^{-6}$ были вычислены следующие величины смещения $\varphi_{\min}$ относительно точки нулевого заряда: $-0,01$ для $c = 10^{-4} N$, $-0,02$ для $c = 10^{-3} N$, $-0,05$ для $c = 10^{-2} N$. Вследующей работе

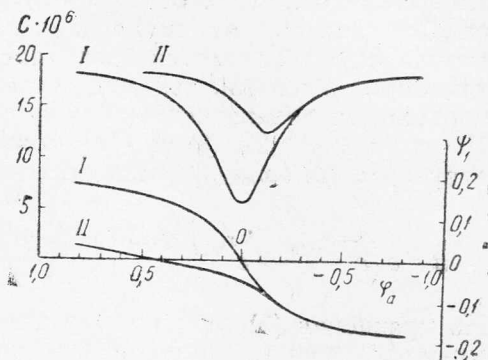


Рис. 6. Влияние специфической адсорбции аниона на емкость и φ_1 -потенциал по теории Штерна ($k = 19 \cdot 10^{-6}$, $c = 10^{-6}$ г-экв. / см³). I — емкость φ_1 -потенциал при специфической работе адсорбции аниона, равной нулю. II — те же величины при работе адсорбции, равной $8RT$

при рассмотрении явлений, наблюдаемых в растворах поливалентных катионов, было показано, что увеличение валентности одного из ионов также вызывает смещение минимума емкости в сторону потенциалов, при которых адсорбция этого иона затруднена. Количественно этот эффект, однако, даже для электролитов типа ThCl_4 не велик. Несомненно, что наибольшее влияние на положение минимума емкости и величину минимальной емкости имеет наличие специфической адсорбируемости у одного из ионов. Причина этого явления делается ясной, если обратиться к уравнениям теории Штерна, хотя последняя как раз в случае специфической адсорбции анионов дает лишь очень грубое приближение [4]. При наличии специфической адсорбции аниона и малом заполнении поверхности для величины заряда поверхности для электролита с одновалентным катионом получаются (см. предыдущее сообщение) уравнения (2) и (3)

$$\varepsilon = -\varepsilon_1 - \varepsilon_2, \quad (2)$$

$$\varepsilon_1 = dF c (e^{-x} - e^{\nu_a x + \Phi_- / RT}), \quad (3)$$

$$\varepsilon_2 = \pm \left(\frac{RTD}{2\pi} \right)^{1/2} c^{1/2} [(e^{-x} - 1) + \frac{1}{\nu_a} (e^{\nu_a x} - 1)]^{1/2}, \quad (4)$$

где c — концентрация электролита в г-экв. в см³, ν_a — валентность аниона, а Φ_- — его работа адсорбции. Для случая одновалентного аниона выражение для заряда диффузного слоя ε_2 приобретает, как известно, особенно простую форму

$$\varepsilon_2 = \left(\frac{RTD}{2\pi} \right)^{1/2} c^{1/2} (e^{-x/2} - e^{x/2}) \quad (4a)$$

Из выражений ε_1 и ε_2 видно, что в том случае, когда Φ_- отлично от нуля, минимумы $-\partial \varepsilon_1 / \partial x$ и $-\partial \varepsilon_2 / \partial x$ лежат при различных значениях x , в частности, при $\nu_a = 1$ минимум $-\partial \varepsilon_1 / \partial x$ соответствует

$x = -\Phi_-/2RT$, а минимум $-\partial\epsilon_2/\partial x$ $x=0$. Так как, кроме того, обе эти величины при удалении от минимума быстро возрастают, то минимальное значение $\partial\epsilon/\partial x$ согласно уравнению (2) значительно превышает сумму минимальных значений $-\partial\epsilon_1/\partial x$ и $-\partial\epsilon_2/\partial x$. Ввиду того, что закон спадания сил, вызывающих специфическую адсорбцию ионов и электрического поля в двойном слое, во всяком случае, различен, вывод этот сохраняет свою силу и при предположениях о строении двойного слоя, отличных от тех, которые легли в основу теории Штерна. Сглаживание минимума при наличии специфической адсорбции аниона еще усиливается благодаря возрастанию емкости при замене катионов анионами, так что в результате при более высоких концентрациях поверхностно-активного аниона минимум исчезает вовсе. Из уравнений (2), (3) и (4а) можно определить значение, соответствующее $(\partial\epsilon/\partial x)_{\min}$, а следовательно, и $C_{\min}$:

$$dFc \left(e^{-x_{\min}} - e^{x_{\min} + \Phi_-/RT} \right) + \left(\frac{RTD}{2\pi} \right)^{1/2} c^{1/2} \cdot \frac{1}{4} \left(e^{-\frac{x_{\min}}{2}} - e^{\frac{x_{\min}}{2}} \right) = 0. \quad (5)$$

Из уравнения (5) следует, что значение $x_{\min}$ совпадает с тем значением x , при котором в растворе с концентрацией, в 16 раз превышающей концентрацию данного раствора, величина ϵ обращается в нуль. Таким образом, величина $x_{\min}$ более отрицательна, чем значение в соответствующей точке нулевого заряда данного раствора и в минимуме емкости $\epsilon < 0$ и, следовательно, $\varphi_a < \psi_1$ (см. уравнение (1) предыдущей работы). Так как, далее, в точке нулевого заряда $\varphi_a = \psi_1$, то из всего выше сказанного следуют, что минимум емкости лежит при более отрицательном φ_a , чем точка нулевого заряда, т. е. специфическая адсорбция должна вызывать более сильное смещение этой точки, чем точки нулевого заряда.

На рис. 6 изображены зависимости величины $C = \partial\epsilon/\partial\varphi_a$ от φ_a , т. е. потенциала электрода, отсчитанного от точки нулевого заряда в отсутствие специфической адсорбции, вычисленные с помощью уравнений (2), (3) и (4а) и соотношения

$$\varphi_a = \frac{\epsilon}{K} + \frac{RT}{F} x, \quad (6)$$

принимая $\gamma_a = 1$, $K = 19 \cdot 10^{-6}$, $c = 10^{-6}$ г-экв. в см³, $\Phi_- = 8RT$ (верхняя кривая) и для сравнения $\Phi_- = 0$ (нижняя кривая). Величина $(\varphi_a)_{\min}$ при $\Phi_- = 8RT$ равна $-0,12$, что соответствует в обозначениях табл. 1 $\varphi_{\min} = -0,62$. Точка нулевого заряда, как указывает расчет, лежит в этом случае при $\varphi_a = -0,065$. Смещение последней точки, таким образом, действительно меньше, чем смещение минимума емкости. $C_{\min}$ равно $12,4 \cdot 10^{-6}$ вместо $5,5 \cdot 10^{-6}$, значения, которое получается при отсутствии специфической адсорбции ($\Phi_- = 0$). На рис. 6 приведены еще потенциалы ψ_1 в зависимости от φ для обоих значений Φ_- . Как и следовало ожидать, специфическая адсорбция аниона вызывает сдвиг ψ_1 потенциалов в сторону более отрицательных значений по сравнению со случаем неактивного электролита, если поверхность не несет значительного отрицательного заряда, вследствие чего нулевая точка для ψ_1 смещается в сторону положительных φ_a . При $\Phi_- = 8RT$ значение $\psi_1 = 0$ соответствует $\varphi_a = 0,47$. Используя терминологию, принятую в коллоидной химии, эту точку можно было бы назвать изоэлектрической точкой металла, а точку нулевого заряда изоионной. При наличии специфической адсорбции изоэлектрическая и изоионная точки металла оказываются, таким образом, смещенными в противоположные стороны по отношению к нулевому значению φ_a . Кривые рис. 6 дают ясную картину влияния специфической адсорбции на ход величины $\partial\epsilon/\partial\varphi$; для сравнения с опытными данными было бы

целесообразнее учесть одновременно влияние специфической адсорбции и изменения емкости гельмгольцевского слоя при замене катионов на анионы. Для этого, идя по тому пути, который был намечен в нашей первой работе, нужно рассматривать величину K в уравнении (6), как функцию x , определяемую соотношением (при $\nu_a = 1$):

$$K = (K_1 e^{x + \Phi - /RT} + K_2 e^{-x}) : (e^{x + \Phi - /RT} + e^{-x}). \quad (7)$$

Уравнения (6), (7), (2), (3) и (4а) вместе с соотношением

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial \varphi_a} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial x} \cdot \frac{\partial \varphi_a}{\partial x}$$

позволяют выразить φ_a и $\partial \varepsilon / \partial \varphi_a$ через x , а следовательно, найти зависимость $\partial \varepsilon / \partial \varphi_a$ от φ_a и для этого несколько более сложного случая.

На положительных ветвях кривых емкости в случае анионов SO_4^{2-} , Cl^- и Br^- наблюдаются площадки, которые до некоторой степени аналогичны площадке на отрицательной ветви. Как видно из кривых для KCl , приведенных в нашей первой работе, при повышении концентрации вместо этой площадки на C , φ кривой появляется минимум. Имеющийся опытный материал, однако, недостаточен для того, чтобы составить себе представление о природе соответствующих адсорбционных процессов.

Выводы

1. Величины минимального значения дифференциальной емкости и соответствующего ей значения потенциала в разбавленных растворах зависят от адсорбируемости аниона. При увеличении последней минимальная емкость возрастает, и минимум емкости смещается в сторону более отрицательных потенциалов. В присутствии сильно адсорбирующихся анионов (J^-) в не слишком малой концентрации минимум на кривой емкости исчезает вовсе.

2. Значения минимальной емкости, наблюдаемые в растворах электролитов, которые не понижают пограничного натяжения ртуть — раствор и в которых, следовательно, специфическая адсорбция анионов слабее всего выражена (NaOH , NaSO_4), все же заметно превышают значения, вычисленные из теории двойного слоя.

3. Влияние специфической адсорбции аниона на величину и положение минимума емкости может быть качественно истолковано на основании теории двойного слоя Штерна.

Москва, Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова;
Академия Наук СССР,
Коллоидо-электрохимический институт

Поступила
1.XI.1943

ЛИТЕРАТУРА

1. Ворсина и Фрумкин. Журн. физ. хим., 17, 295, 1943.
2. Ворсина и Фрумкин, ДАН, 24, 918, 1939.
3. Есин и Шихов, Журн. физ. хим., 17, 236, 1943.
4. Есин и Шихов, loc. cit.; Есин и Марков, Журн. физ. хим., 13, 318, 1939; Whitney a. Grahame, J. Chem. Phys., 9, 827, 1941.