

Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

А. Н. Фрумкин,
Б. Б. Дамаскин, Н. В. Николаева-Федорович,
Сверхэквивалентная адсорбция катионов на отрицательно заряженной поверхности ртути, *Докл. АН СССР*, 1957, том 115, номер 4, 751–754

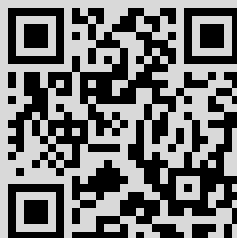
Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 83.220.238.254

28 января 2018 г., 18:34:03



ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик А. Н. ФРУМКИН, Б. Б. ДАМАСКИН и Н. В. НИКОЛАЕВА-ФЕДОРОВИЧ

**СВЕРХЭКВИВАЛЕНТНАЯ АДСОРБЦИЯ КАТИОНОВ
НА ОТРИЦАТЕЛЬНО ЗАРЯЖЕННОЙ ПОВЕРХНОСТИ РТУТИ**

Обычно при изложении теории электрокапиллярности предполагается, что среди неорганических ионов только анионы обладают специфической адсорбируемостью, а концентрация неорганических катионов в двойном электрическом слое определяется лишь величиной их зарядов (1). Однако в литературе имеются данные, указывающие на неточность подобного вывода. Так, например, в работе Л. М. Штифмана была обнаружена некоторая сверхэквивалентная адсорбция катиона алюминия (2).

Непосредственный вывод о различной адсорбируемости катионов щелочных металлов в 0,1 *N* растворах хлоридов вытекает из работы Д. Грэма, определившего точные значения дифференциальной емкости в этих растворах (3). Действительно, при потенциалах более отрицательных, чем $-0,7$ в (против 0,1 н к. э.), наблюдается увеличение емкости при переходе от лития к цезию, а, следовательно, и увеличение заряда поверхности. Однако, согласно Д. Грэму, различие в заряде поверхности, обнаруживаемое при сопоставлении дифференциальных емкостей, целиком сводится к различию в емкости гельмгольцевской части двойного слоя*. При таком толковании экспериментальных данных Д. Грэма большему отрицательному заряду должно было бы соответствовать более отрицательное значение ψ_1 -потенциала (5). Этот вывод плохо согласуется с экспериментальными данными по влиянию радиуса катиона фона на скорость восстановления анионов. Оказывается, что скорость восстановления анионов $S_2O_8^{--}$ (6) и $S_4O_6^{--}$ (7) резко возрастает в ряду $Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$, т. е. наблюдается зависимость скорости процесса обратная той, которую естественно было бы ожидать в согласии с выводом Д. Грэма. Более подробное освещение этого вопроса дано в работе А. Н. Фрумкина и Н. В. Николаевой-Федорович (5).

Чтобы избежать противоречия в объяснении экспериментальных данных, проще всего предположить некоторую, хотя и небольшую специфическую адсорбцию катионов с большим радиусом. К этому же выводу приводит изучение температурного коэффициента реакции электровосстановления анионов. Так, в случае восстановления $S_2O_8^{--}$ на фоне 0,01 *N* NaCl температурный коэффициент этой реакции имеет небольшое положительное значение, на фоне катиона калия той же концентрации он практически равен нулю, а на фоне катиона цезия температурный коэффициент имеет отрицательное значение (5, 8).

Для проверки предположения о наличии специфической адсорбции катионов были проведены измерения дифференциальной емкости в 0,01 *N* растворах хлоридов щелочных металлов. Используемая для измерения схема импедансного моста в принципе не отличалась от схем, описанных в работах Д. Грэма (9) и В. И. Мелик-Гайказяна (10). Исследуемым электродом служила вискаяя ртутная капля.

* В одной из своих работ Д. Грэм указывает, что для объяснения экспериментальных данных по адсорбции катиона Cs^+ этого предположения, возможно, недостаточно (4).

Полученные данные приведены на рис. 1А, на котором изображены кривые дифференциальной емкости, снятые в 0,01 N растворах хлоридов лития, калия и цезия. Как видно из рисунка, различие в дифференциальной емкости для катионов с различными радиусами наблюдается здесь не только при значительных отрицательных потенциалах, но и вблизи точки нулевого заряда, где на кривых емкости имеется минимум. Действительно, при переходе от лития к цезию разница в значениях емкости вблизи

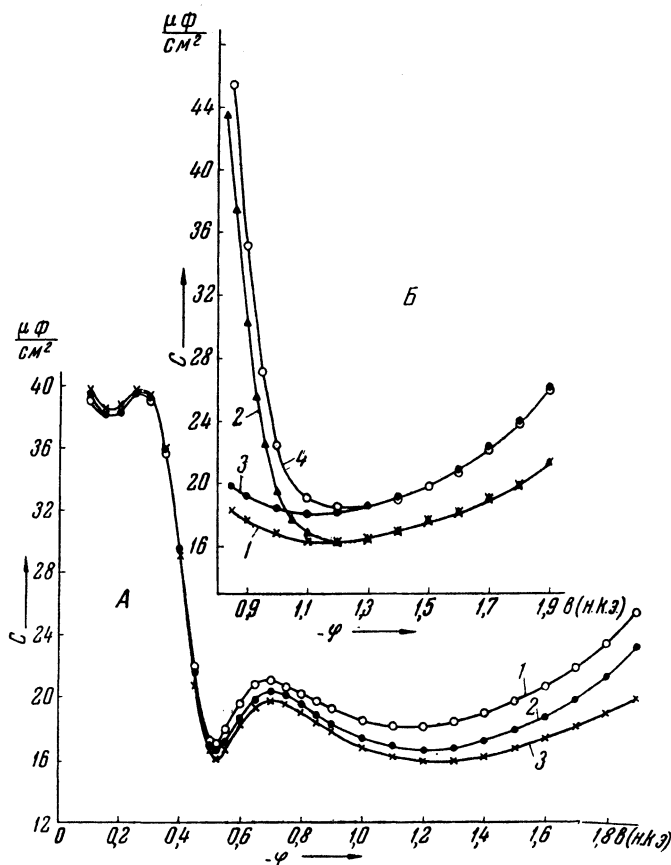


Рис. 1. Кривые дифференциальной емкости А — в 0,01 N растворах CsCl (1), KCl (2) и LiCl (3); частота 400 гц; 25°. Б — в 0,1 N растворах NaCl (1), NaJ (2), CsCl (3) и CsJ (4); частота 1000 гц; 25°

точки нулевого заряда составляет $1 \mu\text{f}/\text{cm}^2$. Различие в значениях емкости двойного электрического слоя в растворах хлоридов лития и цезия является дополнительным указанием на наличие специфической адсорбции катиона цезия. Однако, этот вывод нельзя считать однозначным, так как экспериментальные данные, полученные в растворах солей хлоридов щелочных металлов, осложнены адсорбцией Cl^- . Мы предполагаем в ближайшее время провести измерения емкости в растворах солей фтористого натрия и цезия.

Наиболее убедительные данные, указывающие на наличие сверхэквивалентной адсорбции катионов можно получить, проводя измерения дифференциальной емкости на отрицательно заряженной поверхности электрода в присутствии такого аниона, например J^- , адсорбция которого в поверхностном слое заметно сказывается на величине дифференциальной емкости.

Нами были проведены измерения дифференциальной емкости в 0,1 *N* растворах NaCl, NaJ, CsCl и CsJ, а также в растворах 1,1 *N* KCl, 1 *N* KJ + 0,1 *N* KCl, 1 *N* KCl + 0,1 *N* LaCl₃, 1 *N* KJ + 0,1 *N* LaCl₃. Полу-

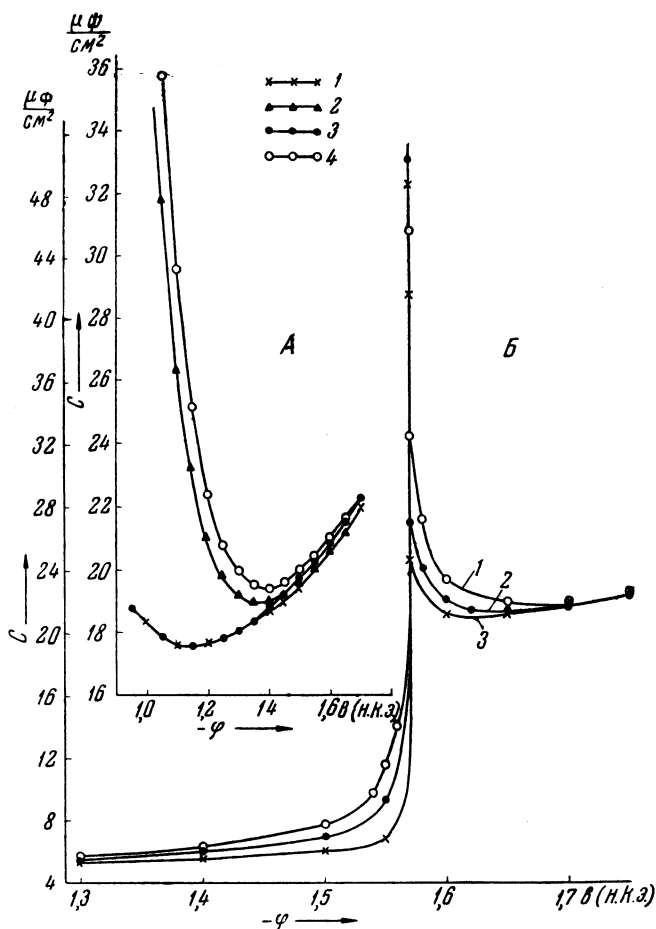


Рис. 2. Кривые дифференциальной емкости. А — в растворах 1,1 *N* KCl (1), 1 *N* KJ + 0,1 *N* KCl (2), 1 *N* KCl + 0,1 *N* LaCl₃ (3), 1 *N* KJ + 0,1 *N* LaCl₃ (4), частота 1000 гц; 25°; Б — в растворах 10⁻³ *N* [N(C₄H₉)₄]₂SO₄ в присутствии 1 *N* KCl (1), 1 *N* KBr (2) и 1 *N* KJ (3); частота 1000 гц; 25°

ченные результаты приведены на рис. 1Б и 2А. Как видно из приведенных данных, при достаточно отрицательных поляризациях анион йода перестает оказывать влияние, и значения дифференциальной емкости для соответствующих хлоридов и йодидов сходятся. При более отрицательных потенциалах величины емкости определяются только присутствующими в растворе катионами. Однако потенциалы, при которых исчезает различие между величинами емкости для соответствующих хлоридов и йодидов, неодинаковы и зависят от природы катиона. Так, действие йода в случае растворов NaCl и NaJ проявляется до потенциала $\varphi = -1,2$ в (против н. к. э.), а в случае растворов CsCl и CsJ до потенциала $\varphi = -1,3$ в (против н. к. э.), что указывает на некоторую сверхэквивалентную адсорбцию катиона Cs⁺, отсутствующую в случае катиона Na⁺. Аналогичный эффект наблюдается также при добавлении к 1 *N* растворам KCl и KJ 0,1 *N* раствора LaCl₃. Так, действие иона J⁻, которое в растворе 1,1 *N* KCl и 1 *N* KJ + 0,1 *N* KCl проявляется до потенциала $\varphi = -1,55$ в (против н. к. э.), в растворах 1 *N* KCl + 0,1 *N* LaCl₃ и 1 *N* KJ +

$+0,1\text{ N LaCl}_3$ сохраняется до потенциала $\varphi = -1,65$ в (против н. к. э.), указывая на некоторую сверхэквивалентную адсорбцию катиона La^{+++} . Указанные явления можно также истолковать, предполагая наличие в двойном электрическом слое ионных пар, например в случае лантана LaJ^{++} и LaCl^{++} , причем адсорбируемость этих комплексов в первом случае больше, чем во втором. Как видно из рис. 1Б и 2А резкое возрастание емкости, связанное с внедрением анионов в двойной электрический слой наблюдается в присутствии Cs^+ или La^{+++} при более отрицательных потенциалах по сравнению с растворами, содержащими Na^+ или K^+ . Иначе говоря, и в этой области потенциалов адсорбция J^- облегчается присутствием в поверхностном слое ионов Cs^+ или La^{+++} , которые, вероятно, легче адсорбируются на поверхности ртути, перезаряженной ионами J^- , чем ионы Na^+ и K^+ .

К выводу о втягивании в двойной слой анионов йода в присутствии катионов Al^{+++} пришел также Л. М. Штифман ⁽²⁾ по данным электрокапиллярных измерений. Аналогичные результаты получены нами при изучении пограничного натяжения Hg в растворах $1\text{ N KCl} + 0,1\text{ N LaCl}_3$ и $1\text{ N KJ} + 0,1\text{ N LaCl}_3$, однако эти данные требуют дополнительной проверки.

Тот факт, что сверхэквивалентная адсорбция катионов может приводить к вхождению анионов в поверхностный слой и при отрицательных потенциалах, особенно ярко выступает в случае адсорбции органических катионов. К этому выводу давно пришел один из нас ⁽¹¹⁾ на основании данных электрокапиллярных измерений в растворах $[\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4]\text{Cl}$, $[\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4]\text{J}$ и NH_4J . Это явление наблюдается и при измерении емкости ртутного электрода при одновременном присутствии в растворе поверхностно-активного органического катиона и неорганических анионов. При достаточно отрицательных потенциалах катион $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]^+$ десорбируется с поверхности ртути с образованием на кривой дифференциальной емкости характерного пика десорбции ⁽¹²⁾.

На рис. 2Б приведены данные по зависимости дифференциальной емкости от потенциала в 1 N растворах KCl , KBr и KJ в присутствии $10^{-3}\text{ N} [\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]_2\text{SO}_4$. Как видно на рисунке, форма пика десорбции существенно меняется при переходе от Cl^- к J^- . Заметное заострение пика указывает на то, что вместо десорбции в узком интервале потенциалов наблюдается скачкообразное разрушение адсорбционного слоя при вполне определенном потенциале ($\varphi = -1,57$ в против н. к. э.). Зависимость процесса десорбции от природы аниона однозначно указывает на втягивание анионов в поверхностный слой при отрицательных зарядах поверхности ртути. Подход аниона к отрицательно заряженной поверхности облегчается адсорбированными катионами, которые входят в состав обращенной к раствору обкладки двойного слоя.

Поступило
27 VII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ D. Grahame, Chem. Rev., **41**, 441 (1947). ² Л. М. Штифман, ДАН, **63**, 709 (1948). ³ D. Grahame, J. Electrochem. Soc., **98**, 343 (1951). ⁴ D. Grahame, C. R. 3 Réunion Congr. Intern. Thermodyn. Cinét. Electrochim., Milano, 1952, p. 336.
- ⁵ А. Н. Фрумкин, Н. В. Николаева-Федорович, Вестн. МГУ, 1957.
- ⁶ А. Н. Фрумкин, Усп. химии, **24**, 933 (1955). ⁷ J. Zezula, Chem. Listy, **47**, 492 (1953). ⁸ С. И. Жданов, В. И. Зыков, ЖФХ, **31** (1957). ⁹ D. Grahame, J. Am. Chem. Soc., **68**, 301 (1946). ¹⁰ В. И. Мелик-Гайказян, ЖФХ, **26**, 560 (1952). ¹¹ А. Н. Фрумкин, Электрокапиллярные явления и электродные потенциалы, Одесса, 1919. ¹² Н. В. Николаева-Федорович, Б. Б. Дамаскин, Тр. совещ. по вопросам влияния поверхностно-активных веществ на электроосаждение металлов, Вильнюс, 1957, стр. 33.