

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

ОБ АДсорбции иона Cs^+ НА ПОВЕРХНОСТИ РТУТНОГО ЭЛЕКТРОДА

В нашей предыдущей работе (¹) было показано, что на отрицательно заряженной поверхности ртутного электрода наблюдается сверхэквивалентная адсорбция катионов Cs^+ и La^{3+} . В качестве доказательства этого приводилось различие в величинах дифференциальной емкости в точке нулевого заряда (т. н. з.) при переходе от Li^+ к Cs^+ в 0,01 *N* растворах хлоридов этих металлов, а также различие между потенциалами, при которых исчезает разница в величинах емкости для соответствующих 0,1 *N* растворов $\text{NaCl} - \text{NaJ}$ и $\text{CsCl} - \text{CsJ}$. Однако, как уже указывалось, эти экспериментальные данные осложнены специфической адсорбцией анионов Cl^- и J^- , которая влияет на адсорбцию катионов на поверхности ртутного электрода. Чтобы избежать осложнений при исследовании сверхэквивалентной адсорбции катионов, связанных со специфической адсорбцией анионов, нами были произведены измерения в растворах фтористого натрия и цезия, так как, согласно данным Д. Грэма (^{2,3}), анион F^- на ртути не адсорбируется специфически.

Измерения проводились нами с помощью импедансного моста, схема которого не отличалась в принципе от схем, описанных в работах Д. Грэма (⁴) и В. И. Мелик-Гайказяна (⁵). Потенциалы электродов приведены в работе в вольтах против н. к. э. Использованный в работе фтористый цезий получался следующим образом. Разложением амальгамы цезия в сосуде из фторопласта приготавлилась цезиевая щелочь, которая затем нейтрализовалась плавиковой кислотой, дважды перегнанной в приборе из палладия. Полученный раствор катодно отполяризовывался над ртутью в сосуде из фторопласта, а затем после выпаривания CsF прокаливался в платиновом тигле. Нами был также использован продажный препарат фтористого цезия, к которому для удаления CO_3^{2-} -иона прибавлялась дважды перегнанная плавиковая кислота и который также отполяризовывался в сосуде из фторопласта и прокаливался в платиновом тигле. При этих условиях оба препарата давали совпадающие результаты.

Нами были измерены величины дифференциальной емкости на ртутном электроде в форме висюльчатой капли в растворах NaF и CsF следующих концентраций: 0,9, 0,1 и 0,01 *N*, а также в 0,9 и 0,1 *N* растворах йодистого натрия и цезия. Полученные данные для 0,9 и 0,01 *N* растворов приведены на рис. 1, 2. Значения емкости, измеренной в растворах NaF , находятся в хорошем согласии с данными Д. Грэма (⁶), за исключением крайне положительных потенциалов, где вплоть до $\varphi = +0,25$ в нами, в отличие от данных Д. Грэма, не было обнаружено резкого подъема на кривой дифференциальной емкости. Такой подъем наблюдался нами только в растворах, которые длительное время находились в стекле, где он связан, по-видимому, с загрязнением раствора следами поверхностно-активных анионов. Как видно из рис. 1, 2, величины емкости двойного слоя в растворах фтористого цезия в указанных интервалах потенциалов лежат выше соответствующих значений для фтористого натрия. В 0,1 *N* растворах получены результаты, аналогичные данным для 0,9 *N* растворов NaF и CsF . В случае 0,01 *N* растворов фтористого натрия и цезия

различия в значениях емкости сохраняются примерно до потенциала $\varphi = 0,0$. При более положительных потенциалах значения емкости в этих растворах

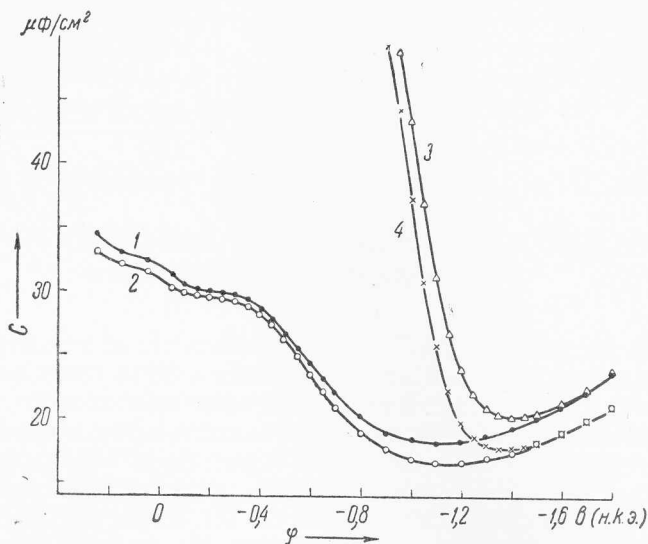


Рис. 1. Кривые дифференциальной емкости в 0,9 N растворах: 1 — CsF, 2 — NaF, 3 — CsJ, 4 — NaJ. 1000 гц. $25 \pm 0,1^\circ$

совпадают в пределах ошибок опыта. Из этих данных можно сделать вывод о большей адсорбции катиона цезия на поверхности ртути, на которой адсорбирован анион фтора, по сравнению с катионом натрия, и так как ион фтора не адсорбируется на ртути в сверхэквивалентных количествах, т. е. не происходит перезарядки поверхности ртути в присутствии иона фтора, то адсорбцию иона цезия нельзя истолковать иначе, как специфическую.

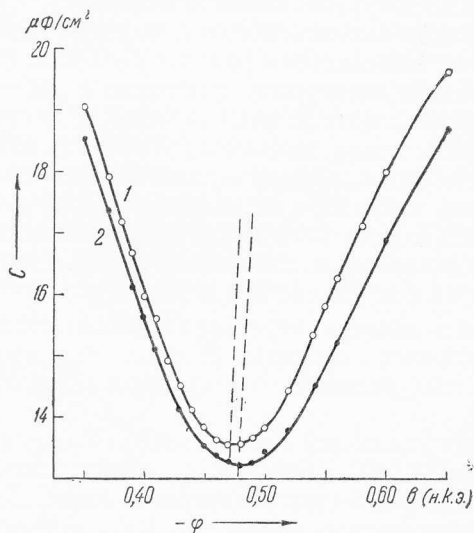


Рис. 2. Кривые дифференциальной емкости в 0,01 N растворах: 1 — CsF, 2 — NaF. 400 гц. $25 \pm 0,1^\circ$

К выводу о сверхэквивалентной адсорбции Cs^+ можно также прийти, сопоставляя соответствующие кривые емкости для фторидов и йодидов натрия и цезия. Действительно, как видно из рис. 1, при достаточно отрицательных потенциалах анион йода перестает оказывать влияние на емкость и значения дифференциальной емкости для соответствующих йодидов и фторидов сходятся. Однако потенциалы, при которых происходит слияние кривых емкости, не одинаковы и зависят от природы катиона. Так, в пределах точности наших измерений действие йода в случае 0,9 N растворов NaF и NaJ проявляется до потенциала $\varphi = -1,5$ в; а в случае 0,9 N растворов CsF и CsJ до потенциала $\varphi = -1,7$ в, что может быть объяснено лишь сверхэквивалентной адсорбцией цезия, при наличии которой адсорбция йода происходит при более отрицательных потенциалах, чем в случае катиона натрия. Аналогичный результат получен в случае соответствующих 0,1 N растворов фторидов и йодидов натрия и цезия.

К выводу о наличии сверхэквивалентной адсорбции катиона цезия приводят также данные по величинам т. н. з., измеренных нами на разомкнутом ртутном струйчатом электроде после предварительной очистки раствора длительной поляризацией на ртутном катоде. Полученные величины были исправлены на диффузионные потенциалы по уравнению Гендерсона с использованием подвижностей при бесконечном разведении (см. табл. 1).

Таблица 1

Раствор	NaF			CsF			NaJ		CsJ	
	0,9 N	0,1 N	0,01 N	0,9 N	0,1 N	0,01 N	0,9 N	0,1 N	0,9 N	0,1 N
—Фн. з.	0,4724	0,4733	0,473	0,4694	0,4723	0,473	0,799	0,726	0,812	0,732
То же по Д. Грэму	0,4716	0,4736	0,4735							

Как видно из табл. 1, в растворах фторидов наблюдается небольшой сдвиг т. н. з. в сторону положительных потенциалов при переходе от Na^+ к Cs^+ , что указывает на некоторую сверхэквивалентную адсорбцию катиона цезия*. Впервые сдвиг т. н. з. при переходе от 0,1 N раствора LiCl к 0,1 N раствору CsCl был обнаружен в работе Д. Грэма (7), однако наличие специфически адсорбирующегося аниона хлора привело автора к иному объяснению наблюдаемого эффекта (8). Необходимо отметить, что в случае 0,9 N растворов фторидов положение т. н. з. зависит от pH среды; т. н. з. сдвигается при подщелачивании раствора в сторону отрицательных потенциалов. Так, в случае NaF потенциал нулевого заряда равен $-0,4724$ при $\text{pH} = 7,0$; $-0,4732$ при $\text{pH} = 7,5$ и $-0,4740$ при $\text{pH} = 8,5$. Причину этого явления нам не удалось выяснить. Приведенные в таблице данные для 0,9 N растворов NaF и CsF соответствуют $\text{pH} = 7,0$.

В том случае, если анион сильно специфически адсорбируется, как это имеет место в растворах йодидов, адсорбция катиона вызывает дополнительную адсорбцию аниона, что приводит при переходе от NaJ к CsJ к сдвигу т. н. з. в сторону более отрицательных потенциалов (9).

Полученные нами данные по сверхэквивалентной адсорбции цезия были подтверждены электрокапиллярными измерениями в 0,9 N растворах NaF, NaJ, CsF и CsJ. Результаты этих измерений приведены на рис. 3. Как видно из рисунка, кривая для CsF лежит немного ниже кривой для NaF, а кривая для CsJ заметно ниже кривой для NaJ. Разница в пограничном натяжении ртути в растворах NaF и CsF составляет в максимуме электрокапиллярной кривой 0,1 дин/см и постепенно увеличивается при возрастании как положительного, так и отрицательного потенциала. Так, при $\varphi = -0,145$ она составляет 0,3 дин/см и при $\varphi = -1,195$ уже 2,9 дин/см. Снижение пограничного натяжения ртути здесь вызвано большей адсорбцией Cs^+ по сравнению с Na^+ . В случае йодистых солей специфическая адсорбция цезия увеличивает адсорбцию аниона йода и снижение пограничного натяжения ртути здесь больше. Особенно велико оно на восходящей ветви электрокапиллярной кривой, на которой поверхность ртути в присутствии ионов йода приобретает отрицательный заряд, облегчающий адсорбцию цезия. Так, в максимуме разница для растворов NaJ и CsJ достигает величины 3,4 дин/см и увеличивается к $\varphi = -0,55$ в до 8,0 дин/см. Интересно сравнить $\Delta\sigma$ при некотором определенном достаточно отрицательном потенциале, например при $\varphi = -1,195$ для растворов NaF — NaJ и CsF — CsJ. Эти разности соответственно равны 0,4 и 0,9 дин/см и их различие указывает на втягивание в

* В 0,01 N раствора NaF и CsF величины т. н. з., измеренной на ртутном струйчатом электроде, совпадают в пределах ошибок опыта, однако минимум на кривой емкости в 0,01 N растворах сдвигается на 6 мв в положительную сторону при переходе от NaF к CsF (рис. 2).

двойной слой анионов йода вследствие большей адсорбции катиона цезия по сравнению с катионом натрия. Наконец, важным результатом электрокапиллярных измерений является наличие сдвига максимума на электрокапиллярной кривой от $-0,471$ в случае NaF к $-0,468$ для CsF и от $-0,815$

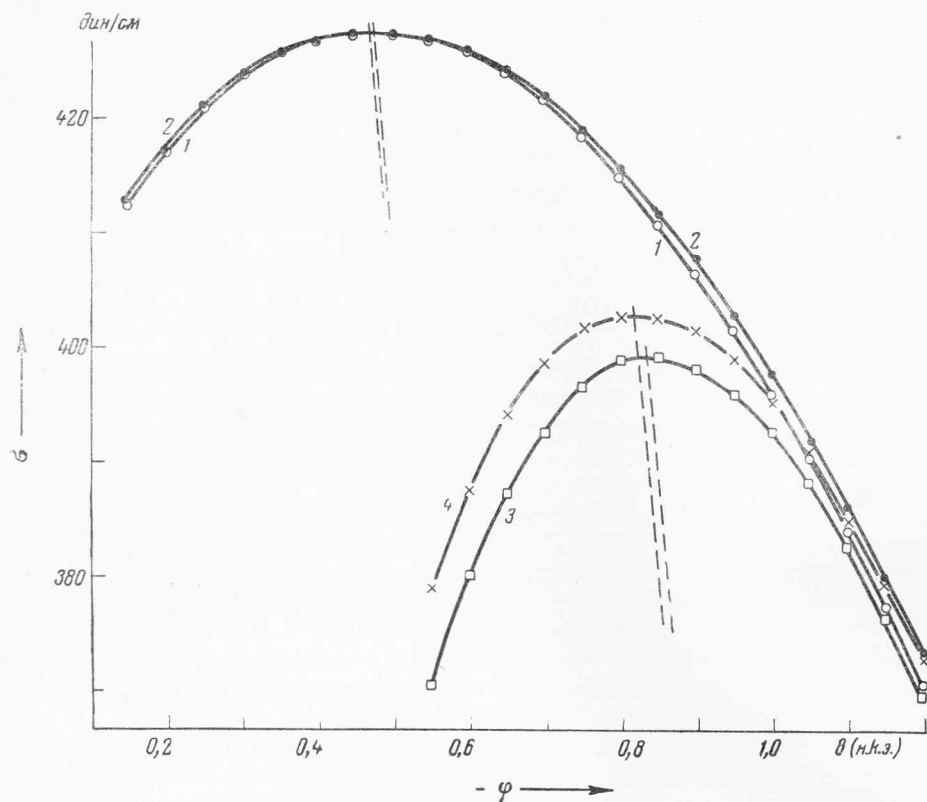


Рис. 3. Кривые пограничного натяжения ртути в 0,9 N растворах: 1 — CsF , 2 — NaF , 3 — CsI , 4 — NaJ . $22 \pm 0,5^\circ$

для NaJ к $-0,833$ для CsJ . Эти результаты в случае растворов фторидов хорошо согласуются с данными, полученными нами при измерении т. н. з. по методу струйчатого электрода. В случае йодидов значения т. н. з., полученные на струйчатом электроде, лежат несколько положительнее соответствующих электрокапиллярных максимумов, что, возможно, связано с неполным удалением из этих растворов следов свободного йода, играющего роль деполяризатора; сдвиг т. н. з. при переходе от NaJ к CsJ , определенный обоими методами, оказывается, однако, идентичным.

Поступило
8 V 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Фрумкин, Б. Б. Дамаскин, Н. В. Николаева-Федорович, ДАН, 115, 751 (1957).
- ² D. C. Grahame, V. A. Soderberg, J. Chem. Phys., 22, 449, (1954)
- ³ D. C. Grahame, Zs. Electrochem., 59, 773, (1955).
- ⁴ D. C. Grahame, J. Am. Chem. Soc., 68, 301 (1946)
- ⁵ В. И. Мелик-Гайказян, ЖФХ, 26, 560 (1952).
- ⁶ D. C. Grahame, J. Am. Chem. Soc., 76, 4819 (1954).
- ⁷ D. C. Grahame, J. Electrochem. Soc., 98, 343 (1951).
- ⁸ D. C. Grahame, E. M. Coffin, J. I. Cummings, M. A. Poth, J. Am. Chem. Soc., 74, 1207 (1952).
- ⁹ А. Н. Фрумкин, В. Н. Николаева-Федорович, Вестн. МГУ, сер. мех., астрон., мат., физ., хим., № 4, 169 (1957).