

Академик А. Н. ФРУМКИН, О. А. ПЕТРИЙ и Н. В. НИКОЛАЕВА-ФЕДОРОВИЧ

ОБ АДСОРБЦИИ ИОНОВ ВОДОРОДА НА ОТРИЦАТЕЛЬНО ЗАРЯЖЕННОЙ ГРАНИЦЕ РТУТЬ — ЭЛЕКТРОЛИТ

Известно, что в ряде случаев наблюдается определенная последовательность в изменении свойств водных растворов, содержащих однозарядные катионы по ряду $H^+ - Li^+ - Na^+ - K^+ - Rb^+ - Cs^+$, причем поведение катионов лития и водорода оказывается близким. Такой вывод непосредственно следует, например, из сопоставления зависимости коэффициентов активности от концентрации в водных растворах кислот и солей щелочных металлов (¹). В этом смысле было интересным сопоставить влияние ионов водорода и щелочных металлов на дифференциальную емкость C двойного слоя и на кинетику электродных процессов.

Как следует из измерений Грэма (²), в случае ртутного капельного электрода значения C в 0,1 N растворах HCl и $LiCl$ при потенциалах, более положительных, чем $-0,7$ в (н. к. э.), практически совпадают, а при более отрицательных потенциалах C в HCl на 1—2% ниже, чем в 0,1 N $LiCl$. Однако измерения были проведены Грэмом лишь до перенапряжения водорода $\eta \sim 0,66$ в. Нами были измерены величины C на капельном ртутном электроде в 0,1 N растворах HCl и $LiCl$ при частоте 1000 гц и 25° с помощью импедансного моста. Измерения в растворах HCl были доведены до $\eta \sim 1,15$ в. Потенциалы ϕ даны в вольтах по н. к. э. (рис. 1а). Время баланса моста определялось с точностью до 0,01—0,02 сек. В отличие от работы Грэма, в которой вторым электродом в ячейке служила платиновая сфера, симметрично окружавшая исследуемый электрод, в нашей работе применялся ртутный анод в форме чашечки, над центром которой помещался капельный ртутный электрод. Применение ртутного анода было вызвано необходимостью избежать возможного загрязнения раствора следами платины, резко снижающими перенапряжение выделения водорода. Так как в наших опытах измерительное плечо моста состояло из последовательно соединенных магазинов емкости и сопротивления, а при протекании на электроде необратимого процесса импеданс его становится эквивалентным конденсатору с утечкой, то для правильного разделения омической и емкостной составляющих общего импеданса при потенциалах отрицательнее $-1,3$ в растворах HCl необходимо было пересчитывать экспериментальные результаты на электрическую схему, изображенную на рис. 1б.

Полученные результаты сопоставлены на рис. 1а с данными Грэма. Как видно из рисунка, величины C в 0,1 N HCl при отрицательных зарядах поверхности несколько ниже, чем значения C в 0,1 N $LiCl$ *. Отсюда и из (²) и (³) следует, что емкость двойного слоя при отрицательных зарядах поверхности увеличивается в ряду $H^+ < Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$. Уменьшение

* Разница между C в кислоте и соли уменьшается с ростом отрицательного значения ϕ . Это явление можно объяснить, если предположить, что катион H_3O^+ более гидратированный, чем Li^+ , сильнее деформируется при отрицательных ϕ . Необходимо, однако, учитывать, что точность измерений в растворах HCl при потенциалах выделения водорода несколько снижается; выяснение указанного эффекта требует дополнительного исследования.

емкости двойного слоя при замене Li^+ на H^+ находится в согласии [с результатами измерений скачков потенциала на свободной поверхности растворов мыл (4)].

По теории водородного перенапряжения Хориути (5), скорость процесса выделения водорода на ртути определяется необратимым разрядом ионов молекулярного водорода H_2^+ , адсорбированных на поверхности электрода и находящихся в равновесии с ионами H^+ в растворе. А. Н. Фрумкин (6) было указано, что дифференциальная емкость гельмгольцевского слоя с ионной обкладкой, образованной ионами H_2^+ , должна в два раза превышать величину C в нейтральных растворах. Мацуда (7), рассмотревший влияние постепенного перехода притянутых поверхностью ионов H^+ в ионы H_2^+ при возрастании η , которое должно происходить по теории Хориути, пришел к выводу, согласно которому на $C - \varphi$ кривой в растворах кислот при потенциалах отрицательнее электрокапиллярного нуля должен наблюдаться

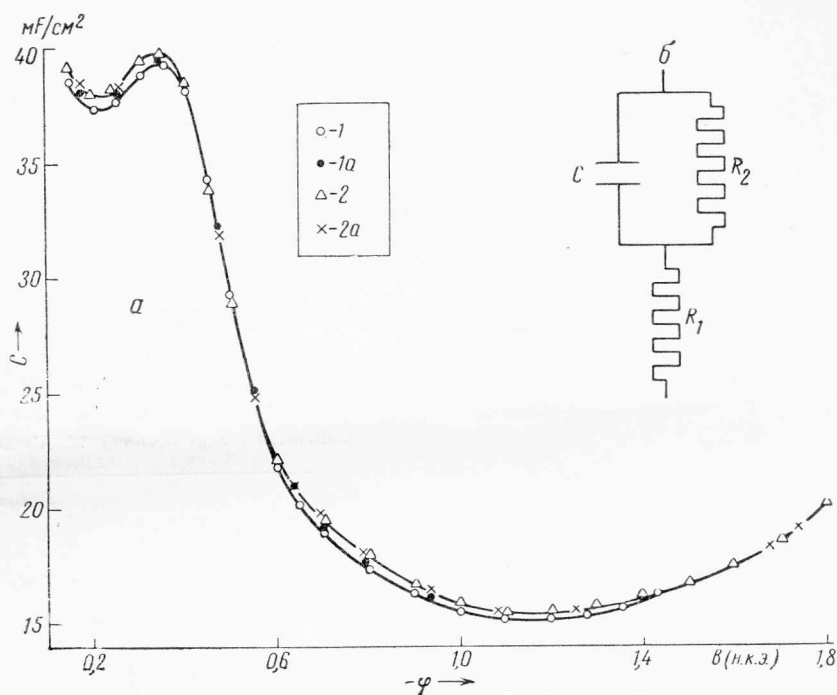


Рис. 1. а — кривые дифференциальной емкости в 0,1 N HCl (1) и LiCl (2), 1а и 2а — данные Грэма для 0,1 N HCl и LiCl соответственно; б — эквивалентная электрическая схема ячейки с электродом, на котором протекает необратимая реакция: C — емкость двойного слоя, R_1 — сопротивление раствора, R_2 — поляризационное сопротивление

максимум, превышающий $2C$, после чего при дальнейшем увеличении — φ емкость вновь достигала бы нормальных значений. Экспериментальные результаты, полученные Грэмом и в настоящей работе, показывают полное отсутствие таких эффектов и, следовательно, ошибочность представлений о наличии ионов H_2^+ , адсорбированных на поверхности ртути. Следует отметить, что нормальные значения емкости на ртутном электроде в 1 N растворах кислот были получены и Ватанабэ, Цудзи и Уэда резонансным методом (8).

Известно, что скорость восстановления анионов $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (9), $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ (10), $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ (11) и PtCl_4^{2-} (12) резко возрастает в ряду $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$. А. Н. Фрумкин, Н. В. Николаева-Федорович и Б. Б. Дамаскин (9) объяснили это явление, исходя из представления о неравномерном распределе-

нии потенциала в двойном слое, в то время как Гирст ⁽¹³⁾ предположил, что восстановлению подвергаются ионы типа MeS_2O_8^- , образующиеся в объеме раствора или (при более отрицательных потенциалах) активированные комплексы того же состава. Влияние природы катиона в рамках этого предположения следует объяснить облегчением образования комплексов с ростом радиуса катиона. Сопоставление pK диссоциации NaSO_4^- и KSO_4^- ⁽¹⁴⁾ приводит к выводу о некотором увеличении устойчивости ионных пар, образованных катионом большего размера, что могло бы служить аргументом в пользу объяснения Гирста. Так как pK для HSO_4^- при 25° равно 1,99 ⁽¹⁴⁾ и значительно превышает величину pK для NaSO_4 , равную 0,72, то, приняв схему Гирста, следовало бы ожидать, что катион H_3O^+ должен оказывать значительно более сильное ускоряющее влияние на электровосстановление анионов, чем, например, катион Na^+ .

Нами было изучено влияние ионов H^+ на скорость восстановления анионов $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ и PtCl_4^{2-} при отрицательных зарядах поверхности. Предварительно освобожденные от кислорода растворы солей $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ или K_2PtCl_4 и растворы HCl смешивались с образованием раствора требуемого состава непосредственно перед измерениями, для того чтобы избежать искажения результатов из-за изменений, которые могут происходить во времени в кислых растворах указанных анионов. Поляризационные кривые были исправлены на токи фона. При изучении восстановления $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ было обна-

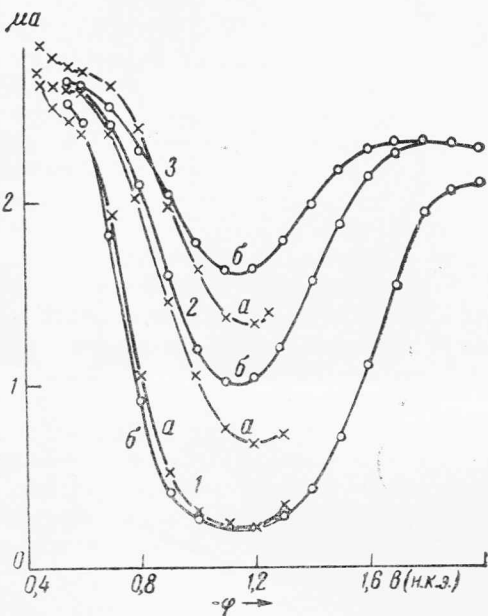


Рис. 2. Поляризационные кривые восстановления $10^{-3} N \text{ K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ в присутствии HCl (а) и LiCl (б) в концентрациях: 1 — $10^{-2} N$, 2 — $5 \cdot 10^{-2} N$, 3 — $10^{-1} N$

ружено, что в кислых растворах воспроизводимые результаты получаются лишь после предварительной обработки стеклянной ячейки и капилляра несколькими порциями исследуемого раствора. Это, по-видимому, связано извлечением из стекла кислыми растворами следов многозарядных катионов, резко увеличивающих скорость восстановления $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ⁽¹¹⁾.

Результаты измерений в растворах $10^{-3} N \text{ K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ и $10^{-3} N \text{ K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ с добавками кислоты и солей щелочных металлов приведены на рис. 2 и 3. Как видно из полученных данных, катион H_3O^+ оказывает на восстановление анионов влияние, сравнимое с влиянием Li^+ или даже еще более слабое, что находится в соответствии с его малой адсорбируемостью на отрицательно заряженной поверхности ртути. Поляризационные кривые, измеренные в $10^{-3} N \text{ K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ с добавками KCl и KOH практически совпадают, так же как и кривые в растворах $10^{-3} N \text{ K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 + 10^{-3} N \text{ KCl}$ и $10^{-3} N \text{ K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 + 10^{-3} N \text{ KOH}$.

В случае восстановления PtCl_4^{2-} добавки HCl в концентрациях $< 10^{-2} N$ так же, как и добавки неорганических солей в тех же концентрациях ⁽¹²⁾, являются мало эффективными. При больших добавках HCl волна выделения водорода, сильно сдвигающаяся в сторону положительных потенциалов

в присутствии следов платины, которые образуются на катоде, накладывается на ток восстановления PtCl_4^{2-} , что затрудняет истолкование получаемых в этом случае результатов.

Следует, однако, подчеркнуть, что вывод об относительно малой адсорбируемости иона водорода и слабом его взаимодействии с анионами в поверхностном слое относится лишь к поверхностям раздела, несущим отрицательный заряд, притягивающий ионы водорода и отталкивающий анионы. Он не может быть распространен на незаряженные поверхности при наличии специфической адсорбции аниона, как это вытекает из повышенной адсорбируемости кислот по сравнению с нейтральными солями на ртути в максимуме электрокапиллярной кривой⁽¹⁵⁾ и на свободной поверхности воды⁽¹⁶⁾. Возможно, что в этих случаях в адсорбированном слое образуются недиссоциированные молекулы кислоты.

Рис. 3. Поляризационные кривые восстановления $10^{-3}N$ $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ в присутствии HCl (а) и LiCl (б) в концентрациях: 1 — 0, 2 — $5 \cdot 10^{-4}N$, 3 — $10^{-3}N$, 4 — $2 \cdot 10^{-3}N$ и в присутствии $10^{-3}N$ KCl (3') и $10^{-3}N$ CsCl (3'')



Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
7 I 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. Robinson, R. Stokes, Electrolyte Solutions, London, 1955.
- ² D. Grahame, J. Electrochem. Soc., 98, 343 (1951). ³ А. Н. Фрумкин, Б. Б. Дамаскин, Н. В. Николаева-Федорович, ДАН, 115, 751 (1957); Б. Б. Дамаскин, Н. В. Николаева-Федорович, А. Н. Фрумкин, ДАН, 121, 129 (1958). ⁴ B. Pethica, A. Few, Disc. Farad. Soc., 18, 258 (1954).
- ⁵ J. Horiuti, T. Keii, K. Hirota, J. Res. Inst. Catalysis Hokkaido Univ., 2, 1 (1951); J. Horiuti, ibid., 3, 52 (1954); A. Matsuda, J. Horiuti, ibid., 6, 231 (1958). ⁶ A. Frumkin, 115-th Meeting, Theor. Div. Am. Electrochem. Soc., Philadelphia, May, 1959. ⁷ A. Matsuda, J. Res. Inst. Catalysis Hokkaido Univ., 8, 29 (1960). ⁸ A. Watanabe, F. Tsuji, S. Ueda, J. Electrochem. Soc. Japan, 22, 521 (1954); Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., 34, 1 (1956). ⁹ А. Н. Фрумкин, Тр. 4-го совещ. по электрохимии 1956 г., Изд. АН СССР, 1959, стр. 21; Н. В. Николаева-Федорович, Б. Б. Дамаскин, там же, стр. 150; A. Frumkin, Zs. Elektrochem., 59, 807 (1955). ¹⁰ I. Zetzula, Chem. Listy, 47, 492 (1953).
- ¹¹ А. Н. Фрумкин, О. А. Петрий, Н. В. Николаева-Федорович, ДАН, 128, 1006 (1959). ¹² Н. В. Николаева-Федорович, О. А. Фокина, О. А. Петрий, ДАН, 122, 639 (1958). ¹³ L. Gierst, Cinétique d'approche et réactions d'électrodes irréversibles, Bruxelles, 1958. ¹⁴ R. Parsons, Handbook of Electrochemical Constants, London, 1959. ¹⁵ G. Gouy, Ann. chim. phys., (7) 29, 145 (1903). ¹⁶ A. Frumkin, Zs. phys. Chem., 109, 34 (1924).