

Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

Б. Б. Дамаскин, Е. Шварц, А. Н. Фрумкин,
О кривых дифференциальной емкости в раство-
рах $K_4Fe(CN)_6$, *Докл. АН СССР*, 1961, том 140,
номер 3, 630–633

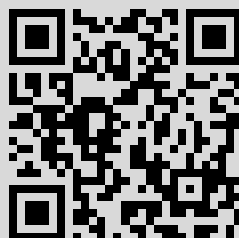
Использование Общероссийского математического портала Math-
Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользователь-
ским соглашением

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

Параметры загрузки:

IP: 83.220.238.254

28 января 2018 г., 18:23:07



Б. Б. ДАМАСКИН, Е. ШВАРЦ и академик А. Н. ФРУМКИН

О КРИВЫХ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ ЕМКОСТИ В РАСТВОРАХ $K_4Fe(CN)_6$

Кривые зависимости дифференциальной емкости C от потенциала электрода φ в присутствии различных одно- и двузарядных анионов изучались в работах (1-4), причем было показано, что горб на C — φ -кривых при потенциалах аноднее точки нулевого заряда (т. н. з.) сильно зависит от природы аниона. Представляло интерес изучить влияние на форму C — φ -кривой адсорбции многозарядного аниона $Fe(CN)_6^{4-}$.

С этой целью с помощью импедансного моста, схема которого описана в работе (5), нами были измерены C — φ кривые на ртутном капельном электроде в 1; 0,1; 0,01; 0,001 N растворах $K_4Fe(CN)_6$ при 25°. Полученные данные приведены на рис. 1. Как видно из рисунка, при отрицательных зарядах поверхности форма C — φ -кривых напоминает аналогичные кривые, полученные в растворах NaF (6): в разбавленных растворах вблизи т. н. з. C — φ -кривая имеет отчетливо выраженный минимум, связанный с диффузным строением двойного слоя, а при дальнейшем увеличении отрицательной поляризации емкость проходит через пологий максимум при $\varphi \cong -0,75$ в (н. к. э.). Однако при изменении потенциала в сторону положительных зарядов поверхности на C — φ -кривой вблизи т. н. з. наблюдается резкий, почти вертикальный подъем емкости, а затем характерный максимум (горб), который заметно выше и уже, чем аналогичные максимумы в рас-

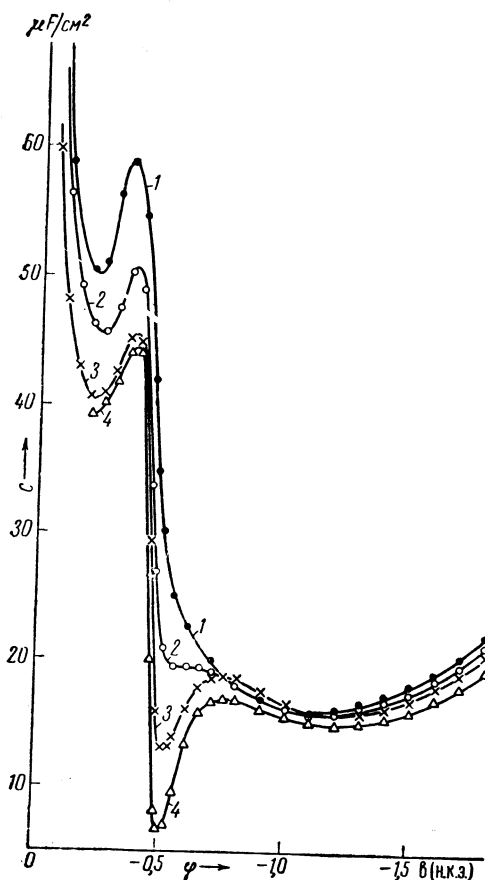


Рис. 1. Кривые дифференциальной емкости в растворах $K_4Fe(CN)_6$. 1 — 1 N ; 2 — 0,1 N ; 3 — 0,01 N ; 4 — 0,001 N ; 400 гц, 25°

творах, содержащих другие анионы. Такая форма C — φ -кривой не наблюдалась в присутствии других, ранее изученных анионов (1-4) и требует более детального рассмотрения.

Методом Грэма (6) по данным дифференциальной емкости в 1 N $K_4Fe(CN)_6$ нами были рассчитаны C — φ -кривые в 0,1; 0,01 и 0,001 N растворах

$K_4Fe(CN)_6$, исходя из предположения, что анион $Fe(CN)_6^{4-}$ не адсорбируется специфически на ртути и т. н. з. во всех растворах равна $-0,473$ в (н. к. э.), т. е. равна т. н. з. в растворах NaF ⁽⁶⁾ *. Рассчитанная и опытная кривые для $0,01 N$ раствора $K_4Fe(CN)_6$ приведены на рис. 2. Из рисунка видно, что смещение минимума на $C - \varphi$ -кривой от т. н. з. одинаково в случае опытной и расчетной кривых и, следовательно, вызвано несимметричным валентным типом соли $K_4Fe(CN)_6$, а не специфической адсорбцией аниона $Fe(CN)_6^{4-}$ в т. н. з. Кроме того, при φ отрицательнее $-0,65$ в (н. к. э.) опытная и расчетная кривые практически совпадают. С другой стороны, при положительных зарядах поверхности расчет, основанный на предположении об отсутствии специфической адсорбции, значительно расходится с опытными значениями емкости. Таким образом, мы приходим к выводу, что при положительных зарядах поверхности анион $Fe(CN)_6^{4-}$ обладает заметной специфической адсорбируемостью на поверхности ртути, тогда как при переходе к отрицательным зарядам поверхности происходит десорбция этого аниона, сопровождающаяся резким падением емкости. Совпадение ниспадающей ветви на расчетных и опытных $C - \varphi$ -кривых указывает на то, что резкая десорбция аниона $Fe(CN)_6^{4-}$ с поверхности ртути определяется в основном электростатическим взаимодействием многозарядного аниона с поверхностью ртути.

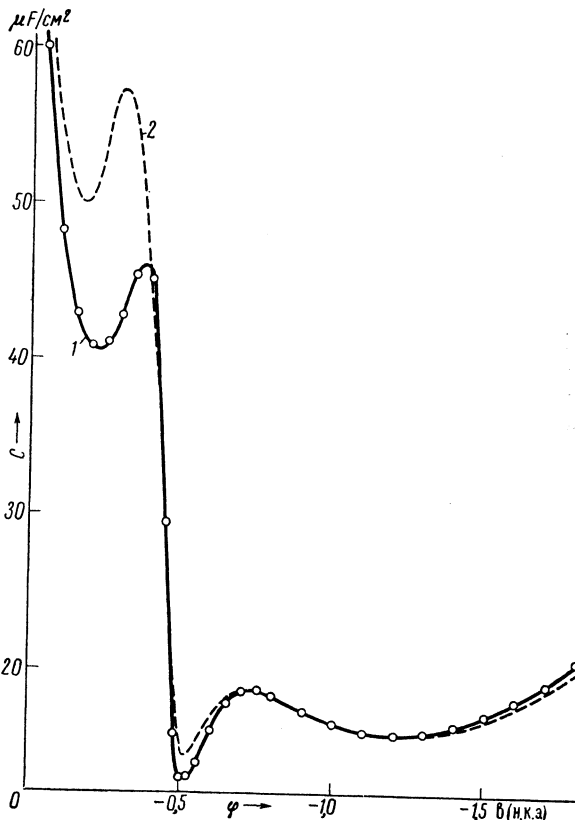


Рис. 2. Кривые дифференциальной емкости в $0,01 N$ растворе $K_4Fe(CN)_6$. 1 — опыт, 2 — расчет

Характерной особенностью данных, полученных нами в $1N$ растворе $K_4Fe(CN)_6$, является относительно высокое значение емкости в максимуме на $C - \varphi$ кривой ($C_m = 59,0 \mu F/cm^2$, тогда как в $1 N KCl$ $C_m = 43,2 \mu F/cm^2$), а также наличие при потенциалах максимума поляризационного сопротивления, равного $0,31 \text{ ом} \cdot \text{см}^2$. Согласно теории Уоттс-Тобина ⁽⁹⁾, горб на $C - \varphi$ -кривых связан с максимумом эффективной диэлектрической постоянной слоя адсорбированных диполей воды. Эта теория не рассматривает влияние специфической адсорбции анионов на изменение ориентации диполей воды, а отсутствие горба на $C - \varphi$ -кривых в растворах KOH и K_2CO_3 ⁽²⁾ объясняет, по аналогии с растворами KJ , резким подъемом емкости, который ма-

* Следует отметить, что т. н. з. в $1 N$ растворе $K_4Fe(CN)_6$ нельзя определить методом обратного интегрирования ⁽⁷⁾, так как отрицательная ветвь $C - \varphi$ -кривой в $1 N K_4Fe(CN)_6$ лежит немного ниже, чем в $1 N KCl$. Этот результат, по-видимому, связан с уменьшением активности катионов K^+ за счет реакции $K^+ + Fe(CN)_6^{4-} = KFe(CN)_6^{3-}$ при высокой концентрации $K_4Fe(CN)_6$, а не с разрушением комплекса $H_2O + K_4Fe(CN)_6 = K_3Fe(CN)_5 \cdot (H_2O) + KCN$ ⁽⁸⁾, так как с появлением ионов CN^- следовало бы ожидать подъема на $C - \varphi$ -кривой при значительно более отрицательных потенциалах ⁽⁴⁾.

скирует горб и обусловлен сильной специфической адсорбцией анионов OH^- и CO_3^{2-} , сравнимой с адсорбцией аниона J^- . С этим объяснением трудно согласиться, так как адсорбция ионов OH^- и CO_3^{2-} , в отличие от J^- , не приводит к сдвигу т. н. з. в отрицательную сторону ⁽²⁾. Кроме того, согласно ⁽⁹⁾, следовало бы ожидать отсутствия горба и в растворах $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, поскольку адсорбция аниона $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ приводит к резкому возрастанию емкости, однако это не соответствует опытным данным (рис. 1).

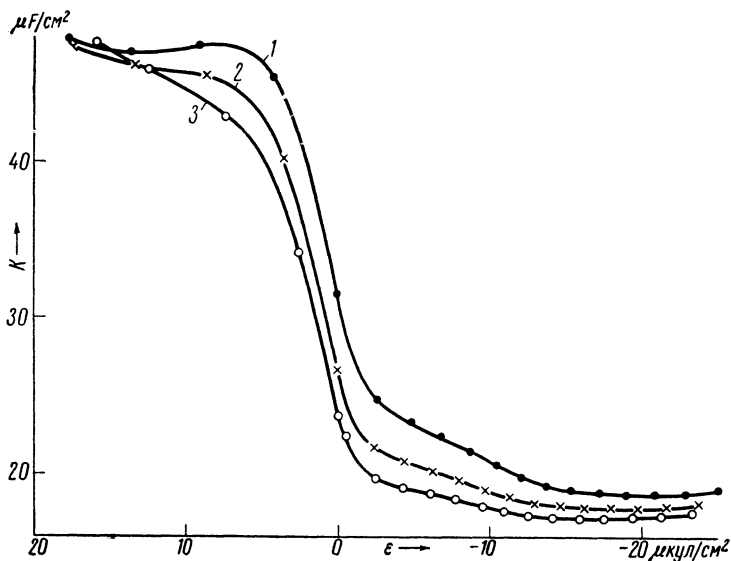


Рис. 3. Кривые интегральной емкости в 0,1 N растворе $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ при температурах: 1 — 0°; 2 — 25°; 3 — 50°; 400 гц

Наконец, теория ⁽⁹⁾ не дает возможности без дополнительных предположений объяснить возникновение поляризационного сопротивления при потенциалах горба на $C-\varphi$ -кривых.

В общем случае наличие горба на $C-\varphi$ -кривых определяется отрицательным значением $\partial C / \partial \varphi$. Если ε — заряд электрода; φ_a — потенциал, отсчитываемый от т. н. з. в данном растворе; ξ — потенциал нулевой точки, соответствующей той ориентации диполей воды, которая имеется при данном потенциале φ_a ($\xi = f(\varphi_a)$), и K_0 — истинная интегральная емкость, определяемая соотношением $\varepsilon = K_0(\varphi_a - \xi)$, то дифференциальная емкость C и формальная интегральная емкость K могут быть выражены следующими уравнениями:

$$C = \frac{\partial \varepsilon}{\partial \varphi} = \frac{\partial K_0}{\partial \varphi} (\varphi_a - \xi) + K_0 \left(1 - \frac{\partial \xi}{\partial \varphi} \right), \quad (1)$$

$$K = \frac{\varepsilon}{\varphi_a} = K_0 \left(1 - \frac{\xi}{\varphi_a} \right), \quad (2)$$

откуда

$$\frac{\partial C}{\partial \varphi} = 2 \frac{\partial K_0}{\partial \varphi} \left(1 - \frac{\partial \xi}{\partial \varphi} \right) + \frac{\partial^2 K_0}{\partial \varphi^2} (\varphi_a - \xi) - K_0 \frac{\partial^2 \xi}{\partial \varphi^2}, \quad (3)$$

$$\frac{\partial K}{\partial \varphi} = \frac{\partial K_0}{\partial \varphi} \left(1 - \frac{\xi}{\varphi_a} \right) + \frac{K_0}{\varphi_a^2} \xi - \frac{K_0}{\varphi_a} \frac{\partial \xi}{\partial \varphi}. \quad (4)$$

Естественно предположить, что $\partial K_0 / \partial \varphi \geq 0$, а также $|\xi / \varphi_a| < 1$ и $|\partial \xi / \partial \varphi| < 1$. В этих условиях, как видно из уравнения (3), появление области, в которой $\partial C / \partial \varphi < 0$, может быть объяснено либо отрицательным значением $\partial^2 K_0 / \partial \varphi^2$, либо положительным значением $\partial^2 \xi / \partial \varphi^2$.

Как видно из рис. 3, в 0,1 N растворе $K_4Fe(CN)_6$ при 0° максимум наблюдается также и на $K-\varepsilon$ -кривой, т. е. в этом случае существует область, где $\partial K/\partial \varphi < 0$. Согласно уравнению (4), этот результат указывает, что либо $\xi < 0$ при $\varphi_a > 0$, либо $\partial \xi/\partial \varphi > 0$. Первый вариант был рассмотрен Уоттс — Тобином⁽⁹⁾, согласно которому для возникновения отрицательного значения $\partial C/\partial \varphi$ основную роль играет член с $\partial^2 K_0/\partial \varphi^2 < 0$, и, по-видимому, положительное значение $\partial^2 \xi/\partial \varphi^2$ при $\xi < 0$, соответствующее завершению реориентации молекул воды. Другое возможное истолкование горбов на $C-\varphi$ и $K-\varepsilon$ -кривых основывается на предположении об ориентировке диполей воды отрицательным концом к поверхности ртути в т. н. з. и об изменении этой ориентации при вхождении в плотный двойной слой анионов, обладающих достаточной поляризующей способностью. В этом случае при $\varphi_a > 0$ величины ξ , $\partial \xi/\partial \varphi$ и $\partial^2 \xi/\partial \varphi^2$ положительны, причем последняя величина играет основную роль для возникновения области с отрицательным значением $\partial C/\partial \varphi$ (см. уравнение (3)). Высота и форма горба на $C-\varphi$ -кривых в этих условиях будет зависеть от адсорбируемости аниона и его поляризующей способности (гидратированности).

Анион $Fe(CN)_6^{4-}$ сильно гидратирован, а его адсорбируемость, как мы показали, резко возрастает при переходе к положительным зарядам поверхности. Поэтому следует ожидать резкого изменения в ориентации адсорбированных диполей воды при вхождении в двойной слой анионов $Fe(CN)_6^{4-}$. Таким образом, экспериментальные данные, полученные нами в 1*N* $K_4Fe(CN)_6$, находятся в лучшем согласии со вторым вариантом истолкования горба на $C-\varphi$ -кривых. Действительно, резкое изменение ориентации адсорбированных диполей воды определяет высокий и относительно узкий максимум на $C-\varphi$ -кривой, а наблюдаемое при этих же потенциалах поляризационное сопротивление соответствует процессу перестройки двойного слоя при вхождении в него анионов $Fe(CN)_6^{4-}$. Более подробно второй вариант истолкования горбов на $C-\varphi$ -кривых в присутствии различных анионов рассмотрен нами в работе⁽¹⁰⁾.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
27 VI 1961

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. А. Ворсина, А. Н. Фрумкин, ЖФХ, **19**, 171 (1945). ² D. C. Grahame, M. A. Poth, J. I. Cummings, J. Am. Chem. Soc., **74**, 4422 (1952). ³ A. Watanabe, F. Tsuji, S. Ueda, Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ., **34**, 1, 65 (1956). ⁴ G. C. Barker, R. L. Faircloth, Advances in Polarography, **1**, Oxford, 1960, p. 313. ⁵ Б. Б. Дамаскин, ЖФХ, **32**, 2199 (1958). ⁶ D. C. Grahame, J. Am. Chem. Soc., **76**, 4819 (1954). ⁷ D. C. Grahame, E. M. Coffin, J. I. Cummings, M. A. Poth, J. Am. Chem. Soc., **74**, 1207 (1952). ⁸ W. L. Reynolds, R. H. Lumry, J. Chem. Phys., **23**, 2460 (1955). ⁹ R. J. Watts-Tobin, Phils. Mag., **6**, № 61, 133 (1961). ¹⁰ Е. Шварц, Б. Б. Дамаскин, А. Н. Фрумкин, ЖФХ (в печати).