

УДК 541.13

КРИВЫЕ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ ЕМКОСТИ РТУТНОГО ЭЛЕКТРОДА ПРИ ВЫСОКИХ КОНЦЕНТРАЦИЯХ ЭЛЕКТРОЛИТА

*В. Ф. Иванов, Б. Б. Дамаскин, А. Н. Фрумкин,
А. А. Иващенко, Н. И. Пешикова*

*Московский государственный университет
Тулский механический институт*

Измерены кривые дифференциальной емкости на ртутном электроде в 1—9,3 *N* растворах NaClO_4 , $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ и CaCl_2 при температурах 25 и 70° С. В 9,3 *N* растворах при отрицательных зарядах поверхности наблюдается сильное увеличение емкости, которое объяснено частичной дегидратацией катионов. В сильно концентрированных растворах $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ наблюдается снижение емкости при положительных зарядах и дополнительное увеличение дифференциальной емкости за счет процесса адсорбции — десорбции анионов ClO_4^- при отрицательных зарядах поверхности. Температурная зависимость емкости в сильно концентрированных растворах в основном аналогична зависимости в случае более разбавленных растворов.

В настоящее время в литературе имеется большое количество данных по емкости двойного электрического слоя в растворах электролитов [1], однако данные эти ограничиваются измерениями в растворах, концентрация которых не превышает 3—4 *N*. По-видимому, первая кривая емкости в очень концентрированном растворе (10 *N* CaCl_2) была приведена в работе [2]. В работе [3] были измерены катодные ветви *C*, *φ*-кривых (*C* — дифференциальная емкость, *φ* — потенциал) на ртутном электроде в 14 *N* LiCl , которые сравнивались с соответствующими ветвями *C*, *φ*-кривых в 1 *N* хлористом литии. Наблюдаемое увеличение емкости при переходе от 1 *N* к 14 *N* LiCl было объяснено в [3] частичной дегидратацией катионов лития в концентрированных растворах. Представляло интерес более подробно изучить закономерности кривых дифференциальной емкости в очень концентрированных растворах электролитов. В качестве объекта исследования нами были выбраны соли NaClO_4 , $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ и CaCl_2 обладающие высокой растворимостью в воде.

Методика измерений. Измерения дифференциальной емкости выполнялись с помощью обычного импедансного моста на ртутном капельном электроде. Частота переменного тока составляла 400 и 1000 *гц*. Отсутствие дисперсии емкости с частотой указывало на то, что измерения емкости не были искажены эффектом затекания раствора в капилляр [4]. Для дополнительной проверки отсутствия этого эффекта, который наиболее существен при низких сопротивлениях электролита [4], ряд измерений был выполнен на электроде в виде стационарной ртутной капли, висящей на конце амальгамированной проволоочки [5]. Измерения потенциала электрода производились против нормального каломельного электрода, соединенного с ячейкой через мостик с насыщенным раство-

ром KCl. Так как при таких измерениях в случае концентрированных растворов могли возникнуть весьма большие диффузионные скачки потенциала, то данные по емкости представлялись не в виде C , ϕ -кривых, а в виде C , ϵ -кривых, где ϵ — заряд электрода. Величины ϵ рассчитывались путем численного интегрирования C , ϕ -кривых, причем потенциалы нулевого заряда $\phi_{\epsilon=0}$ определялись из кривых $\phi_{\epsilon=0}$, $\lg c$, где c — концентрация соли. Часть точек на этих кривых была взята из литературных данных, а другие точки были определены нами по максимуму кривой зависимости периода капанья ртутного электрода от потенциала.

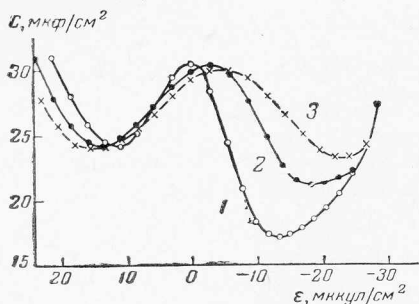


Рис. 1. Зависимость дифференциальной емкости от заряда электрода в растворах NaClO_4 : 1—1; 2—7,1; 3—9,3 N

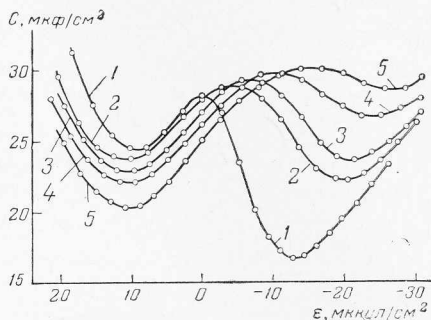


Рис. 2. Зависимость дифференциальной емкости от заряда электрода в растворах $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$: 1—1; 2—5,8; 3—6,6; 4—8,1; 5—9,3 N

Соли NaClO_4 и CaCl_2 очищались двухкратной перекристаллизацией из бидистиллата. Соль $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ готовилась из CaCO_3 «хроматографической чистоты» и перегнанной в вакууме HClO_4 . Перед измерениями все растворы продувались током очищенного водорода. Степень чистоты растворов контролировалась по совпадению потенциала нулевого тока заряжения с потенциалом, соответствующим максимуму периода капанья ртутного электрода.

Результаты измерений и их обсуждение. Как видно из рис. 1, емкость двойного слоя при $\epsilon < 0$ заметно возрастает при увеличении концентрации NaClO_4 . Этот результат, как и в работе [3], может быть объяснен уменьшением гидратной оболочки катионов Na^+ в сильно концентрированных растворах. При больших отрицательных зарядах поверхности C , ϵ -кривые для различных концентраций NaClO_4 совпадают. Это позволяет предположить, что в этих условиях между ионами Na^+ и поверхностью ртути, по-видимому, уже не остается молекул воды. Таким образом, подъем емкости на катодных ветвях C , ϕ - или C , ϵ -кривых может быть связан с приближением плоскости Гельмгольца к поверхности электрода. С другой стороны, емкость на анодной ветви C , ϵ -кривой в растворах NaClO_4 при не слишком положительных ϵ практически не зависит от концентрации соли. Это можно объяснить тем, что анионы ClO_4^- очень мало гидратированы, и, следовательно, изменение их концентрации в растворе почти не оказывает влияния на толщину двойного слоя через изменение гидратной оболочки, как это наблюдается в случае адсорбции катионов при $\epsilon < 0$.

Интересной закономерностью является сдвиг максимума емкости (горба) в сильно концентрированных растворах NaClO_4 в сторону отрицательных зарядов. Как видно из рис. 1, в 1 N NaClO_4 , горб лежит при $\epsilon = 0$, а в 9,3 N растворе при $\epsilon = -5$ мккул/см². В растворах, где анионы очень мало гидратированы, а их адсорбция на ртути обусловлена эффектом «выжимания» [6] (в частности, в растворах перхлоратов), горб на C , ϕ - или C , ϵ -кривых, по-видимому, связан с насыщением поляризуемости слоя

молекул воды, находящихся между внешней плоскостью Гельмгольца и поверхностью металла [7]. Согласно [7], составляющая емкости, связанная с поляризуемостью слоя молекул воды (C_{H_2O}), может быть выражена уравнением:

$$C_{H_2O} = \frac{N\mu^2}{3d^2kT} \operatorname{sech}^2 \left[\frac{\mu(\varphi - V)}{\sqrt{3} dkT} \right], \quad (1)$$

где N — количество молекул H_2O на 1 см^2 поверхности электрода, μ — дипольный момент молекулы воды, d — расстояние до внешней плоскости Гельмгольца, φ — потенциал, отсчитанный от точки нулевого заряда, и V — сдвиг потенциала за счет ориентированной адсорбции молекул воды. Если горб соответствует $\varepsilon = 0$, т. е. $\varphi = 0$, как это имеет место в 1 N растворе $NaClO_4$ (рис. 1), то из уравнения (1) следует, что $V = 0$. Сдвиг горба в сторону отрицательных значений ε формально может быть объяснен таким изменением ориентации адсорбированных молекул воды, при котором величина V становится отрицательной. Так, для объяснения расположения горба при $\varepsilon = -5 \text{ мккул/см}^2$ следовало бы предположить, что $V = -0,17 \text{ в}$.

На рис. 2 приведены данные, полученные нами в концентрированных растворах $Ca(ClO_4)_2$. Сравнение рис. 2 с рис. 1 показывает, что C, ε -кривые в растворах $Ca(ClO_4)_2$ заметно отличаются от соответствующих кривых в растворах $NaClO_4$. Во-первых, различия в емкости на отрицательной ветви для различных концентраций $Ca(ClO_4)_2$ заметно больше, чем для $NaClO_4$, так что при $\varepsilon = -30 \text{ мккул/см}^2$ C, ε -кривые для различных концентраций еще не совпадают, хотя тенденция к сближению этих кривых имеется. Этот результат частично можно объяснить большей гидратацией двухзарядного катиона Ca^{2+} по сравнению с катионом Na^+ .

Во-вторых, емкость на анодной ветви C, ε -кривой, в отличие от растворов $NaClO_4$, заметно снижается с ростом концентрации $Ca(ClO_4)_2$. Этот результат может быть связан с особенностями адсорбции ионов типа ClO_4^- , которые мало гидратированы, разрушают структуру воды и потому выжимаются на поверхность раствора подобно молекулам органических веществ [6]. В самом деле, «выжимающий эффект» оказывается тем больше, чем выше активность электролита, а как раз в этом отношении растворы $NaClO_4$ и $Ca(ClO_4)_2$ очень сильно различаются между собой. Так, согласно данным, приведенным в [8], значения коэффициентов активности f в растворах $NaClO_4$ проходят через минимум, в котором $f = 0,609$ при $m = 2,25$ (m — моляльность), а затем медленно увеличиваются до $0,677$ при $m = 6$. В то же время значения f в концентрированных растворах $Ca(ClO_4)_2$ ($m = 6$) достигают значения $63,7$. Таким образом, в растворах $Ca(ClO_4)_2$ следует ожидать значительно большей адсорбции ионов ClO_4^- , приводящей к снижению емкости, чем в растворах $NaClO_4$. Этот вывод и подтверждается экспериментально. Дополнительным подтверждением правильности приведенного объяснения могут служить также данные, полученные в работе [9] для концентрированных растворов $HClO_4$. Как известно [8], в концентрированных растворах $HClO_4$ также происходит резкое увеличение f , а в анодной области C, φ -кривых можно наблюдать заметное снижение емкости с ростом концентрации $HClO_4$ [9].

Наконец, как видно из рис. 2, смещение горба в область отрицательных зарядов поверхности в растворах $Ca(ClO_4)_2$ выражено гораздо сильнее, чем в растворах $NaClO_4$. Так, в $9,3 \text{ N}$ растворе $Ca(ClO_4)_2$, горб соответствует $\varepsilon \approx -15 \text{ мккул/см}^2$. Этот эффект не может быть связан с различной степенью гидратации катионов Na^+ и Ca^{2+} , поскольку, как видно из рис. 3, при переходе от 1 N к $9,3 \text{ N}$ $CaCl_2$ сдвиг горба в отрицательную сторону, как и в растворах $NaClO_4$, соответствует приблизительно изменению ε на 5 мккул/см^2 .

Из рис. 3 также видно, что аномалии в сильно концентрированных растворах $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ проявляются не только в резком сдвиге горба в сторону отрицательных зарядов, но также и в том, что в отличие от 1 *N* растворов *C, ε*-кривые в 9,3 *N* растворах $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ и CaCl_2 не совпадают при отрицательных зарядах поверхности, хотя и имеется явная тенденция к их сближению при ϵ более отрицательных, чем -30 мккул/см². Эти различия в емкости при $\epsilon < 0$ не могут быть объяснены различной гидратацией катионов Ca^{2+} в растворах хлоридов и перхлоратов. В самом деле, так как гидратация ионов ClO_4^- меньше, чем ионов Cl^- , а коэффициенты активности в растворах $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ больше, чем

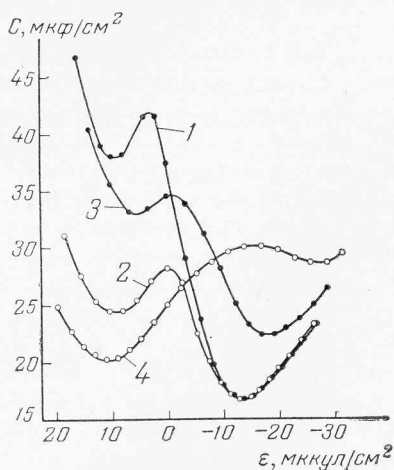


Рис. 3. Зависимость дифференциальной емкости от заряда электрода в растворах: 1 — 1 *N* CaCl_2 ; 2 — 1 *N* $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$; 3 — 9,3 *N* CaCl_2 ; 4 — 9,3 *N* $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$

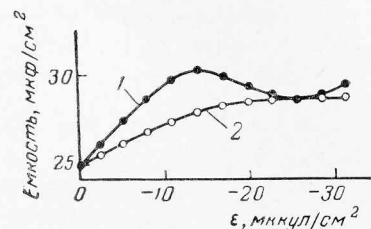


Рис. 4. Зависимость дифференциальной (1) и интегральной (2) емкости от заряда электрода в 9,3 *N* растворе $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$

в растворах CaCl_2 [8], то можно ожидать лишь увеличения гидратации катионов Ca^{2+} и, следовательно, уменьшения емкости двойного слоя при переходе от CaCl_2 к $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$, что, однако, противоречит экспериментальным данным. По-видимому, увеличение емкости при переходе от 9,3 *N* CaCl_2 к 9,3 *N* $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$, а также резкий сдвиг максимума на *C, ε*-кривых в этом растворе в сторону отрицательных ϵ имеют одну общую причину, которая заключается в наложении на емкость двойнослойного конденсатора дополнительной емкости, связанной с процессом адсорбции ионов ClO_4^- .

В самом деле, адсорбция анионов ClO_4^- из концентрированных растворов $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$, как мы уже отмечали, во многом аналогична адсорбции органических молекул. В частности, при адсорбции ионов ClO_4^- происходит уменьшение емкости двойного слоя. Таким образом, при изменении степени заполнения поверхности ионами ClO_4^- на кривых дифференциальной емкости следует ожидать появления десорбционных максимумов. Поскольку между адсорбированными анионами, по-видимому, имеется значительное отталкивательное взаимодействие, то в согласии с [10], максимумы на кривых дифференциальной емкости должны быть весьма пологими. Только после прохождения через такой пологий максимум можно ожидать сближения *C, φ*- или *C, ε*-кривых, измеренных в концентрированных растворах $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$, и какой либо другой соли кальция, например, CaCl_2 . Как раз такие закономерности и наблюдаются экспериментально (рис. 3). Дополнительным доказательством того, что максимум на кривой дифференциальной емкости в 9,3 *N* растворе $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ не является обычным «горбом», а представляет собой максимум адсорбции — десорбции, является отсутствие максимума на кривой интегральной емкости в этом растворе (рис. 4).

В растворах $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ с концентрацией между 1 и 9,3 *N* можно наблюдать постепенный переход от обычного горба, сдвинутого в сторону отрицательных ϵ , к максимуму адсорбции — десорбции. Аналогичное

«перерождение горба» на C, φ -кривых наблюдалось Кузнецовым и Дамаскиным в случае адсорбции на ртутном электроде анионов $C_3F_7COO^-$ и $C_6F_5COO^-$.

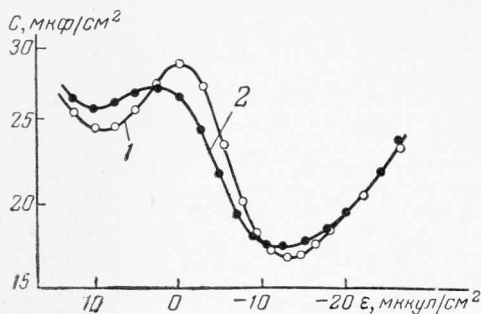


Рис. 5. Зависимость дифференциальной емкости от заряда электрода в 1 N растворе $Ca(ClO_4)_2$: 1 — при 25; 2 — при 70° С

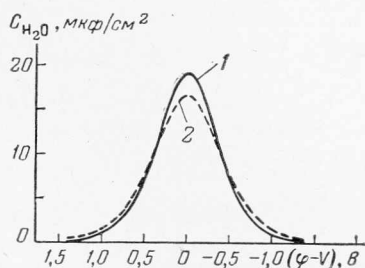


Рис. 6. Зависимость емкости, связанной с поляризацией монослоя воды, от потенциала, рассчитанная по уравнению (1) при $N = 10^{15}$ мол/см²; $\mu = 1,84$ дебая; $d = 4$ Å для температуры: 1 — 25°; 2 — 70° С

На рис. 5 приведены C, ε -кривые в 1 N растворе $Ca(ClO_4)_2$ при температурах 25 и 70° С. Аналогичной формы кривые получаются в 1 N растворе $NaClO_4$ при тех же температурах. Таким образом, в отличие от галогенидов [11, 12], горб в растворах перхлоратов сохраняется и при повышенной температуре, хотя и становится менее выраженным. Этот результат согласуется с данными Грэма [11], согласно которым на кривых емкости в присутствии «аналогичного» аниона NO_3^- горб наблюдается даже при 89° С.

Из рис. 5 хорошо видно, что C, ε -кривые для перхлоратов, измеренные при различных температурах, дважды пересекаются. Этот эффект, который по еще невыясненным причинам гораздо хуже выражен в случае галогенидов [11, 12], хорошо согласуется с теорией Уоттс-Тобина [7]. В самом деле, как видно из рис. 6, кривые зависимости C_{H_2O} от потенциала электрода, рассчитанные по уравнению (1) при температурах 25 и 70° С, дважды пересекаются между собой. Как показывает сравнение рис. 5 и 7, этот эффект в сильно концентрированных растворах выражен значительно ярче, чем в 1 N растворах. Во всем остальном температурная зависимость емкости в сильно концентрированных растворах по существу остается такой же, как и в более разбавленных растворах.

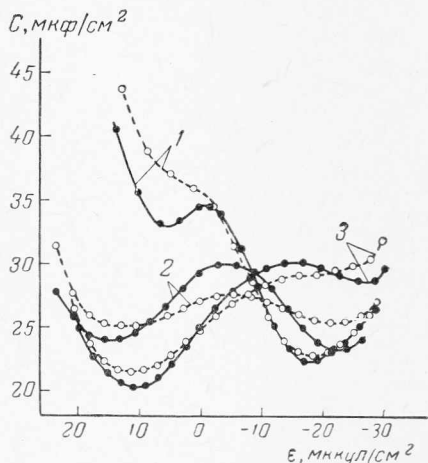


Рис. 7. Зависимость дифференциальной емкости от заряда электрода в 9,3 N растворах: 1 — $CaCl_2$; 2 — $NaClO_4$; 3 — $Ca(ClO_4)_2$ при температуре 25 (сплошные линии) и 70° С (пунктир)

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Б. Дамаскин, Успехи химии, **30**, 220 (1961).
2. В. Ф. Иванов, З. А. Иофа, Ж. физ. химии, **38**, 1026 (1964).
3. Д. П. Александрова, Д. И. Лейкис, Электрохимия, **1**, № 2 (1965).
4. Д. И. Лейкис, Э. С. Севастьянов, Л. Л. Кноц, Ж. физ. химии, **38**, 1833 (1964).
5. Д. И. Джапаридзе, Г. А. Тедорадзе, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1718 (1962).
6. Д. Грэм, Тр. IV Совещания по электрохимии 1956 г., Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 27.
7. R. J. Watts-Tobin, Philos. Mag., **6**, 133 (1961).
8. Р. Робинсон, Р. Стокс, Растворы электролитов, Изд. иностр. лит., М., 1963, стр. 576, 581.
9. G. C. Barker, R. L. Faircloth, Advances in polarography, Pergamon press, p. 313.
10. Б. Б. Дамаскин, Докл. АН СССР, **144**, 1073 (1962).
11. D. C. Grahame, J. Amer. Chem. Soc., **79**, 2093 (1957).
12. Е. Шварц, Б. Б. Дамаскин, А. Н. Фрумкин, Ж. физ. химии, **36**, 2419 (1962).