

ВЛИЯНИЕ СПЕЦИФИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ РАСТВОРИТЕЛЯ С МЕТАЛЛОМ ЭЛЕКТРОДА НА ФИЗИЧЕСКУЮ АДсорбЦИЮ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

А. Н. Фрумкин, Н. Б. Григорьев, И. А. Багоцкая

В [1, 2] было показано, что при потенциалах, близких к точке нулевого заряда, строение двойного электрического слоя на Ga и Hg существенно различно. Так, в частности, в растворе I и Na_2SO_4

при потенциале нулевого заряда φ_0 емкость двойного слоя на Ga соответствует 135 мкф/см^2 , т. е. в 4 раза больше, чем на Hg. Наблюдаемые отличия были объяснены в [1, 2] более сильной на Ga,

по сравнению с Hg, специфической адсорбцией молекул воды отрицательным концом диполя к поверхности металла. В пользу этого представления говорят данные о соотношении энергий смачивания Ga и Hg водой, а также величины пограничного натяжения в максимуме электрокапиллярной кривой в расплаве и в воде. Выигрыш свободной энергии при смачивании незаряженной поверхности Ga водой составляет 170 эрг/см^2 [3], Hg — 125 эрг/см^2 [4]. В расплаве LiCl+KCl при 400°C пограничное натяжение Ga в максимуме электрокапиллярной кривой соответствует 661 дн/см [5], в 1 н. Na_2SO_4 в воде при 30°C , несмотря на более низкую температуру — 649 дн/см [2, 6]. На Hg при переходе от расплава к водному раствору 1 н. Na_2SO_4 пограничное натяжение в максимуме электрокапиллярной кривой возрастает.

На рис. 1 сопоставлены зависимости заряда q от потенциала φ относительно постоянного электрода сравнения для Ga и Hg в 1 н. растворе неактивного электролита. Различная специфическая адсорбция молекул воды на Ga и Hg приводит к тому, что разность потенциалов нулевых зарядов этих металлов в воде, равная $0,51 \text{ В}$, существенно отличается от контактной разности потенциалов между ними, величина которой, согласно литературным данным, соответствует $0,20 \text{ В}$ [7], $0,16 \text{ В}$ [8], $0,15 \text{ В}$ [9]. По мере увеличения отрицательного заряда поверхности значение $\Delta\varphi_{q=\text{const}}^{\text{Ga-Hg}}$ вначале уменьшается, а затем становится постоянным, равным $0,17 \text{ В}$ и близким к контактной разности потенциалов. Область зарядов, в пределах которой $\Delta\varphi_{q=\text{const}}^{\text{Ga-Hg}}$ не зависит от q , отвечает одинаковой адсорбции молекул воды на Ga и Hg. Величина $\Delta\varphi_{q=0}^{\text{Ga-Hg}} - \Delta\varphi_{q<0}^{\text{Ga-Hg}} = 0,34 \text{ В}$ соответствует разности адсорбционных скачков потенциала воды на Ga и Hg.

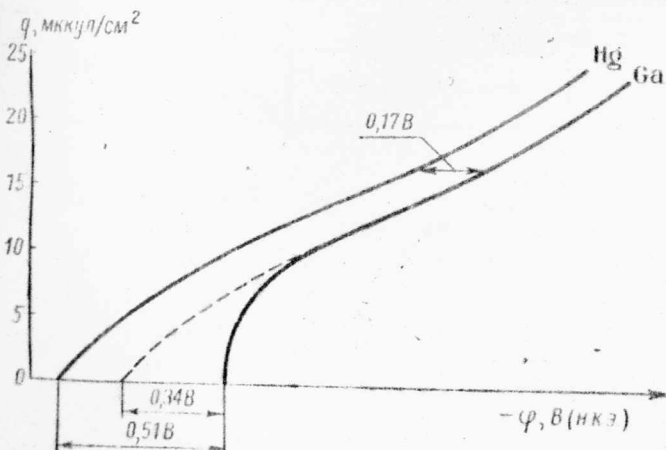


Рис. 1. Зависимость заряда q от потенциала φ на Hg и Ga в 1 н. растворе неактивного электролита

Позже отличия в строении двойного электрического слоя при потенциалах, близких к φ_0 , были обнаружены и на других металлах: Pb [10], Cd [11], In [12], Sn [13], Bi [14].

На рис. 2 сопоставлены значения емкости плотной части двойного слоя C_r в зависимости от заряда электрода в растворе неактивного электролита на

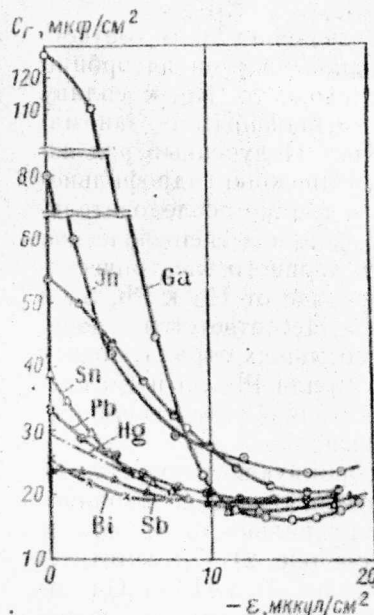


Рис. 2. Зависимость емкости плотной части двойного слоя C_r от заряда q на различных металлах в растворах неактивных электролитов

разных металлах*. Рассчитать C_r для Ga не представляется возможным, так как в случае галлиевого электрода теория Гуи-Чапмена не применима к диффузному слою [16]. Поэтому для Ga на рис. 2 приведены значения емкости двойного слоя, измеренные в 1 н. Na_2SO_4 , которые для такой концентрации электролита должны мало отличаться от C_r .

Из рисунка видно, что при достаточно отрицательных зарядах значения C_r на представленных металлах, кроме In^{**} , близки. По мере смещения q в сторону менее отрицательных значений C_r возрастает и начинает зависеть от природы металла. При $q=0$ $C_r^{\text{Ga}} > C_r^{\text{In}} > C_r^{\text{Cd}} > C_r^{\text{Sn}} > C_r^{\text{Pb}} > C_r^{\text{Hg}} > C_r^{\text{Bi}^{***}}$.

Специфическая адсорбция воды сказывается на адсорбции различных поверхностно-активных соединений, в частности алифатических спиртов.

Как известно, энергия адсорбции алифатических спиртов в первом приближении определяется выталкиванием их молекул из раствора вследствие нарушения структуры растворителя в объеме на границу раздела фаз и не должна зависеть от природы металла. Однако, поскольку адсорбция спиртов сопровождается десорбцией молекул воды, а адсорбция воды зависит от природы металла, в области потенциалов, в которой вода специфически адсорбируется на электроде, эффективная энергия адсорбции спиртов должна зависеть от природы металла. В табл. 1 сопоставлены имеющиеся в литературе значения констант адсорбционного равновесия B_0 н- $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ на различных металлах, вычисленные по теории адсорбции органических соединений Фрумкина — Дамаскина.

Таблица 1

Зависимость $\text{const } B_0$ от природы металла

B_0 , л/моль (для $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$)					
Hg	Bi	Pb	Sn	Электр. сплав In—Ga****	Cd
40 [18]	28 [19]	22 [20]	27 [21]	17 [22]	11 [23]

* Основные данные рис. 2 взяты из [15].

** На In C_r при отрицательных зарядах выше, чем на других металлах, на $\sim 10\%$. Явление это было исследовано в [17], однако физическая причина его осталась невыясненной.

*** Более низкие значения C_r на Bi, по сравнению с Hg, при $q=0$ (см. рис. 2), вероятно, связаны с его полуметаллическими свойствами, которые наиболее сильно должны проявляться при малых зарядах.

**** В [24] методом измерения электрокапиллярных кривых было показано, что In в системе In—Ga является поверхностно-активным компонентом и при содержании его 16,4 атом. $\%$, соответствующем эвтектике, сплав In—Ga по своим свойствам близок к индиевому электроду.

Из таблицы видно, что значения V_0 и соответственно стандартной свободной энергии адсорбции $C_5H_{11}OH$ убывают при переходе от Hg к сплаву In—Ga и Cd. Bi, Pb и Sn по значениям V_0 занимают промежуточное положение. Полученный ряд изменения V_0 соответствует увеличению гидрофильности приведенных металлов в той же последовательности. Как видно из рис. 2, влияние специфической адсорбции воды на емкость двойного электрического слоя возрастает при переходе от Hg к Pb, Sn и далее к Cd и сплаву In—Ga. Несоответствие значений V_0 и величин C_r при небольших отрицательных зарядах и $q=0$ (см. рис. 2) для Pb, Sn и Cd связано, по-видимому, с недостаточной точностью определения V_0 для твердых металлов.

Из металлов, плохо адсорбирующих водород, на которых количественно изучено строение двойного электрического слоя, гидрофильность наиболее сильно выражена на Ga (см. рис. 2). Систематические данные по адсорбции $n-C_5H_{11}OH$ на Ga отсутствуют. Однако можно сопоставить значения констант V_0 на Ga и Hg для трет- $C_5H_{11}OH$. На Hg $V_0 = 25,6$ [25] и на Ga ~ 4 [26]. Несмотря на меньшую точность определения V_0 на Ga из-за методических трудностей, связанных с его окисляемостью и невозможностью вследствие этого продвинуться в достаточной мере в сторону менее отрицательных потенциалов при измерении емкости, наблюдаемое различие в величинах V_0 превосходит возможную ошибку в измерениях. Оно показывает, что при переходе от Hg к Ga эффективная энергия адсорбции трет- $C_5H_{11}OH$ падает. Уменьшение энергии адсорбции трет- $C_5H_{11}OH$ при переходе от Hg к Ga качественно следует также из сопоставления C_r ϕ -кривых, измеренных на Ga и Hg в чистом растворе фо-

ного в первую очередь определяется скачком потенциала в плотном слое и, следовательно, величиной заряда.

До недавнего времени зависимость адсорбции растворителя от природы металла не учитывалась и о падении потенциала в двойном электрическом слое судили по смещению потенциала электрода относительно его точки нулевого заряда в растворе неактивного электролита. Однако, как показано в настоящей статье на примере Hg и Ga (см. рис. 1), специфическая адсорбция воды при потенциалах, близких к точке нулевого заряда, и соответственно влияние ее на потенциал нулевого заряда в растворе неактивного электролита существенно зависят от природы металла. Величина $\phi - \phi_0^{в\text{ воде}}$ не может служить мерой падения потенциала в двойном электрическом слое. Вывод этот находится в согласии с данными по сопоставлению потенциалов пика десорбции 0,1 м $n-C_5H_{11}OH$ в растворах неактивных электролитов на различных металлах относительно их потенциалов нулевых зарядов в воде (табл. 2). При концентрации $n-C_5H_{11}OH$ 0,1 м пики десорбции его попадают в область потенциалов, в которой строение двойного электрического слоя в первом приближении уже не зависит от природы металла, и, следовательно, десорбция спирта должна происходить при одном и том же скачке потенциала в двойном слое. Однако, как видно из табл. 2, потенциал пика десорбции спирта относительно $\phi_0^{в\text{ воде}}$ зависит от природы металла. Чем гидрофильнее металл, тем меньше $|\phi_{\text{пика}} - \phi_0^{в\text{ воде}}|$. На Hg $|\phi_{\text{пика}} - \phi_0^{в\text{ воде}}| = 0,74$ В, в то время как на Ga — 0,32 В. Вместе с тем величина заряда в двойном электрическом слое при потенциале пика де-

Таблица 2

Зависимость некоторых параметров двойного электрического слоя от природы металла

Металл	$-(\phi_{\text{пика}} - \phi_0^{в\text{ воде}}), В$	$-q, \text{ мккул/см}^2$		Электролит
		Фон	Фон + $C_5H_{11}OH$	
Ga [27]	0,32	13,0	8,0	0,1 н. $NaClO_4$
In+Ga [27, 28]	0,51	12,4	9,4	0,1 н. Na_2SO_4
In [28]	0,51	13,2	9,2	0,1 н. Na_2SO_4
Cd [29]	0,55	14,3	9,5	0,1 н. KF
Pb [20]	0,67	12,8	9,4	0,1 н. Na_2SO_4
Sn [21]	0,63	13,2	9,3	0,1 н. Na_2SO_4
Bi [19]	0,71	12,5	9,0	0,1 н. K_2SO_4
Hg [18]	0,74	13,3	9,3	0,1 н. NaF

на и с добавками трет- $C_5H_{11}OH$ различной концентрации. В то время, как Hg в 0,01 м растворе трет- $C_5H_{11}OH$ наблюдается пик десорбции спирта, на Ga C_r - ϕ -кривая при той же концентрации спирта сливается с C_r - ϕ -кривой в растворе фона. При концентрации спирта 0,03 м на Ga наблюдается некоторое искажение C_r - ϕ -кривой, однако пик десорбции все еще отсутствует.

При больших отрицательных зарядах, соответствующих одинаковому значению адсорбции молекул воды на разных металлах, эффективная энергия адсорбции спирта в первом приближении не зависит от природы металла. Потенциал десорбции

сорбции как в присутствии добавки спирта, так и в растворе фона в соответствии с изложенными здесь теоретическими представлениями мало зависит от природы металла (см. табл. 2). Строго говоря, одинаковое значение заряда на разных металлах при потенциале пика десорбции $C_5H_{11}OH$ должно иметь место в растворах, содержащих добавку спирта. Совпадение значений q в растворе фона указывает на то, что форма и площадь под пиками десорбции спирта на приведенных металлах близки. Среднее значение q в растворе, содержащем спирт, соответствует $8,8 \pm 0,7 \text{ мккул/см}^2$ и в растворе фона $13,3 \pm 1,0 \text{ мккул/см}^2$.

Величина $\varphi_{\text{средн}}$ в растворе фена при потенциале десорбции спирта может быть использована в качестве константы интегрирования кривой дифференциальной емкости в этом растворе для оценки зависимости q от φ и соответственно положения φ_0 на металлах. Для них потенциал нулевого заряда не может быть определен непосредственно по минимуму на кривой дифференциальной емкости в разбавленных растворах или по максимальному пограничному натяжению на электрокапиллярной кривой. Ошибка в определении потенциала, отвечаю-

щего заданному заряду, при использовании в качестве константы интегрирования $\varphi_{\text{средн}}$ в области отрицательных потенциалов, в которой емкость $\sim 18 \text{ мкф/см}^2$ соответствует $\pm 55 \text{ мВ}$. При потенциалах, близких к точке нулевого заряда, емкость существенно больше и точность определения потенциала нулевого заряда также больше. Следует заметить, что точность определения потенциала нулевого заряда по положению минимума на кривых дифференциальной емкости в разбавленных растворах на твердых электродах оценивается $\pm 20 \text{ мВ}$ [30].

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Фрумкин, Н. Б. Григорьев, Н. А. Багоцкая. ДАН СССР, 157, 957, 1964.
2. A. Frumkin [a. o.]. «Electrochimica Acta», 10, 793, 1965.
3. G. Mack, J. Davis, F. Bartels. J. Phys. Chem., 45, 846, 1941.
4. A. Frumkin. «Electrochimica Acta», 9, 465, 1964.
5. Т. Н. Присекин, В. А. Кузнецов, Н. Н. Мадюгина. «Электрохимия», 2, 1307, 1966.
6. А. Н. Фрумкин, Н. С. Поляновская, Н. Б. Григорьев. ДАН СССР, 157, 1455, 1964.
7. Е. В. Осипова, Н. А. Шурмовская, Р. Х. Бурштейн. «Электрохимия», 5, 1139, 1969.
8. З. А. Ротенберг, С. Д. Левина. «Электрохимия», 5, 1141, 1969.
9. Х. Б. Хоконов, С. Н. Задумкин, Б. Б. Алчагаров. ДАН СССР, 240, 899, 1973.
10. К. В. Рыбалка, Д. Н. Лейкис. «Электрохимия», 3, 383, 1967.
11. D. Leikis, V. Rabin, K. Rybalka. J. Electroanal. Chem., 40, 9, 1972.
12. Н. Б. Григорьев, Н. А. Гедвилло, Н. Г. Бардина. «Электрохимия», 8, 409, 1972.
13. В. Я. Баргенов, Э. С. Севастьянов, Д. И. Лейкис. «Электрохимия», 6, 1368, 1970.
14. К. Пальте [и др.]. Уч. зап. Тартуского ун-та, 235, 57, 1969.
15. Д. И. Лейкис, К. В. Рыбалка, Э. С. Севастьянов. Адсорбция и двойной электрический слой в электрохимии, М., 1972.
16. Н. Б. Григорьев. «Электрохимия», 3, 511, 1967; А. Н. Фрумкин, Н. Б. Григорьев. «Электрохимия», 4, 533, 1968.
17. А. М. Калюжная, Н. Б. Григорьев, Н. А. Багоцкая. «Электрохимия», 10, 1974, № 11.
18. Б. Б. Дамаскин, А. Сурвила, Л. Е. Рыбалка. «Электрохимия», 3, 146, 1967.
19. Р. Пуллерите, У. Палль, В. Пасс. «Электрохимия», 4, 728, 1968.
20. Н. Б. Григорьев, Д. Н. Мачавариани. «Электрохимия», 5, 87, 1969.
21. Н. Б. Григорьев, В. П. Курпин, Ю. М. Лошкарев. «Электрохимия», 9, 1812 (1973).
22. Н. Б. Григорьев, А. М. Калюжная. «Электрохимия», 10, 1287 (1974).
23. Л. Е. Рыбалка, Б. Б. Дамаскин, Д. И. Лейкис. «Электрохимия», 9, 62 (1973).
24. Н. С. Поляновская, А. Н. Фрумкин. «Электрохимия», 6, 246, 1970.
25. Б. Б. Дамаскин, Н. Б. Григорьев. ДАН СССР, 147, 135, 1962.
26. Н. Б. Григорьев, Н. А. Багоцкая. «Электрохимия», 2, 1419, 1966.
27. A. Frumkin [a. o.]. J. Electroanal. Chem., 33, 319, 1971.
28. Н. Б. Григорьев, С. А. Фатеев, Н. А. Багоцкая. «Электрохимия», 8, 1525, 1972.
29. Л. Е. Рыбалка, Д. И. Лейкис, Б. Б. Дамаскин. «Электрохимия», 9, 62, 1973.
30. D. I. Leikis [a. o.]. J. Electroanal. Chem., 46, 161, 1973.