

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ МЕТАЛЛА НА СТРОЕНИЕ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ В ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕ

II. СОПОСТАВЛЕНИЕ СТРОЕНИЯ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ НА ЭВТЕКТИЧЕСКОМ СПЛАВЕ In-Ga и Hg В РАСТВОРАХ АНИОНОВ ГАЛОИДОВ И КАТИОНОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

А. Н. Фрумкин, Л. М. Дубова, Н. А. Багоцкая

Институт электрохимии Академии наук СССР, Москва

В предыдущем сообщении [1] было показано, что специфическое взаимодействие эвтектического сплава In-Ga с растворителем возрастает при переходе от воды к диметилсульфоксиду (ДМСО) и соответственно больше, чем это имеет место в случае ртутного электрода. Представлялось интересным сопоставить строение двойного электрического слоя на сплаве In-Ga и Hg в воде и в ДМСО в растворах поверхностно-активных анионов. Для этого на каплюющем электроде из эвтектического сплава In-Ga с помощью моста переменного тока была измерена зависимость дифференциальной емкости от потенциала в 0,1 N NaClO₄, NaBr и NaI в воде и в ДМСО*. Анион ClO₄⁻ как в воде [2], так и в ДМСО [1], на сплаве In-Ga поверхностной активностью не обладает. Электродом сравнения служил нас. к.э. в воде. Очистка ДМСО, методика и условия проведения измерений были такими же, как в [1]. Измеряемая емкость не зависела от частоты переменного тока и соответствовала емкости двойного электрического слоя. Потенциал нулевого заряда сплава In-Ga $E_{Q=0}$ в исследованных растворах находили как методом обратного интегрирования C, E -кривых, так и с помощью струйчатого электрода (рис. 1) [1]. Данные по строению двойного электрического слоя на ртутном электроде в водных растворах были взяты из [3], в ДМСО — [4].

Наблюдающиеся на опыте величины смещения потенциалов нулевого заряда в отрицательную сторону $\Delta E_{Q=0}$ и значения дифференциальной емкости при заряде, равном нулю, $C_{Q=0}$ на сплаве In-Ga и на Hg в 0,1 N NaBr и NaI в ДМСО, в воде и в ацетонитриле (АН) сопоставлены в таблице. Величина $\Delta E_{Q=0}$ была использована нами как мера поверхностной ак-

Значения $\Delta E_{Q=0}$ и $C_{Q=0}$ на Hg и сплаве In-Ga в растворах бромидов и иодидов в ДМСО

Растворитель	Электрод из эвтектического сплава In-Ga				Hg-электрод	
	$\Delta E_{Q=0}$, В		$C_{Q=0}$, мкФ/см ²		$\Delta E_{Q=0}$, В	
	Br ⁻	I ⁻	Br ⁻	I ⁻	Br ⁻	I ⁻
ДМСО	0,07	0,07	70	70	0,17	0,27
H ₂ O	0,06	0,14	57	71	0,10	0,26
АН	—	-0,44	—	70	—	—

тивности исследуемых анионов в различных растворителях. Последнее допустимо лишь в том случае, если значения емкости электрода в растворе одного и того же электролита в различных растворителях при потенциале нулевого заряда существенно не отличаются (см. таблицу). Данные для АН представляли интерес в связи с тем, что специфическое взаимодействие сплава In-Ga с АН выражено слабее, чем с молекулами воды [5].

На рис. 2 приведены зависимости дифференциальной емкости от потенциала на сплаве In-Ga в 0,1 N NaClO₄, NaBr и NaI в ДМСО.

Из таблицы видно, что влияние природы растворителя на величину $\Delta E_{Q=0}$ в растворе одного и того же аниона зависит от природы металла.

* Измерения в растворах хлоридов не проводились из-за их низкой растворимости в ДМСО.

На Hg при замене воды ДМСО значения $\Delta E_{q=0}$ возрастают, что свидетельствует об увеличении адсорбируемости анионов галонидов при переходе от воды к ДМСО.

Как известно, энергия сольватации анионов в протонных растворителях с ростом радиуса аниона убывает, в то время как в диполярных апротонных растворителях, наоборот, возрастает. Вследствие этого влияние

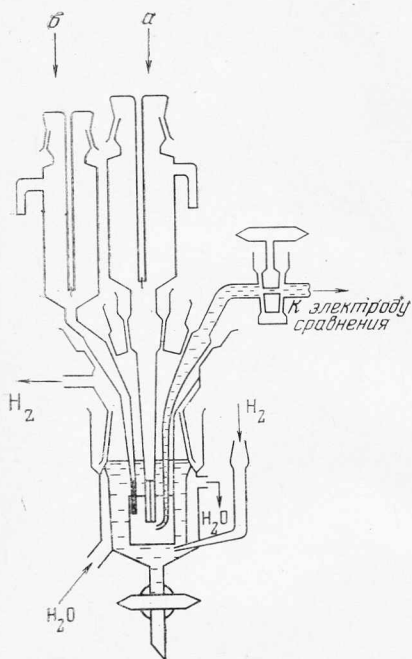


Рис. 1

Рис. 1. Ячейка для измерения дифференциальной емкости на капавшем электроде и определения потенциала нулевого заряда на струйчатом электроде в том же растворе: α — капавший электрод, β — струйчатый электрод

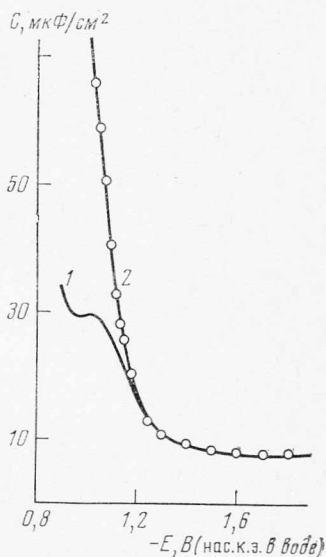


Рис. 2

Рис. 2. C, E -Кривые на сплаве In-Ga в 0,1 N растворах: 1 — NaClO_4 , 2 — NaBr (сплошная линия), NaI (точки)

энергии сольватации анионов на их адсорбцию должно проявляться тем сильнее, чем меньше радиус аниона. Этот вывод соответствует данным, приведенным в таблице для ртутного электрода:

$$[(\Delta E_{q=0})_{\text{Br}^-}^{\text{ДМСО}} - (\Delta E_{q=0})_{\text{Br}^-}^{\text{H}_2\text{O}}] \gg [(\Delta E_{q=0})_{\text{I}^-}^{\text{ДМСО}} - (\Delta E_{q=0})_{\text{I}^-}^{\text{H}_2\text{O}}].$$

На электроде из эвтектического сплава In-Ga величина $\Delta E_{q=0}$ в растворе аниона Br^- при переходе от воды к ДМСО, так же как и на Hg, возрастает, хотя и на небольшую величину (0,01 В), в то время как в растворе аниона I^- она уменьшается на 0,07 В. Полученный результат качественно согласуется с представлением о влиянии специфического взаимодействия растворителя с металлом электрода на адсорбцию. Более сильно выраженное по сравнению с водой взаимодействие ДМСО как с Hg [4], так и со сплавом In-Ga [1] должно способствовать снижению адсорбируемости различных веществ из ДМСО. Этот эффект на сплаве In-Ga в случае I^- оказывается определяющим, и адсорбция I^- на нем при переходе от воды к ДМСО падает: $(\Delta E_{q=0})_{\text{I}^-}^{\text{ДМСО}} < (\Delta E_{q=0})_{\text{I}^-}^{\text{H}_2\text{O}}$. В случае АН наблюдается обратное явление — адсорбция аниона I^- из АН резко возрастает как из-за ослабления специфического взаимодействия молекул растворителя с поверхностью электрода [5], так и вследствие уменьшения

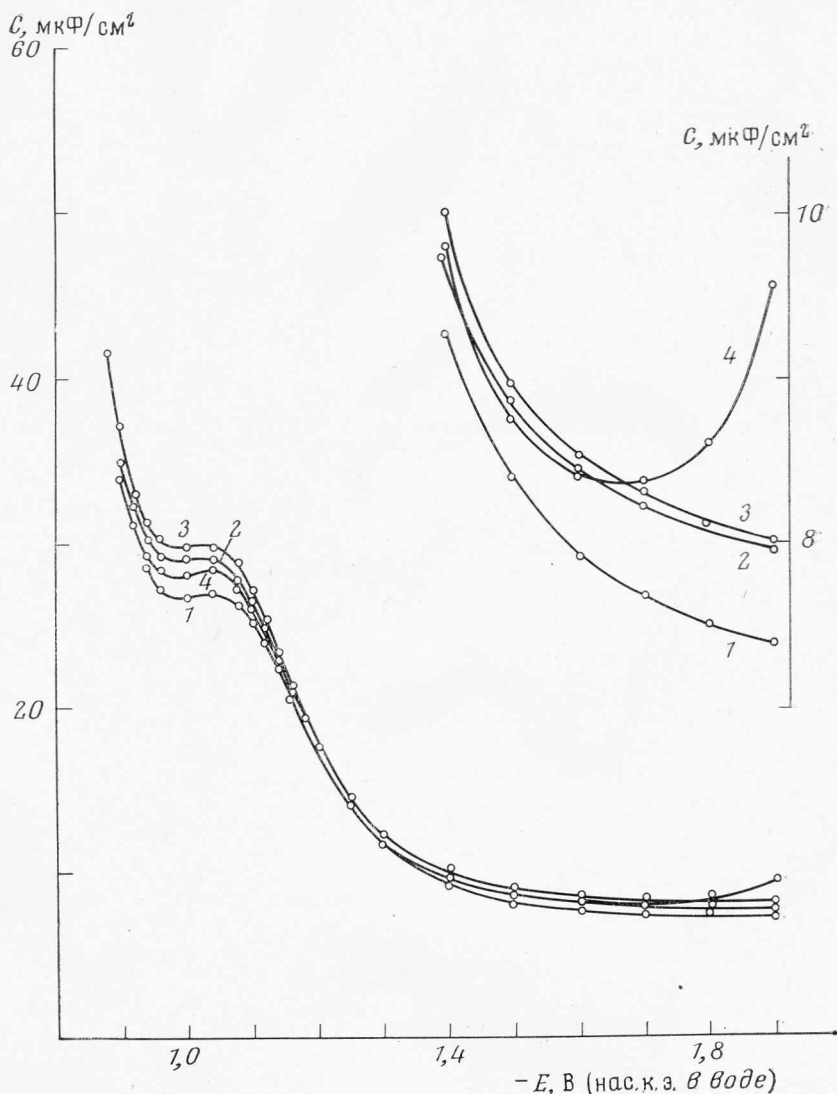


Рис. 3. C, E -Кривые на сплаве In-Ga в 0,1 N растворах в ДМСО: 1 — LiClO_4 , 2 — NaClO_4 , 3 — KClO_4 , 4 — CsClO_4

энергии сольватации анионов. Действительно, как видно из таблицы, в АН величина $(\Delta E_{Q=0})_I = 0,44$ В и намного больше, чем в воде.

Результаты количественного исследования адсорбции анионов галоидов на эвтектическом сплаве In-Ga из различных растворителей будут приведены в следующих сообщениях.

Влияние природы катиона (Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+) в растворе на величину дифференциальной емкости в ДМСО было впервые исследовано в [4] на ртутном электроде. Несмотря на то, что сольватация катионов в ДМСО выражена сильнее, чем в воде [6], емкость ртутного электрода при $E = \text{const}$ в ДМСО возрастает в последовательности $C_{\text{K}^+} < C_{\text{Na}^+} < C_{\text{Li}^+}$, соответствующей уменьшению кристаллографического радиуса катиона. На висмутовом электроде влияние природы катиона щелочного металла на величину дифференциальной емкости в ДМСО наблюдалось лишь при очень отрицательных потенциалах. В растворах, содержащих катионы Li^+ , Na^+ и K^+ , емкость так же как и на Hg, определялась кристаллографическим

радиусом ионов и лишь в растворах, содержащих катионы Rb^+ и Cs^+ , была выше.

Измеренная нами зависимость дифференциальной емкости от потенциала на эвтектическом сплаве In-Ga в растворах различных катионов щелочных металлов в ДМСО приведена на рис. 3. Как видно из рисунка, на In-Ga влияние природы катиона на соотношение величин дифференциальной емкости зависит от потенциала электрода. В области потенциалов, близких к точке нулевого заряда (область площадок на C, E -кривых, рис. 3), емкость возрастает так же, как и в воде, в последовательности, соответствующей уменьшению радиуса сольватированного катиона: $C_{\text{Li}^+} < C_{\text{Na}^+} < C_{\text{K}^+}$. При потенциалах, удаленных от нулевой точки в сторону отрицательных значений, наблюдается обратная закономерность, соответствующая той, которая имеет место на Hg и Bi: $C_{\text{K}^+} < C_{\text{Na}^+} < C_{\text{Li}^+}$. В растворе, содержащем Cs^+ , C, E -кривая занимает промежуточное положение и лишь при очень отрицательных потенциалах, так же как на Bi, оказывается выше, чем в растворах всех исследованных катионов. Абсолютные значения изменения емкости с природой катиона на сплаве In-Ga, так же как на Hg и Bi, малы.

Наблюдаемая на сплаве In-Ga зависимость соотношения величин дифференциальной емкости в растворах различных катионов от потенциала указывает на влияние электрического поля двойного слоя на сольватную оболочку находящихся в нем катионов. Можно предположить, что по мере смещения потенциала в отрицательную сторону относительно точки нулевого заряда возрастающее электрическое поле постепенно выдавливает сольватную оболочку катиона из плотной части двойного слоя и величина дифференциальной емкости начинает определяться кристаллографическим радиусом иона. Особенности C, E -кривой в растворе, содержащем катион Cs^+ на сплаве In-Ga, так же как и на Hg, по-видимому, обусловлены его специфической адсорбцией [7].

Поступила
19 июля 1976 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. М. Дубова, И. А. Багоцкая, Электрохимия, 13, 64 (1977).
2. Н. Б. Григорьев, С. А. Фатеев, И. А. Багоцкая, Электрохимия, 8, 1633 (1972).
3. D. C. Grahame, цит. по «Electrochemical Data» В. Е. Conway, Elsevier, Amsterdam, 1952.
4. R. Payne, J. Amer. Chem. Soc., 89, 489 (1967).
5. И. А. Багоцкая, С. А. Фатеев, Н. Б. Григорьев, А. Н. Фрумкин, Электрохимия, 9, 1676 (1973).
6. А. Дж. Паркер, Усп. химии, 32, 1270 (1963).
7. А. Н. Фрумкин, Б. Б. Дамаскин, Н. В. Николаева-Федорович, Докл. АН СССР, 115, 751 (1957).