

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Э. А. МАЗНИЧЕНКО, Б. Б. ДАМАСКИН и З. А. ИОФА
**ВЛИЯНИЕ КАТИОНОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ
НА ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ ВОДОРОДА НА РТУТИ В КИСЛЫХ
РАСТВОРАХ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 8 II 1961)

Исследование зависимости величины емкости двойного электрического слоя от природы катионов щелочных металлов ^(1,2) указывает на некоторую сверхэквивалентную адсорбцию катионов большего радиуса на поверхности ртутного электрода. Этот вывод находится в согласии с влиянием катионов на кинетику электрохимических процессов ⁽³⁻⁹⁾. Интересно было изучить влияние катионов щелочных металлов на катодное выделение водорода на ртути, теория которого разработана наиболее полно.

Нами было измерено перенапряжение водорода η на капельном ртутном электроде в следующих растворах: в чистой 0,01*N* HCl, в HCl с добавками LiCl, NaCl, KCl, RbCl, CsCl в концентрациях 0,1; 0,33; 1*N*, а также в 0,001*N* HCl с добавками LiCl, KCl, CsCl в концентрациях 0,001; 0,01; 0,033*N*.

При концентрации HCl, равной 0,001*N*, поляризационные кривые исправлялись на концентрационную поляризацию по методу Меймана и Багоцкого ⁽¹⁰⁾. В 0,01*N* HCl измеряемый ток $\bar{I}$ значительно ниже предельного, так что концентрационной поляризацией можно пренебречь. В этом случае плотность тока i , соответствующая определенному η , рассчитывалась из измеряемого тока $\bar{I}$ и средней площади капли, вычисляемой по формуле $\bar{s} = 0,509 (m\tau)^{2/3}$, где m — скорость вытекания ртути из капилляра и τ — период капания ртути при данном потенциале. Полученные таким способом кривые η , $\lg i$ совпадали с кривыми, снятыми на стационарном ртутном электроде, так как такой метод расчета учитывает поправку, связанную с режимом капельного электрода ⁽¹¹⁾.

В разбавленных растворах учитывалось омическое падение потенциала по формуле

$$\Delta\varphi = \frac{\bar{I}}{4\pi\kappa} \left[\frac{4,82a}{m^{1/3}\tau^{1/3}} - 1 \right],$$

где κ — удельная электропроводность, a — расстояние между кончиком капилляра Лuggина и центром капли.

В области исследованных плотностей тока $10^{-4,8}$ — $10^{-3,5}$ а/см² соблюдалась линейная зависимость между η и $\lg i$. Наклон кривых для концентраций солей до 0,33 *N* равен 0,110—0,111в; для нормального раствора 0,116 в. Опыты проводились при отрицательных потенциалах, при которых не должна проявляться адсорбция аниона Cl⁻. Воспроизводимость значений η от опыта к опыту равна ± 3 мв.

В табл. 1 приведены значения η для всех исследованных концентраций HCl и солей при $\lg i = -4$ и $t = 22^\circ$. Из таблицы видно, что для растворов одинаковой концентрации η повышается от Li⁺ к Cs⁺. Согласно основному уравнению теории замедленного разряда

$$\eta = \text{const} + \frac{RT}{\alpha F} \ln i + \frac{1-\alpha}{\alpha} \left(\psi_1 - \frac{RT}{F} \ln [H^+] \right) \quad (1)$$

Таблица 1

Перенапряжение водорода η (в вольтах)

	0,001 N HCl			0,01 N HCl				
	Концентрация катионов металла							
	0,001 N	0,01 N	0,033 N	0	0,1 N	0,33 N	1 N	
—	—	—	—	0,964	—	—	—	
Li ⁺	0,976	1,000	1,022		—	0,999	1,022	1,034
Na ⁺	—	—	—		—	1,009	1,030	1,042
K ⁺	0,980	1,011	1,033		—	1,011	1,033	1,044
Rb ⁺	—	—	—		—	1,025	1,048	1,057
Cs ⁺	0,994	1,037	1,059		—	1,036	1,059	1,069

увеличение η связано со сдвигом ψ -потенциала в положительную сторону. Поскольку общая концентрация электролита остается постоянной, то ψ -потенциал принимает более положительные значения, по-видимому, в результате увеличения адсорбции катионов с ростом их радиуса.

Рассмотрим зависимость η от концентрации фона для каждого катиона и сравним ее с повышением перенапряжения $\Delta\eta$ при переходе от чистой кислоты к раствору данного состава, рассчитанному по уравнениям теории диффузного двойного слоя. Если не учитывать природы катионов, то величину $\Delta\eta$ можно вычислить по приближенной формуле

$$\Delta\eta = \frac{1-\alpha}{\alpha} \frac{RT}{F} \ln \frac{C}{[H_3O^+]}, \quad (2)$$

где C — общая концентрация электролита, причем эта формула дает значения, близкие к теоретическим, при $\alpha = 0,527$ ⁽¹³⁾.

Из уравнения (1) вытекает, что при $\ln i = \text{const}$ и $pH = \text{const}$ $\Delta\eta = \Delta\psi$. Поэтому мы можем сопоставить наши экспериментальные значения $\Delta\eta$, а также $\Delta\eta$, определенные по формуле (2), с соответствующими $\Delta\psi$, т. е. повышениями ψ при переходе от чистой HCl к HCl той же концентрации, но с добавкой соли, рассчитанными по теории Грэма из емкостных данных. Результаты опыта и расчета для кислых растворов LiCl, KCl, CsCl помещены в табл. 2. Из таблицы видно, что для всех концентраций

Таблица 2

Конц. HCl	Конц. соли	$\Delta\eta$ из опыта, мв	$\Delta\eta$ по формуле (2), мв	$\Delta\psi$ из емкости, мв	$\Delta\psi$ по теории Бродовского и Штрелова, мв
0,001 N	0,001N LiCl	12	16	17,6	
	0,001N KCl	16		16,8	
	0,001N CsCl	30		15,8	
0,001 N	0,01N LiCl	36	55	56,2	
	0,01N KCl	47		55,2	
	0,01N CsCl	73		53,3	
0,001 N	0,033N LiCl	58	81	84,7	
	0,033N KCl	69		82,9	
	0,033N CsCl	95		78,3	
0,01 N	0,1N LiCl	35	55	58,6	52 60
	0,1N KCl	47		56,5	
	0,1N CsCl	72		53,7	
0,01 N	0,33N LiCl	58	81	82	
	0,33N KCl	69		81,5	
	0,33N CsCl	95		78,2	
0,01 N	1N LiCl	70	106	104,4	94 117
	1N KCl	80		104,1	
	1N CsCl	105		101	

электролита, кроме самой высокой, ближе всего к опытным $\Delta\eta$ находятся теоретические значения $\Delta\eta$ и $\Delta\psi$ в растворах KCl. Наши опытные $\Delta\eta$ для KCl примерно на 10% ниже значений, приведенных в работе Багоцкого (15), что, возможно, объясняется более высоким η в чистой HCl в наших опытах.

Все опытные значения $\Delta\eta$ для LiCl ниже, а для CsCl выше теоретических, так что можно представить себе, что концентрация катионов в двойном слое в случае Li^+ ниже, а в случае Cs^+ выше, чем у K^+ . Таким образом, ионы Li^+ проявляют, по-видимому, отрицательную специфическую адсорбцию, которая может быть объяснена большей гидратацией ионов Li^+ , так что катионам Li^+ относительно выгоднее находиться в объеме раствора, где они полностью гидратированы, чем в двойном слое, где возможна частичная дегидратация катионов. Повышенная концентрация ионов Cs^+ в двойном слое в согласии с литературными данными, вероятно, обусловлена его специфической адсорбцией.

Как видно из табл. 2, при увеличении концентрации фона до 1N опытные значения $\Delta\eta$ в растворах KCl становятся значительно ниже рассчитанных, которые в этом случае совпадают с опытными значениями $\Delta\eta$ для CsCl. Согласно литературным данным по дифференциальной емкости (2), этот результат можно объяснить втягиванием в двойной слой анионов Cl^- , которые снимают эффект от специфической адсорбции катионов Cs^+ .

Интересно сравнить опытные значения $\Delta\Delta\eta$ при замене ионов Li^+ на ионы K^+ и ионов K^+ на ионы Cs^+ в растворах одинаковой концентрации с теоретическими $\Delta\Delta\psi_1$ для этих же растворов. Из табл. 3 видно, что электростатический расчет $\Delta\Delta\psi_1$ по теории Грэма, предполагающей отсутствие специфической адсорбции катионов, дает отрицательные значения $\Delta\Delta\psi_1$, что противоречит кинетическим экспериментальным данным.

Таблица 3

Катионы соли	0,001N HCl									0,01N HCl								
	Концентрация соли																	
	0,001 N			0,01 N			0,033 N			0,1N			0,33 N			1 N		
	$\Delta\Delta\eta$ из опыта, мВ	$\Delta\Delta\psi_1$ выч., мВ a^*		$\Delta\Delta\eta$ из опыта, мВ	$\Delta\Delta\psi_1$ выч., мВ		$\Delta\Delta\eta$ из опыта, мВ	$\Delta\Delta\psi_1$ выч., мВ		$\Delta\Delta\eta$ из опыта, мВ	$\Delta\Delta\psi_1$ выч., мВ		$\Delta\Delta\eta$ из опыта, мВ	$\Delta\Delta\psi_1$ выч., мВ a^*		$\Delta\Delta\eta$ из опыта, мВ	$\Delta\Delta\psi_1$ выч., мВ	
Li^+	4	-1,3		11	-2	9	11	-3,6		12	-3	13	11	-1,2		10	-0,8	22
K^+	14	-2,3		26	-3,9		26	-5,7		25	-4,3		26	-5		25	-4	
Cs^+																		

Примечание. a — по теории Грэма; b — по теории Бродовского — Штрелова.

тростатический расчет $\Delta\Delta\psi_1$ по теории Грэма, предполагающей отсутствие специфической адсорбции катионов, дает отрицательные значения $\Delta\Delta\psi_1$, что противоречит кинетическим экспериментальным данным.

В табл. 2 и 3 приведены $\Delta\psi$ и $\Delta\Delta\psi$ для ионов K^+ и Li^+ , вычисленные по теории Бродовского и Штрелова (16, 17). Расчет проводился графическим путем, причем для ионов принимались следующие значения эффективных ионных радиусов: для H^+ и Li^+ $r = 5 \text{ \AA}$ и для K^+ и Cs^+ $r = 3 \text{ \AA}^*$. Значения $\Delta\psi$ для случая увеличения концентрации фона по этой теории близки к $\Delta\psi$, рассчитанным по теории диффузного двойного слоя (табл. 2). С другой стороны, $\Delta\Delta\psi$ при переходе от Li^+ к K^+ одинаковой концентрации имеют тот же знак, что и опытные $\Delta\Delta\eta$ (табл. 3). В разбавленных растворах наблюдается даже количественное согласие расчета и опыта.

* Принятые здесь величины эффективных ионных радиусов грубо приравнялись нами радиусам анионов F^- и Cl^- , поскольку только для этих ионов они были определены. Соотношение ионных радиусов (за исключением H^+) определялось соотношением подвижностей. Расчет абсолютных значений эффективных ионных радиусов по формуле Стокса из значений подвижностей (18) приводит к значительно меньшим величинам, при которых стирается различие между теориями Грэма и Бродовского — Штрелова.

Повышение η при переходе от Li^+ к K^+ по теории (¹⁶, ¹⁷) можно объяснить более положительным значением ψ_1 в KCl вследствие более высокой концентрации ионов K^+ в двойном слое из-за их меньшего эффективного объема. Однако из этой теории вытекает, что эффект увеличения η при переходе от Li^+ к K^+ должен быть больше, чем от K^+ к Cs^+ , поскольку различие эффективных ионных радиусов, вычисленных из подвижностей (¹⁹), в первом случае гораздо больше, чем во втором. Как видно из табл. 3, этот вывод противоречит опытным данным: так, опытные $\Delta\eta_{\text{Cs}^+ - \text{K}^+}$ более чем в два раза превышают $\Delta\eta_{\text{K}^+ - \text{Li}^+}$. Таким образом, для объяснения величины $\Delta\eta_{\text{Cs}^+ - \text{K}^+}$ теоретических предпосылок Бродовского и Штрелова недостаточно. По-видимому, необходим учет влияния специфической адсорбции.

В наших опытах наблюдалось меньшее специфическое влияние катионов на скорость процесса, чем в случае восстановления анионов $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. Частично это может быть объяснено на основе теории замедленного разряда, так как влияние катионов тем больше, чем больше по абсолютной величине коэффициент при ψ_1 -потенциале. Для аниона $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ он равен $\frac{n-\alpha}{\alpha} =$

$= -8,1$, а при восстановлении водорода $\frac{1-\alpha}{\alpha} = +1$. В то же время $\Delta\Delta\psi_1$, рассчитанное по теории замедленного разряда для перехода от 0,01 N KCl к 0,01 N CsCl при потенциале $-1,4$ в, составляет в случае восстановления 0,001 N $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 65 мв, а в случае восстановления 0,001 N H^+ 37 мв. По-видимому, это расхождение связано с приближенным характером расчета ψ_1 -потенциала и указывает на необходимость учета локального значения ψ_1 -потенциала вблизи адсорбирующихся ионов.

Приносим глубокую благодарность акад. А. Н. Фрумкину за исключительное внимание к работе и ценные советы при обсуждении экспериментальных данных.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
3 II 1961

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ D. C. Grahame, J. Electrochem. Soc., 98, 343 (1951). ² А. Н. Фрумкин, Б. Б. Дамаскин, Н. В. Николаева-Федорович, ДАН, 115, 751 (1957); ДАН, 121, 129 (1958). ³ А. Н. Фрумкин, Усп. хим., 24, 933 (1955). ⁴ Н. В. Николаева, Б. Б. Дамаскин, Тр. IV совещ. по электрохимии, Изд АН СССР, 1959, стр. 150. ⁵ I. Žežula, Chem. Listy, 47, 492 (1953). ⁶ С. И. Жданов, В. И. Зыков, ЖФХ, 32, 644 (1958). ⁷ Н. А. Изгарышев, Х. М. Равикович, ЖРФХО, 62, 255 (1930); Н. А. Изгарышев, Е. Я. Майорова, ЖОХ, 6, 1208 (1936). ⁸ С. В. Горбачев, Р. М. Васенин, ЖФХ, 28, 135, 1795, 1922, 1928, 2157 (1954). ⁹ P. Nečasimenko, P. Slendyk, Zs. phys. Chem., A 149, 123 (1930). ¹⁰ Н. Мейман, ЖФХ, 22, 1454 (1948); В. С. Багоцкий, ЖФХ, 22, 1466 (1948). ¹¹ З. А. Иофа, А. Н. Колычев, ЖФХ, 14, 58 (1939). ¹² А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, М., 1952. ¹³ А. Н. Фрумкин, ЖФХ, 24, 244 (1950). ¹⁴ D. C. Grahame, Chem. Rev., 41, 441 (1947). ¹⁵ В. С. Багоцкий, ДАН, 58, 1387 (1947). ¹⁶ H. Brodowsky, H. Strehlov, Zs. Elektrochem., 63, 262 (1959). ¹⁷ H. Brodowsky, H. Strehlov, Zs. Elektrochem., 64, 891 (1960). ¹⁸ Э. Гургенгейм, Дж. Пру, Физико-химические расчеты, М., 1958. ¹⁹ R. Parsons, Handb. Electrochemical Constants, London, 1959.