

ЭЛЕКТРОКАПИЛЛЯРНЫЕ КРИВЫЕ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ КИСЛОТ

II. АДСОРБЦИЯ ИОНОВ В РАСТВОРАХ HCl , HBr и H_2SO_4

З. Иофа, Б. Устинский и Ф. Эйман

Исходя из электрокапиллярных кривых и формул, выведенных в сообщении I, нами были произведены расчеты адсорбции ионов на границе раздела ртуть—концентрированные растворы кислот. Приводим результаты этих расчетов для соляной, бромистоводородной и серной кислот.

Соляная кислота

На рис. 1 даны электрокапиллярные кривые HCl от 0,1 до 10 N концентрации, измеренные по отношению к водородному электроду в том же растворе кислоты. Употребляемая для измерения HCl была 3 раза перегнана с высоким дефлегматором, причем последний раз

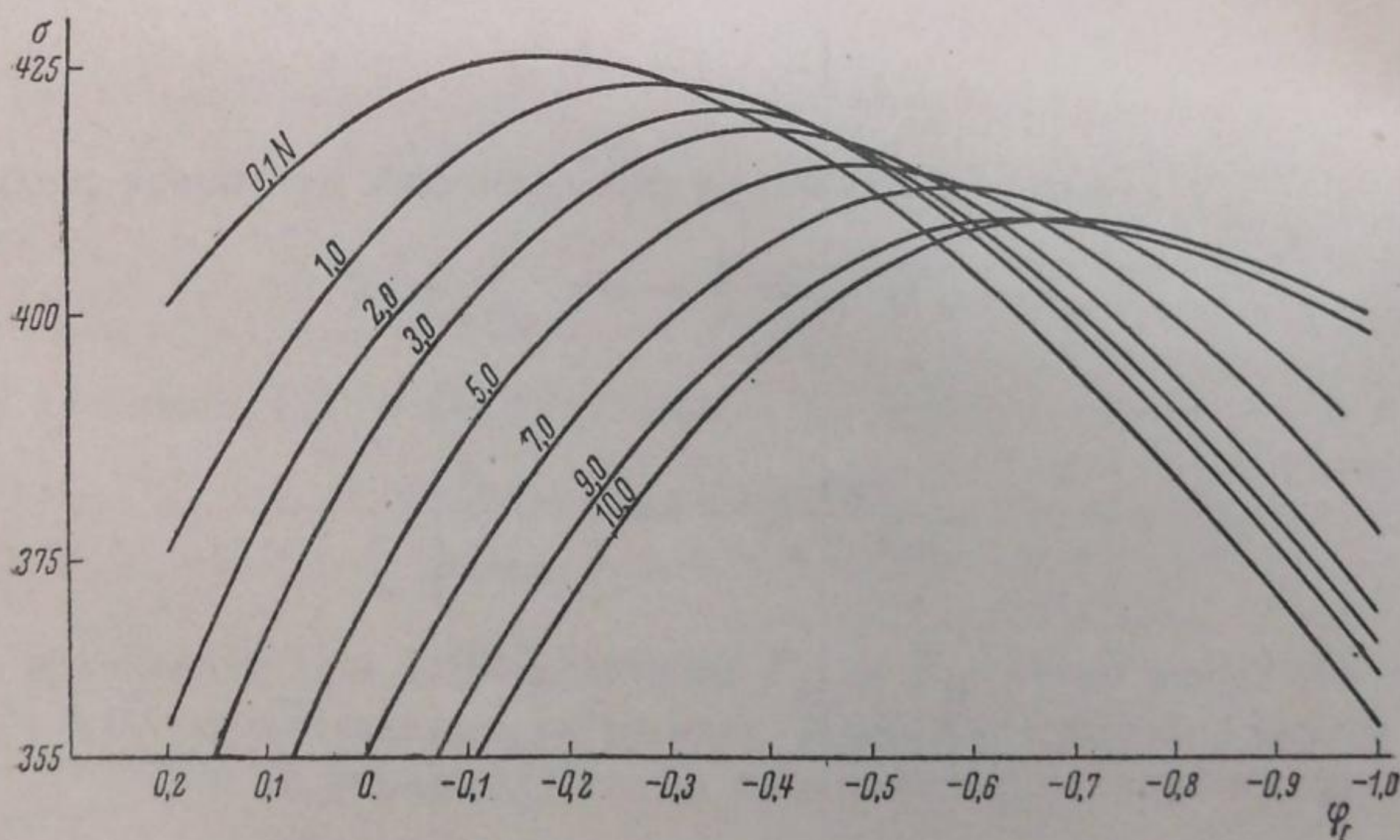


Рис. 1. Электрокапиллярные кривые $\sigma - \varphi_r$ в HCl

в токе водорода. Концентрации выше 6 N готовились насыщением постоянно кипящей кислоты хлористым водородом, получаемым действием H_2SO_4 на 2 раза перекристаллизованный и прокаленный хлористый калий.

Измерение производили в обычном электрометре Гуи, в хорошо закрытом стаканчике.

В табл. 1 приведены значения σ_{max} , $(\varphi_{\text{max}})_r$ и $\varphi_{\text{HCl}=0}$ (т. е. потенциал, при котором адсорбция хлор-иона равна нулю) для всех измеренных концентраций.

Таблица 1

C	0,1	1	2	3	5	7	9	10 N
$(\varphi_{\max})_r, V$	-0,185	-0,293	-0,355	-0,407	-0,495	-0,595	-0,670	-0,710
$\sigma_{\max}, \text{дин/см}$	425,7	423	420,7	418,1	414,6	412	408,7	409,3
$\varphi_{\Gamma_{Cl'}=0}, V$	—	0,320	0,450	0,475	0,550	0,610	0,735	0,660

В табл. 2 и 3 приведены значения Γ_{H^+} и $\Gamma_{Cl'}$, полученные вычислением по формулам (2а) и (6) сообщения I¹ для потенциалов, соответствующих значениям $\sigma = 400 \text{ дин/см}$ для различных интервалов концентраций на положительной и отрицательной ветви электрокапиллярной кривой. После введения значения $d\mu_{HCl}$ уравнение (6) сообщения I получает следующий вид:

$$\left(\frac{\frac{\partial \varphi_r}{2RT} \partial \ln a_{\pm}}{F} \right)_{\sigma} = - \frac{\Gamma_{Cl'}}{\Gamma_{Cl'} - \Gamma_{H^+}},$$

где $a_{\pm}$ — средняя активность ионов кислоты².

Таблица 2

Катодная ветвь

C	0,1	1	2	3	5	7	9	10 N
$(\Gamma_{Cl'} - \Gamma_{H^+}) \cdot 10^{10} \text{ г-моль/см}^2$	-1,05	-1,04	-1,03	-1,03	-0,98	-0,88	-0,62	-0,57
$\Gamma_{Cl'} \cdot 10^{10}$	—	-0,42	-1,51	-0,77	-0,81	-1,00	-0,95	-0,85
$\Gamma_{H^+} \cdot 10^{10}$	—	0,63	0,53	0,26	0,17	-0,12	-0,33	-0,28

Таблица 3

Анодная ветвь

C	0,1	1	2	3	5	7	9	10 N
$(\Gamma_{Cl'} - \Gamma_{H^+}) \cdot 10^{10} \text{ г-моль/см}^2$	1,55	1,32	1,23	1,15	1,02	0,90	0,79	0,74
$\Gamma_{Cl'} \cdot 10^{10}$	—	2,14	2,01	1,83	1,54	1,40	1,21	—
$\Gamma_{H^+} \cdot 10^{10}$	—	0,91	0,86	0,81	0,64	0,61	0,47	—

Адсорбция аниона для проверки вычислялась также по формуле (5) по снижению (или увеличению) поверхностного натяжения для двух растворов с различной концентрацией кислоты при $\varphi_r = \text{const}$.

$$\Gamma_{Cl'} = - \left(\frac{\frac{\partial \sigma}{2RT \partial \ln a_{\pm}}}{F} \right)_{\varphi_r} = - \frac{\left(\frac{\Delta \sigma}{\Delta \lg a_{\pm}} \right)_{\varphi_r} \cdot 10^{-10} \text{ г-моль/см}^2}{11,2}$$

Таблица 4

$(\varphi_{\max})_r = -0,407 \text{ V}$									
$C = 3$									
φ_r, V									
$\Gamma_{\text{Cl}^-} \cdot 10^{10} \text{ г-моль/см}^2$	-0,100	-0,200	-0,300	-0,400	-0,520	-0,570	-0,750	-0,865	-0,950
$\Gamma_{\text{H}^+} \cdot 10^{10} \text{ "}$	1,98	1,54	1,05	0,60	0,16	-0,18	-0,54	-0,86	-0,98
	0,68	0,66	0,65	0,60	0,56	0,50	0,42	0,38	0,36
$C = 10$									
φ_r, V									
$\Gamma_{\text{Cl}^-} \cdot 10^{10} \text{ г-моль/см}^2$	-0,200	-0,350	-0,400	-0,460	-0,550	-0,665	-0,700	-0,800	-0,880
$\Gamma_{\text{H}^+} \cdot 10^{10} \text{ "}$	2,0	1,42	1,18	0,96	0,48	0,05	-0,08	-0,38	-0,58
	0,24	0,17	0,15	0,14	0,02	-0,05	-0,08	-0,10	-0,17

Таблица 5

C	0,2	1	2	2,6	3,85	5,2	5,61	5,91	7,03	7,8	8,48 N
$\sigma_{\max}$ дин/см	424	417,8	413	412	408,8	405,2	404,5	404	401,5	400,5	—
$(\varphi_{\max})^\circ$	—0,283	—0,392	—0,472	—0,497	—0,570	—0,615	(—0,624)	(—0,640)	(—0,720)	—	—
$\Gamma'_{Br'} = 0$ V	—	—0,510	—0,570	—0,575	—0,650	—0,720	—	—	—0,755	—	—

Для низких концентраций на катодной ветви Γ_{H^+} имеет положительное значение, а Γ_{Cl^-} — отрицательное, как это и следовало ожидать. С увеличением концентрации на электростатическую адсорбцию накладывается общая отрицательная адсорбция ионов, так что величина Γ_{H^+} уменьшается, проходит через нуль и затем делается отрицательной, величина же Γ_{Cl^-} становится еще более отрицательной. В самых крепких растворах отрицательные значения Γ_{Cl^-} и Γ_{H^+} опять несколько спадают вследствие приближения при выбранном значении σ к максимуму электрокапиллярной кривой. На анодной ветви из-за сильной специфической адсорбции ионов хлора Γ_{Cl^-} всегда имеет положительное значение и превышает заряд поверхности, так что и Γ_{H^+} также является положительной. С увеличением концентрации эти величины уменьшаются. Наконец, в максимуме, как это видно из расположения электрокапиллярных кривых (рис. 1), величины Γ_{H^+} и Γ_{Cl^-} положительны, пока $c < 9$, проходят при этом значении концентрации через нуль и делаются отрицательными.

Переход от положительной адсорбции к отрицательной при высоких концентрациях — явление довольно обычное при адсорбции электролитов³.

Представляет еще интерес проследить изменение адсорбции каждого иона в зависимости от изменения поляризации. Для характеристики этой зависимости в табл. 4 приведены несколько вычисленных данных для $c = 3 N$ и $c = 10 N$.

Как видно из табл. 4 Γ_{Cl^-} из положительной величины на анодной ветви кривой переходит в отрицательную на катодной.

Положительная адсорбция Cl^- при этом распространяется и на значительный отрезок катодной ветви кривой, т. е. $\Gamma_{\text{Cl}^-} > 0$ при потенциале значительно более отрицательном, чем φ_{max} ; исключением является лишь самая высокая $10 N$ концентрация (см. $\varphi_{\Gamma_{\text{Cl}^-}=0}$, 3-ю строку табл. 1 и сравни с φ_{max} для каждой концентрации).

Γ_{H^+} из-за сильной специфической адсорбции аниона, в не очень крепких растворах по всей кривой имеет положительное значение, в концентрированных же растворах становится отрицательной. Здесь получается кажущийся парадоксальным результат: катион адсорбируется положительно на восходящей ветви электрокапиллярной кривой и отрицательно — на нисходящей.

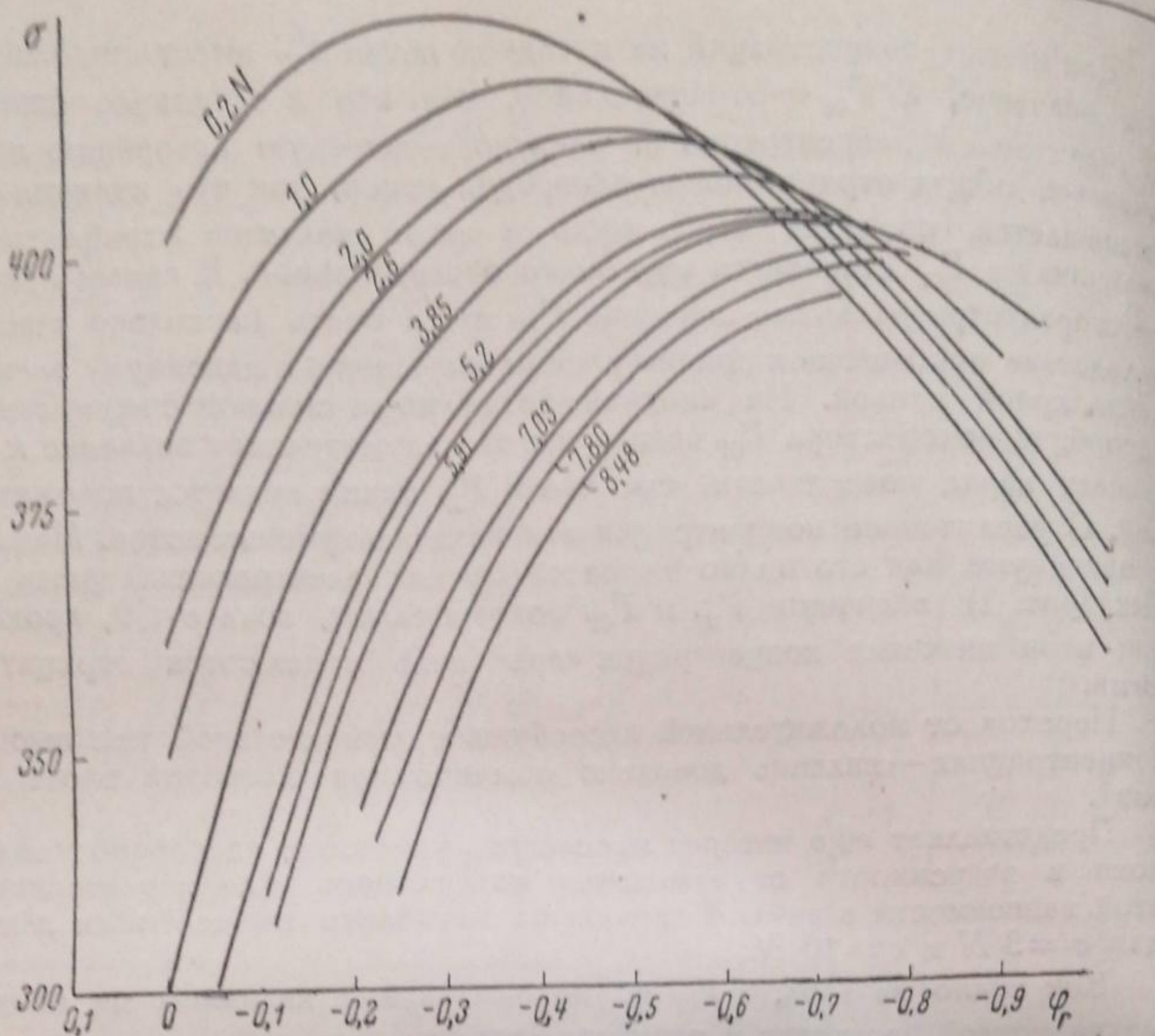
Бромистоводородная кислота

На рис. 2 даны кривые в HBr от 0,1 до 8,5 N концентрации, измеренные по водородному электроду в том же растворе кислоты. Кислота, употребляемая для этих измерений, предварительно 3 раза фракционировалась в токе водорода с высоким дефлегматором.

Необходимо отметить, что в концентрированных растворах HBr удастся измерить лишь небольшую часть электрокапиллярной кривой, значительно меньшую, чем в случае HCl , при малых поляризациях из-за реакции со ртутью, а при больших — из-за выделения водорода. В растворах HBr выше 8 N концентрации не удастся даже дойти до максимума электрокапиллярной кривой.

Вследствие значительной специфической адсорбции ионов Br^- , как это видно из рис. 2, σ_{max} с увеличением концентрации HBr сильно снижается.

В табл. 5 даны значения σ_{max} , $(\varphi_{\text{max}})_r$ и $\varphi_{\Gamma_{\text{Br}^-}=0}$ по водородному электроду (в том же растворе).

Рис. 2. Кривые $\sigma - \varphi_r$ в HBr

В табл. 6 и 7 даны значения Γ_H и $\Gamma_{Br'}$, соответствующие $\sigma = 395$ дин/см для различных интервалов концентраций, вычисленных из электрокапиллярных кривых с помощью тех же уравнений (2а), (5) и (6)¹.

Таблица 6

Анодная ветвь

C	0,2	1,0	2,0	2,6	3,85	5,2	5,61	5,91	7,03	7,8	8,5 N
$\Gamma_{Br'} \cdot 10^{10}$ г-моль/см ²	2,54	2,32	2,15	2,03	1,73	1,58	1,51	1,24	1,02	0,83	0,83
$\Gamma_H \cdot 10^{10}$ "	0,82	0,79	0,77	0,93	0,83	0,76	0,78	0,60	0,50	0,4	0,4

Таблица 7

Катодная ветвь

C	0,2	1,0	2,0	2,6	3,85	5,2 N
$\Gamma_{Br'} \cdot 10^{10}$ г-моль/см ²	— 0,33	— 0,47	— 0,68	— 0,75	(— 0,61)	
$\Gamma_H \cdot 10^{10}$ "	0,81	0,67	0,36	0,15	0,06	

¹) Коэффициенты активности кислоты для указанных в этой работе объемных концентраций вычислены интерполяционным методом из весовых по данным (из э. д. с.): Livingston, J. Am. Chem. Soc., 48, 45, 1926; H. Harned, J. Am. Chem. Soc., 51, 416, 1929; Botes a. Kirshman, J. Am. Chem. Soc., 41, 1991, 1919.

Большая специфическая адсорбция аниона Br' в особенности хорошо видна при рассмотрении табл. 6. На анодной ветви величина $\Gamma_{\text{Br}'}$ во всех концентрациях является положительной и превышает заряд поверхности, так что и Γ_{H^+} значительно больше нуля. Даже в самых крепких измеренных растворах приближение к максимуму приводит лишь к очень небольшому снижению этих величин.

На катодной ветви Γ_{H^+} имеет положительную, а $\Gamma_{\text{Br}'}$ — отрицательную величину. В данном случае, подобно тому, как это было у HCl , с увеличением концентрации величина Γ_{H^+} также уменьшается и, как можно сделать заключение из данных табл. 7, также стремится перейти через нуль к отрицательным значениям.

Соответственно уменьшению на отрицательной ветви электрокапиллярной кривой величины Γ_{H^+} возрастает и отрицательное значение $\Gamma_{\text{Br}'}$.

Серная кислота

Серная кислота по сравнению с соляной и бромистоводородной кислотой обладает значительно меньшей способностью адсорбироваться,

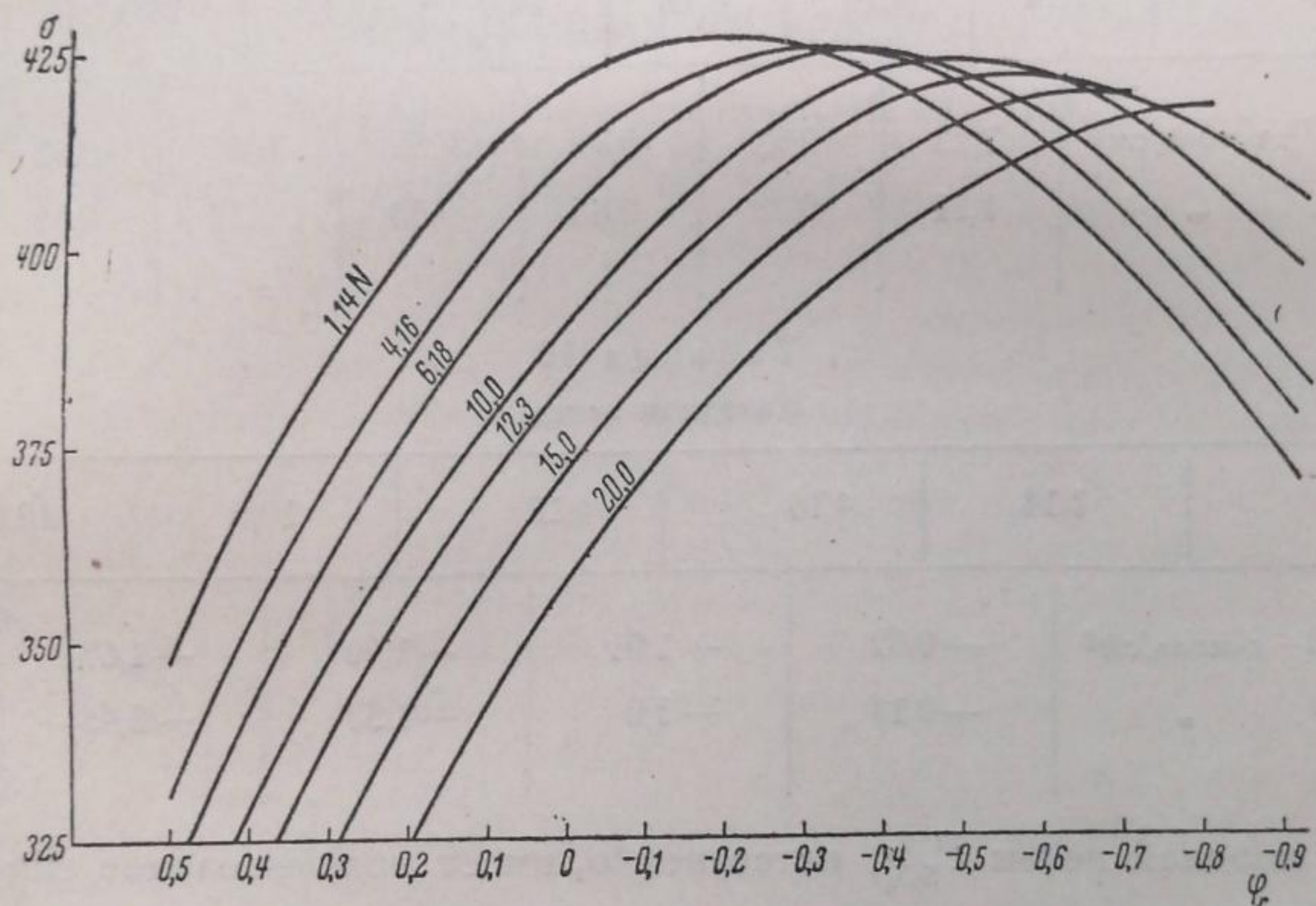


Рис. 3. Кривые $\sigma - \varphi_r$ в H_2SO_4

что можно видеть непосредственно из электрокапиллярных кривых, приведенных на рис. 3 (снятых также по водородному электроду в том же растворе кислоты), а также из данных табл. 8.

В табл. 9 и 10 приведены значения Γ_{H^+} и $\Gamma_{\text{SO}_4^{2-}}$ для потенциалов, соответствующих $\sigma = 400$ дин/см для катодной и анодной ветвей и для раз-

Таблица 8

C	1,14	4,16	6,18	10	12,3	15 N
$(\varphi_{\text{max}})_r$ дин/см	-0,200	-0,300	-0,355	-0,480	-0,548	-0,650
σ_{max}	426	425	424	423	421,2	418,5

личных интервалов концентраций. Вычисление этих величин производилось при помощи выведенных в сообщении I формул (2а), (5) и (6).

Легко убедиться, что для 1—2-валентного электролита, каким является серная кислота, указанный выше вывод (при пользовании средними значениями активностей ионов¹⁾ кислоты) приводит к следующим соотношениям:

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi}\right)_{\mu_{\text{H}}} = -\frac{\varepsilon}{F} = -(2\Gamma_{\text{SO}_4''} - \Gamma_{\text{H}});$$

$$\Gamma_{\text{SO}_4''} = \frac{\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \ln a_{\pm}}\right)_{\varphi_r}}{3 \cdot 2,3 \cdot 8,31 \cdot 10^7 \cdot 293} = \frac{\left(\frac{\Delta \sigma}{\Delta \ln a_{\pm}}\right)_{\varphi_r}}{16,8} \cdot 10^{-10} \text{ г-моль/см}^2;$$

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \mu_{\text{H}_2\text{SO}_4}}\right)_{\sigma} = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \ln a_{\pm}}\right)_{\sigma} = -\frac{1}{F} \frac{\Gamma_{\text{SO}_4''}}{2\Gamma_{\text{SO}_4''} - \Gamma_{\text{H}}}.$$

Таблица 9

Анодная ветвь

C	1,14	4,16	6,18	10,0	12,3	15,0	20,0 N
$\Gamma_{\text{SO}_4''} \cdot 10^{10} \text{ г-моль/см}^2$	1,23	0,93	0,9	0,82	0,60	0,61	
$\Gamma_{\text{H}} \cdot 10^{10}$ „	1,11	0,72	0,66	0,58	0,32	0,35	

Таблица 10

Катодная ветвь

C	1,14	4,16	6,18	10,0	12,3 N
$\Gamma_{\text{SO}_4''} \cdot 10^{10} \text{ г-моль/см}^2$	—0,52	—1,01	—1,30	—1,67	
$\Gamma_{\text{H}} \cdot 10^{10}$ „	—0,14	—1,0	—1,57	—2,45	

На анодной ветви $\Gamma_{\text{SO}_4''}$, естественно, имеет положительное значение.

В более концентрированных растворах из-за приближения к максимуму электрокапиллярной кривой $\Gamma_{\text{SO}_4''}$ заметно уменьшается.

Вследствие того, что в крепких растворах H_2SO_4 в двойном слое находятся, повидимому, ионы HSO_4' на анодной ветви для Γ_{H} мы находим относительно большую величину (по сравнению с $\Gamma_{\text{SO}_4''}$), чем в случае HCl и HBr .

На катодной ветви в растворах H_2SO_4 , еще в большей мере, чем в растворах HCl и HBr , сказывается влияние общей отрицательной адсорбции ионов, так что отрицательное значение $\Gamma_{\text{SO}_4''}$ с увеличением концентрации сильно возрастает. Параллельно этому возрастает и отрицательное значение Γ_{H} . Различие в адсорбционных свойствах ионов SO_4'' по сравнению с Cl' - Br' -ионами сказывается также в том, что сразу же после достижения φ_{max} $\Gamma_{\text{SO}_4''}$ становится отрицательной величиной и, как можно видеть из табл. 10, достигает значительно большего отрицательного значения, чем $\Gamma_{\text{Cl}'}$ и $\Gamma_{\text{Br}'}$.

¹⁾ Активности серной кислоты взяты из данных H. Harned and W. Hammett, J. Am. Chem. Soc., 57, 27, 1935.

Выводы

1. Измерены электрокапиллярные кривые в концентрированных растворах HCl (от 0,1 до 10 N), HBr (от 0,2 до 8,5 N) и H_2SO_4 (от 1,0 до 20 N).

2. Вычислены величины адсорбции катиона и аниона для восходящей и нисходящей ветви электрокапиллярной кривой, с помощью уравнений, выведенных для концентрированных растворов кислот в сообщении I.

3. Показан ход изменения адсорбции аниона и катиона в зависимости от изменения концентрации кислоты при $\sigma = \text{const}$, а также в зависимости от изменения величины поляризации ртути для каждой концентрации кислоты.

В заключение выражаем глубокую благодарность проф. А. Н. Фрумкину за предложенную тему и ценные указания, способствовавшие выполнению данной работы.

МГУ
Электрохимическая лаборатория

Поступило в редакцию
9 февраля 1939 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. А. Фрумкин и З. Иофа, Журнал физич. химии, **13**, 931, 1939.
2. Randall a. Joung, J. Am. Chem. Soc., **50**, 989, 1928.
3. Bruns u. Frumkin, Z. physik. Chem., **147**, 125, 1930.