

Академик А. Н. ФРУМКИН, Р. В. ИВАНОВА, Б. Б. ДАМАСКИН

ОБ АДСОРБЦИИ ИОНОВ НА РТУТИ ИЗ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ KCl И CsCl

Развитая Грэмом (¹⁻⁴) теория двойного слоя дает возможность определить ионные компоненты заряда на межфазной границе. Одним из основных постулатов этой теории является предположение, что неорганические катионы не обладают специфической адсорбируемостью и, следовательно, при отрицательных зарядах поверхности (ϵ) все ионы находятся в диффузной части двойного слоя. В этом случае для 1—1-валентного электролита

$$F\Gamma_{\pm}^{\text{эл}} = \eta_{\pm}^d = \mp \frac{z}{2} + \sqrt{\frac{DRTc}{2\pi} + \frac{\epsilon^2}{4}} - \sqrt{\frac{DRTc}{2\pi}}, \quad (1)$$

где $\Gamma_{\pm}^{\text{эл}}$ — адсорбция катионов или анионов, обусловленная электростатическим взаимодействием; $\eta_{\pm}^d$ — заряд ионов в диффузном слое; D — диэлектрическая постоянная воды; c — концентрация электролита. В соответствии с уравнением (1) $\Gamma_{+}^{\text{эл}}$ возрастает с увеличением отрицательного значения ϵ и уменьшается с ростом c , приближаясь к постоянной положительной величине, равной $|\epsilon/2|$.

Грэмом (⁴) отмечалось совпадение величин $\Gamma_{\pm}$ при $\epsilon < 0$, полученных из электрокапиллярных кривых (э.к.к.) в растворах 0,3 и 1,0 н NaCl (⁵) с рассчитанными по уравнению (1). Однако постулат Грэма об отсутствии специфической адсорбции неорганических катионов находится в противоречии с их влиянием на скорость восстановления ряда анионов (⁶) и на перенапряжение водорода (⁷). Вывод о сверхэквивалентной адсорбции катионов Cs^+ можно было сделать также и по данным измерения дифференциальной емкости C (⁸). Изучение адсорбции ионов из растворов HCl, HBr, HI методом э.к.к. показало (⁹), что с увеличением концентрации кислоты Γ_{+} уменьшается, а при $c > 10$ н и $\epsilon < 0$ $\Gamma_{+} < 0$, что явно противоречит уравнению (1). Вывод уравнения (1) содержит приближения, допустимые только в разбавленных растворах. Теория двойного слоя в концентрированных растворах была развита в (¹⁰).

В литературе не имеется достаточных данных по измерению э.к.к. в концентрированных растворах нейтральных солей, за исключением работы (¹¹), из которой вытекает (¹²), что величины Γ_{+} в растворах солей калия лежат ниже соответствующих данных, полученных методом Грэма (²⁻⁴), причем расхождение увеличивается с ростом концентрации соли. Различная величина адсорбции, полученная по этим двум методам, была объяснена в (⁴) тем, что поверхностный избыток относится к различным плоскостям раздела: в методе э.к.к. — к плоскости Гиббса, для которой $\Gamma_{\text{H}_2\text{O}} = 0$, а в емкостном методе — к внешней плоскости Гельмгольца. Однако в (¹²) это расхождение было связано с недостаточной точностью измерения емкости. В связи с изложенным представляло интерес изучить адсорбцию ионов в концентрированных растворах солей щелочных металлов методом э.к.к.

Расчет адсорбции ионов на заряженной поверхности из э.к.к. можно производить по уравнению Гиббса, которое для случая разбавленных растворов имеет вид

$$\Gamma = \Gamma_{+} + \Gamma_{-} = - \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu} \right)_{\phi}. \quad (2)$$

Уравнение (2) в сочетании с уравнением Липпмана

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \Phi}\right)_\mu = -\varepsilon = F(n_+\Gamma_+ - n_-\Gamma_-) \quad (3)$$

дает возможность определить в отдельности Γ_+ и Γ_- . В этих уравнениях σ — пограничное натяжение; μ — химический потенциал электролита; Φ — потенциал электрода, измеренный по отношению постоянного электрода сравнения; $n_\pm$ — валентность катиона и аниона соответственно. Уравнение (2) не может быть распространено на концентрированные растворы в случае границы металл/раствор. Последнее связано с тем обстоятельством, что само понятие о постоянстве Φ при изменении состава раствора не может быть использовано в этом случае (13). Для вычисления величины адсорбции из растворов любой концентрации пригодно точное уравнение, выведенное различными путями в (14) и (9):

$$\Gamma_\pm = -\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu}\right)_{\Phi_\pm}, \quad (4)$$

где $\Phi_\pm$ — потенциал ртути, измеренный относительно погруженного в тот же раствор электрода, обратимого по аниону или катиону. При расчетах по уравнению (4) поверхность раздела выбрана так, что $\Gamma_{H_2O} = 0$.

С помощью электрометра Гуи нами были измерены э.к.к. для растворов солей KCl и CsCl различной концентрации. Воспроизводимость измерений составляла $\pm 0,2$ дин/см. Максимальная ошибка при определении $F\Gamma_\pm$ равнялась $\pm 0,6 \mu$ кул/см². Было установлено, что каломельный и хлорсеребряный электроды нельзя использовать при концентрациях CsCl выше 4 н., поскольку наблюдается увеличение растворения Hg₂Cl₂ и AgCl. По этой причине измерения э.к.к. в растворах CsCl были ограничены указанной концентрацией. Заряд поверхности определялся графическим интегрированием C, Φ -кривых, которые снимались по методике, описанной в (15). Константа интегрирования определялась из э.к.к. в соответствующем растворе по положению электрокапиллярного максимума, найденного методом среднего диаметра. Точность измерений проверялась сопоставлением значений ε , полученных в одном случае дифференцированием σ, Φ -кривой и в другом — интегрированием C, Φ -кривой. Для 4 н раствора CsCl различие в величине ε , полученной двумя путями, не превышало $0,3 \mu$ кул/см². Расчет адсорбции производился по уравнению (4), а для разбавленных растворов также по уравнениям (2) и (3), что служило проверкой надежности экспериментальных данных. Коэффициенты активности были взяты из (16).

Полученные результаты представлены на рис. 1—3. Как видно из рис. 1, в 1 н KCl при $\varepsilon < 0$ величина адсорбции катиона K⁺ практически совпадает с η_+^d . Следовательно, ион K⁺ не обнаруживает специфической адсорбируемости, возможно, за исключением крайних катодных поляризаций. С возрастанием концентрации на электростатическую адсорбцию накладывается

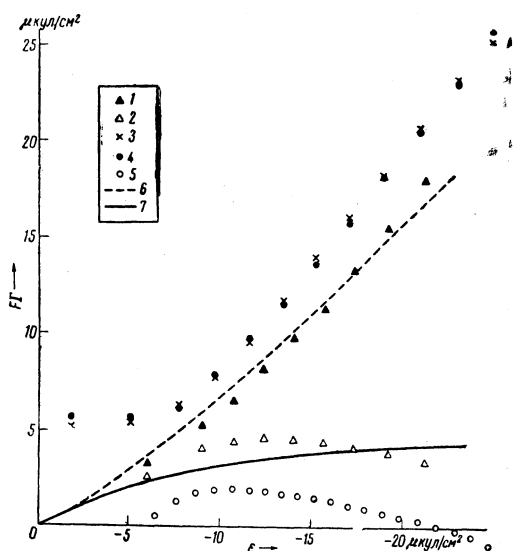


Рис. 1. Зависимость адсорбции ионов от заряда в 1 н растворах KCl и CsCl; 1 — $F\Gamma_{K^+}$ по уравнению (4); 2 — $(-F\Gamma_{Cl^-})$ по уравнению (4) для раствора KCl; 3 — $F\Gamma_{Cs^+}$ по уравнению (4); 4 — $(F\Gamma_{Cs^+})$ по уравнениям (2) и (3); 5 — $(-F\Gamma_{Cl^-})$ по уравнениям (2) и (3) для раствора CsCl; 6 — $F\Gamma_{K^+}$ по уравнению (1); 7 — $(-F\Gamma_{Cl^-})$ по уравнению (1)

общая отрицательная адсорбция соли $(^9)$, и Γ_+ уменьшается в области ϵ от -5 до $-20 \mu\text{кул}/\text{см}^2$ (см. кривую 2 на рис. 2). Этот результат хорошо согласуется с данными $(^9)$. Из рис. 2 (кривая 1) следует, что при расчете по емкостному методу Грэма $(^4)$ мы не констатируем снижения адсорбции катионов K^+ *. Такое различие в результатах двух методов авторы $(^4)$ объяснили

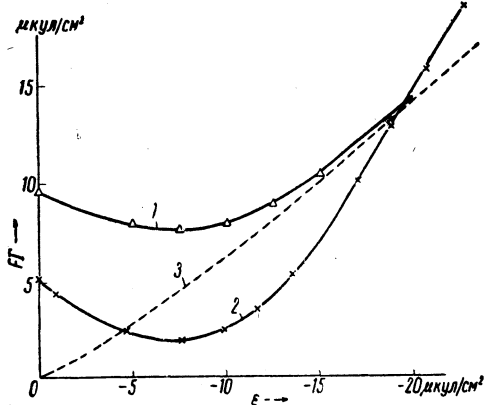


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость адсорбции ионов K^+ от заряда в 2,78 и 2,5 н растворах Cl : 1 — величина η_+^d для 2,5 н KCl по данным $(^4)$; 2 — $\text{F}\Gamma_+$ по уравнению (4); 3 — $\text{F}\Gamma_+^{\text{эл}}$ по уравнению (1)

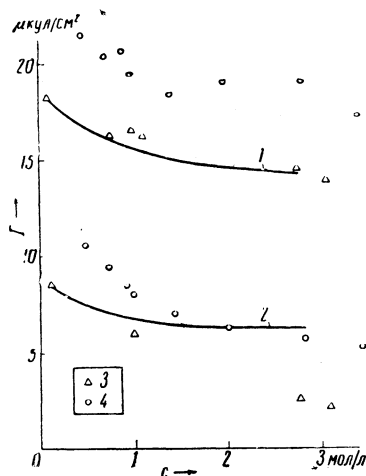


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость адсорбции катионов K^+ и Cs^+ от концентрации: 1 — $\text{F}\Gamma_+^{\text{эл}}$ при $\epsilon = -20 \mu\text{кул}/\text{см}^2$ по уравнению (1); 2 — $\text{F}\Gamma_+^{\text{эл}}$ при $\epsilon = -10 \mu\text{кул}/\text{см}^2$ по уравнению (1); 3 — $\text{F}\Gamma_{\text{K}^+}$ по уравнению (4); 4 — $\text{F}\Gamma_{\text{Cs}^+}$ по уравнению (4)

«концентрационным фактором», который возникает при перемещении плоскости Гиббса на расстояние x (от плоскости $\Gamma_{\text{H}_2\text{O}} = 0$ до внешней плоскости Гельмгольца). По уравнению

$$\eta_+^d - \Gamma_+ = xc \quad (5)$$

(см. $(^4)$) мы оценили величину x . Так, для KCl при $\epsilon = -10 \mu\text{кул}/\text{см}^2$ $x = 2,33 \text{ \AA}$ и при $\epsilon = -15 \mu\text{кул}/\text{см}^2$ $x = 1,14 \text{ \AA}$, откуда следует, что x меняется с зарядом поверхности. Зависимость x от ϵ приводит к выводу, что теория Грэма не может быть применена для количественных расчетов в концентрированных растворах даже при отсутствии специфической адсорбции катионов.

Полученные результаты представляют интерес еще и потому, что вопрос о толщине прослойки растворителя между ионами двойного слоя и поверхностью электрода в последнее время неоднократно рассматривался с различных точек зрения $(^{17}, ^{18})$. Нами был произведен расчет отрицательной адсорбции соли ($\Gamma_{\text{соли}}$) при потенциале максимума э.к.к. для капиллярно неактивных солей по уравнению

$$\Gamma_{\text{соли}} = -\frac{1}{vRT} \left(\frac{\partial \tau}{\partial \ln a_{\pm}} \right), \quad (6)$$

где v — сумма числа катионов и анионов, образующихся при диссоциации молекулы соли и $a_{\pm}$ — средняя активность ионов электролита. Значения σ были взяты из данных Гуи $(^6)$; значения $a_{\pm}$ для MnSO_4 и MgSO_4 — из

* Величины компонентов заряда двойного слоя в растворах KCl , полученные емкостным методом $(^4)$, были любезно предоставлены нам доктором Р. Парсонсом, которому мы выражаем свою искреннюю благодарность.

(¹⁶), а для K_2CO_3 — из (¹⁹). Наклон зависимости $\Gamma_{\text{соли}}$ от c (рис. 4) определяет величину x . Среднее значение x в растворах $MnSO_4$, $MgSO_4$ и K_2CO_3 равно 3,3 Å, что свидетельствует о возможности внедрения лишь одной молекулы воды в пространство между поверхностью электрода и внешней плоскостью Гельмгольца.

Из рис. 1 и 3 видно, что, в согласии с косвенными данными (⁶⁻⁸), ион Cs^+ обнаруживает специфическую адсорбируемость. При увеличении концентрации $CsCl$ эффект общей отрицательной адсорбции приводит к уменьшению специфической адсорбции Cs^+ , а потому последняя проходит через максимум, соответствующий $\sim 0,5$ н раствору $CsCl$, в котором наблюдается даже перезарядка поверхности электрода ионами Cs^+ . Таким образом, в растворах солей цезия теория Грэма неприменима при низких концентрациях.

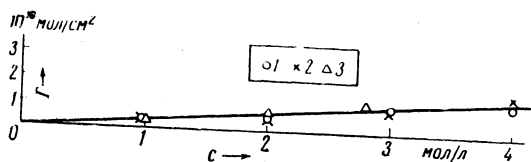


Рис. 4. Зависимость отрицательной адсорбции соли при $\Phi_{\text{с}}=0$ от концентрации электролита в растворах: 1 — $MnSO_4$; 2 — K_2CO_3 ; 3 — $MgSO_4$

Поступило
4 V 1964

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ D. C. Grahame, Chem. Rev., **41**, 441 (1947). ² D. C. Grahame, B. A. Soderberg, J. Chem. Phys., **22**, 449 (1954). ³ J. R. Sams, C. W. Lees, D. C. Grahame, J. Phys. Chem., **63**, 2032 (1959). ⁴ D. C. Grahame, R. Parsons, J. Am. Chem. Soc., **83**, 1291 (1961). ⁵ G. Gouy, Ann. Chim. Phys., (7), **29**, 145 (1903). ⁶ Н. В. Николаева-Федорович, Б. Б. Дамаскин, Тр. IV Совец. по электрохимии 1956 г., Изд. АН СССР, 1959, стр. 150. ⁷ Э. А. Мазниченко, Б. Б. Дамаскин, З. А. Иофа, ДАН, **138**, 1377 (1961). ⁸ А. Н. Фрумкин, Б. Б. Дамаскин, Н. В. Николаева-Федорович, ДАН, **115**, 751 (1957). ⁹ S. Jofa, A. Frumkin, Acta physicochim. URSS, **10**, 473 (1939). ¹⁰ В. С. Крылов, В. Г. Левич, ЖФХ, **37**, 2273 (1963). ¹¹ М. А. V. Devanathan, P. Peries, Trans. Farad. Soc., **50**, 1236 (1954). ¹² М. А. V. Devanathan, S. G. Sanaagatna, Electrochim. acta, **8**, 77 (1963). ¹³ А. Н. Фрумкин, ЖФХ, **30**, 2066 (1956). ¹⁴ S. R. Grahford, O. Gatty, J. Philpot, Phil. Mag., (7), **19**, 965 (1935). ¹⁵ Б. Б. Дамаскин, ЖФХ, **32**, 2199 (1958). ¹⁶ Р. Робинсон, Р. Стокс, Растворы электролитов, ИЛ, 1963. ¹⁷ J. O' M. Bockris, M. A. V. Devanathan, K. Müller, Proc. Roy. Soc., **A274**, 55 (1963). ¹⁸ В. Г. Левич, В. А. Кирьянов, В. С. Крылов, ДАН, **155**, 662 (1964). ¹⁹ С. Глестон, Введение в электрохимию, ИЛ, 1951.