

Б. Б. ДАМАСКИН и Ю. М. ПОВАРОВ  
**ЕМКОСТЬ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ  
В N-МЕТИЛФОРМАМИДЕ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 27 VI 1961)

Емкость двойного слоя в неводных растворителях изучалась в ряде работ (<sup>1-6</sup>). В качестве растворителей в цитируемых работах использовались алифатические спирты, диэлектрическая постоянная которых заметно ниже, чем у воды. Этим, по-видимому, можно было объяснить снижение емкости двойного слоя при переходе от водных растворов к спиртовым (<sup>1, 3, 4</sup>). Другой особенностью зависимости дифференциальной емкости ( $C$ ) от потенциала электрода ( $\phi$ ) в растворах алифатических спиртов является отсутствие характерного горба, который в водных растворах наблюдается вблизи точки нулевого заряда (т. н. з.). Согласно (<sup>7</sup>), горб на  $C - \phi$  кривых обусловлен максимумом эффективной диэлектрической постоянной слоя адсорбированных диполей растворителя, и его отсутствие в растворах  $\text{CH}_3\text{OH}$  или  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  может быть связано либо с более прочной ориентацией молекул спирта на поверхности ртути, которая лишь незначительно меняется под действием поля двойного слоя, либо с более низкими температурами замерзания спиртов; поэтому данные по емкости в  $\text{CH}_3\text{OH}$  и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  при  $25^\circ$  следует сопоставлять с  $C - \phi$  кривыми, измеренными в воде при более высокой температуре (<sup>1, 8</sup>).

В настоящей работе методом импедансного моста (<sup>9</sup>) были измерены  $C - \phi$  кривые на ртутном капельном электроде в растворах различных солей в N-метилформамиде, диэлектрическая постоянная которого значительно больше, чем у воды ( $D = 182,4$  (<sup>10</sup>)). Потенциалы приводятся против нормального каломельного электрода, соединенного с ячейкой через склянку с насыщенным раствором  $\text{KCl}$  в воде. Продажный  $\text{HCONHCH}_3$  2 раза перегонялся в вакууме ( $\sim 1$  мм  $\text{Hg}$ ), а затем обрабатывался  $\text{CaO}$  и отгонялся в вакууме. Последняя операция повторялась 2 раза. После этого  $\text{HCONHCH}_3$  перегонялся под пониженным давлением в атмосфере азота через ректификационную колонку. Полученный таким образом N-метилформамид имел удельную электропроводность  $2-4 \cdot 10^{-7}$  ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup> при  $20^\circ$ , температуру замерзания  $-3,4^\circ$  и показатель преломления  $n_D^{20} = 1,4300$ . Приготовленные растворы перед измерением емкости подвергались катодной поляризации на ртути в атмосфере водорода током  $1-6 \cdot 10^{-5}$  а/см<sup>2</sup> в течение 20 час.

Полученные данные приведены на рис. 1—4\*. Как видно из рисунков, емкость двойного слоя в N-метилформамиде в общем случае оказывается меньше, чем в воде. Так, в 0,1 N  $\text{KCl}$  при  $\phi = -1,8$  в  $C = 8,8$   $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ , а при  $\phi = -0,6$  в  $C = 13,9$   $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ . Так как т. н. з. в данном растворе равна  $-0,41$  в\*\*, то отмеченные потенциалы соответствуют отрицательно заряженной поверхности ртути. Поэтому одной из причин уменьшения емкости по сравнению с водными растворами может являться увеличение радиуса сольватированного катиона при переходе от  $\text{H}_2\text{O}$  к  $\text{HCONHCH}_3$ . С другой стороны, малые величины емкости двойного слоя в N-метилформамидных растворах указывают на значительно меньшую величину эффективной диэлектрической постоянной в поверхностном слое, чем в объеме раствора (<sup>11</sup>).

При положительных зарядах поверхности наблюдается резкий подъем

\* Емкость двойного слоя во всей исследованной области потенциалов не зависит от частоты переменного тока, которая изменялась нами от 400 до 10 000 гц. Приведенные данные получены при частоте 400 гц.

\*\* Т. н. з. была определена по максимуму электрокапиллярной кривой в растворе 0,1 N  $\text{KCl}$  в N-метилформамиде.

емкости, связанный со специфической адсорбцией анионов  $\text{Cl}^-$ . Как и в случае водных растворов (<sup>12</sup>), адсорбируемость анионов возрастает в ряду:  $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{J}^-$ , и восходящая ветвь на  $C - \varphi$  кривой сдвигается к более отрицательным потенциалам (рис. 1). В присутствии катиона  $\text{Cs}^+$  аналогичный подъем на  $C - \varphi$  кривой наблюдается при сильно отрицательных поляризациях, что указывает на заметно

большую сверхэквивалентную адсорбцию цезия при отрицательных потенциалах из растворов  $\text{HCONHCH}_3$ , чем из водных растворов (<sup>13</sup>). Катион  $\text{Rb}^+$  по своей адсорбируемости на ртути из N-метилформамидных растворов занимает промежуточное положение между  $\text{K}^+$  и  $\text{Cs}^+$ , приближаясь по своим свойствам к катиону калия. В ряду  $\text{K}^+ - \text{Na}^+ - \text{Li}^+$  наблюдается небольшое повышение емкости при

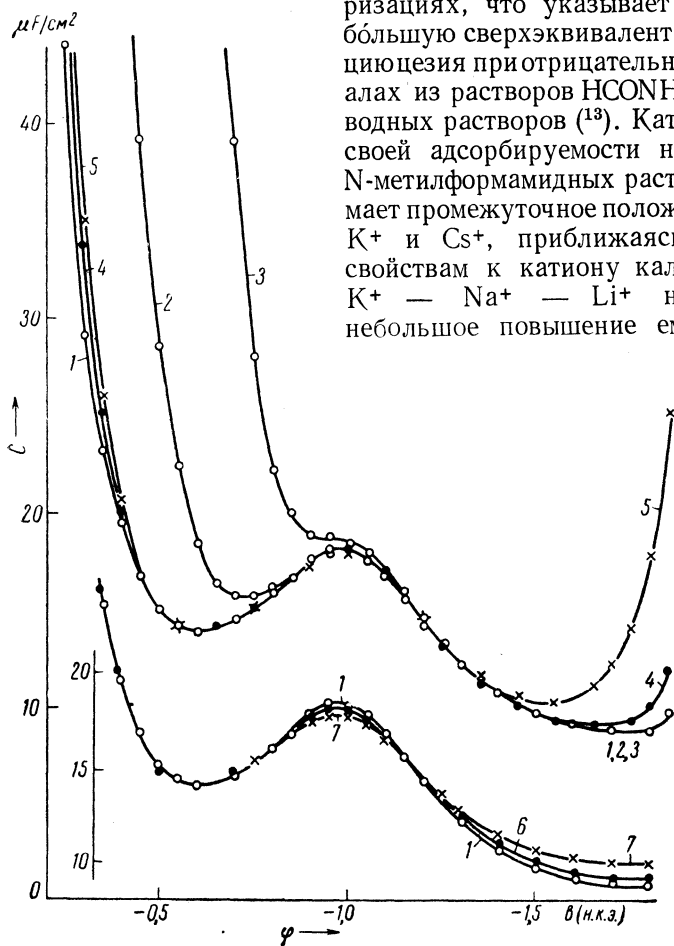


Рис. 1. Кривые дифференциальной емкости в N-метилформамиде при 25° в 0,1 N растворах: 1 —  $\text{KCl}$ , 2 —  $\text{KBr}$ , 3 —  $\text{KJ}$ , 4 —  $\text{RbCl}$ , 5 —  $\text{CsCl}$ , 6 —  $\text{NaCl}$ , 7 —  $\text{LiCl}$

потенциалах отрицательнее  $-1,2$  в и небольшое ее понижение в области максимума на  $C - \varphi$  кривой (рис. 1). Это явление, которое не имеет места ни в водных (<sup>13</sup>, <sup>14</sup>), ни в спиртовых (<sup>4</sup>, <sup>5</sup>) растворах, требует дальнейшего исследования.

При разбавлении растворов двойной слой становится более диффузным и емкость вблизи т.н.з. уменьшается (рис. 2а). Однако уменьшение емкости в N-метилформамидных растворах заметно меньше, чем в воде при тех же концентрациях электролита. Этот результат связан с тем, что емкость плотного слоя ( $C_r$ ) в N-метилформамиде меньше, чем в воде, а емкость диффузного слоя ( $C_d$ ) больше (за счет более высокой диэлектрической постоянной). Поэтому при последовательном соединении  $C_r$  и  $C_d$  емкость диффузного слоя, являющаяся функцией концентрации, оказывает меньшее влияние на общую дифференциальную емкость в N-метилформамиде, чем в воде.

Характерной особенностью  $C - \varphi$  кривых в N-метилформамиде является наличие максимума (горба) при потенциалах  $-0,95 - 1,05$  в. Температурная зависимость емкости в максимуме на  $C - \varphi$  кривой, при-

веденная на рис. 3\*, позволяет предположить, что горб на кривых емкости в растворах  $\text{HCONHCH}_3$  имеет ту же природу, что и в случае водных растворов, т. е. связан с изменением ориентации диполей растворителя <sup>(15)</sup>. Значительно

меньший температурный коэффициент емкости в N-метилформамиде по сравнению с водными растворами <sup>(8, 15)</sup> может быть объяснен более прочной адсорбцией на поверхности ртути диполей  $\text{HCONHCH}_3$ . К этому выводу приводит низкое значение пограничного натяжения в N-метилформамидных растворах (в 0,1 N KCl  $\sigma_{\text{макс}} = 382,0$  дин/см), а также данные по емкости, полученные нами в растворе 0,1 N NaCl +  $10^{-3}$  N  $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]\text{Br}$  (рис. 2б). В последнем случае, как видно из рис. 2, б, прочно связанные с поверхностью молекулы  $\text{HCONHCH}_3$  препятствуют адсорбции на ртути катионов  $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+$ , при наличии которой, как известно <sup>(6, 16)</sup>, емкость двойного слоя снижается до 4–5  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ .

Поскольку горб на  $C-\phi$  кривых в N-метилформамидных растворах соответствует отрицательным зарядам поверхности и так как молекулы  $\text{HCONHCH}_3$  прочно адсорбированы на поверхности ртути, то влиянием специфической адсорбции на ориентацию диполей растворителя <sup>(15)</sup> в области потенциалов горба можно пренебречь. Таким образом, развивая представления работы <sup>(7)</sup>, можно предположить, что горб на  $C-\phi$  кривых в N-метилформамидных растворах обусловлен максимумом эффективной диэлектрической постоянной слоя адсорбированных молекул  $\text{HCONHCH}_3$ . Однако в данном случае минимальное диэлектрическое насыщение не соответствует т. н. з., что можно объяснить преимущественной ориентацией молекул  $\text{HCONHCH}_3$  в т. н. з., при которой отрицательный конец диполя

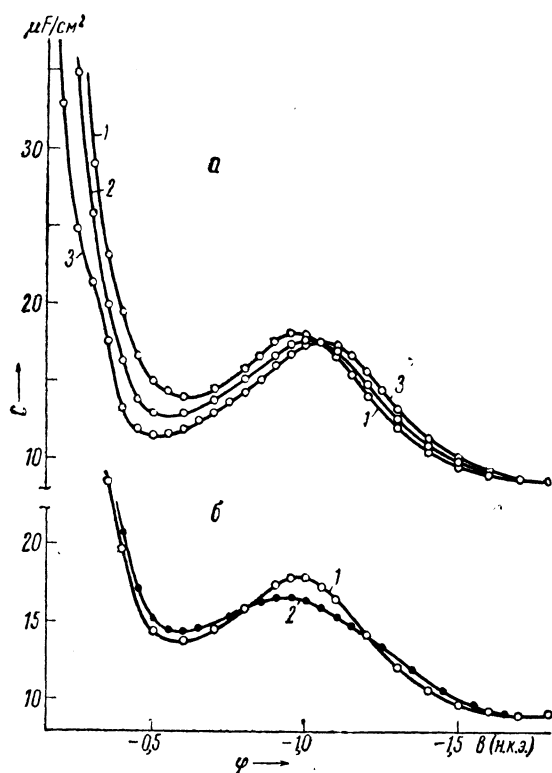


Рис. 2. Кривые дифференциальной емкости в N-метилформамиде при 25°. а — в растворах KCl: 1 — 0,1 N, 2 — 0,03 N, 3 — 0,01 N; б — в растворах: 1 — 0,1 N NaCl, 2 — 0,1 N NaCl +  $10^{-3}$  N  $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]\text{Br}$ .

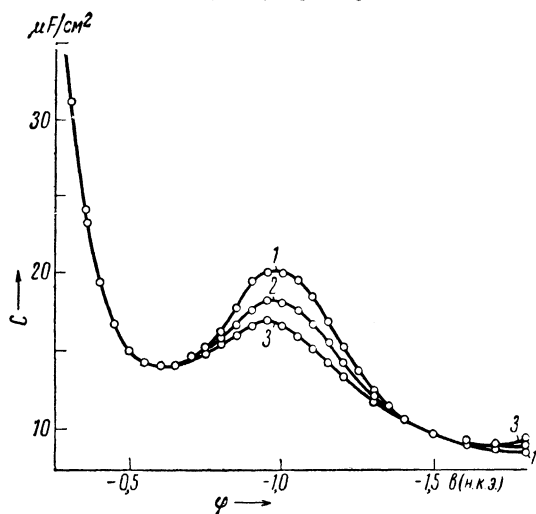


Рис. 3. Кривые дифференциальной емкости в 0,1 N KCl в N-метилформамиде при температурах: 1 — 0°, 2 — 25°, 3 — 50°.

\* При  $t > 50^\circ$   $\text{HCONHCH}_3$  начинает заметно разлагаться, что не позволило нам провести измерения емкости при более высоких температурах.

обращен к поверхности ртути. При таком объяснении горб на  $C-\phi$  кривых не должен практически зависеть от природы электролита, что находится в согласии с экспериментальными данными, приведенными на рис. 1.

Небольшие добавки воды к N-метилформамидным растворам практически не изменяют формы  $C-\phi$  кривой. При большом содержании воды происходит разрушение слоя адсорбированных молекул  $\text{HCONHCH}_3$ , что приводит к уменьшению горба на  $C-\phi$  кривых (как и при повышении температуры), а также к увеличению емкости при более отрицательных потенциалах вследствие уменьшения толщины двойного слоя при адсорбции гидратированных катионов<sup>(6)</sup> (рис. 4). С другой стороны, уже небольшие добавки N-метилформамида к водным растворам благодаря сильной адсорбируемости

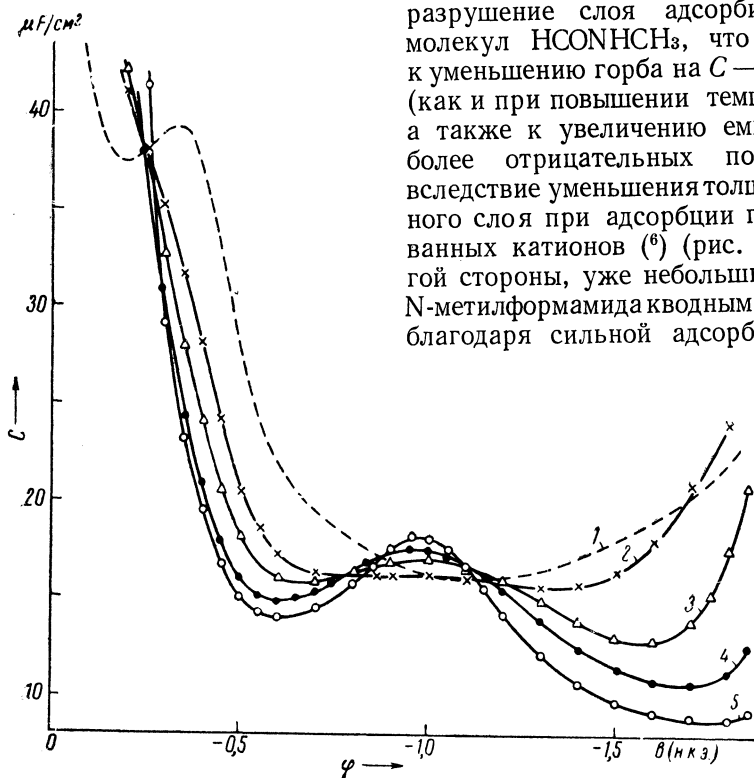


Рис. 4. Кривые дифференциальной емкости в 0,1 N KCl в смесях воды и N-метилформамида при 25°, добавка N-метилформамида (в мол. %): 1 — 0, 2 — 3,3, 3 — 11,6, 4 — 31,4, 5 — 100

на поверхности ртути разрушают слой адсорбированных диполей воды, что приводит к полному исчезновению горба на  $C-\phi$  кривых в водных растворах так же, как это имеет место при повышении температуры<sup>(8, 15)</sup>.

Приносим искреннюю благодарность акад. А. Н. Фрумкину за исключительное внимание к работе и обсуждение экспериментальных данных.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
27 VI 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> D. C. Grahame, Zs. Elektrochem., **59**, 740 (1955). <sup>2</sup> В. Л. Хейфец, Б. С. Красиков, В. В. Сысоева, И. В. Гусева, Вестник ЛГУ, сер. физ. и хим., № 22, 128 (1956); № 22, 148 (1957). <sup>3</sup> А. А. Moussa, H. M. Sammour, H. A. Chaily, J. Chem. Soc., **1958**, 1269; Egypt. J. Chem., **1**, 165 (1958). <sup>4</sup> S. Minic, J. Jastrzebska, Roczn. chem., **31**, 735 (1957); ДАН, **120**, 114 (1958); J. Electrochem. Soc., **107**, 135 (1960). <sup>5</sup> S. Minic, M. Brzostowska, Roczn. chem., **34**, 1109 (1960). <sup>6</sup> П. А. Кирков, ЖФХ, **34**, 2375 (1960); ДАН, **135**, 651 (1960). <sup>7</sup> R. J. Watts-Tobin, Philos. Mag., **6**, № 61, 133 (1961). <sup>8</sup> D. C. Grahame, J. Am. Chem. Soc., **79**, 2093 (1957). <sup>9</sup> D. C. Grahame, J. Phys. Chem., **61**, 701 (1957). <sup>10</sup> G. R. Leader, J. F. Gormley, J. Am. Chem. Soc., **73**, 5731 (1951). <sup>11</sup> А. Н. Фрумкин, Zs. phys. Chem., **103**, 43 (1923). <sup>12</sup> М. А. Ворсина, А. Н. Фрумкин, ЖФХ, **19**, 171 (1945). <sup>13</sup> А. Н. Фрумкин, Б. Б. Дамаскин, Н. В. Николаева-Федорович, ДАН, **115**, 751 (1957); **121**, 129 (1958). <sup>14</sup> D. C. Grahame, J. Electrochem. Soc., **98**, 343 (1951). <sup>15</sup> Б. Б. Дамаскин, Е. Шварц, А. Н. Фрумкин, ДАН (в печати); ЖФХ (в печати). <sup>16</sup> Б. Б. Дамаскин, Н. В. Николаева-Федорович, ЖФХ, **35**, № 6 (1961).