

ОБРАЗОВАНИЕ ПОЛИМОЛЕКУЛЯРНЫХ СЛОЕВ НА ГРАНИЦЕ РТУТЬ/РАСТВОР И ИХ ВЛИЯНИЕ НА ВЕЛИЧИНУ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ ЕМКОСТИ ДВОЙНОГО СЛОЯ

В. И. Мелик-Гайказян

Возможность образования полимолекулярных слоев на границе ртуть/раствор адсорбированными из раствора органическими молекулами была впервые экспериментально доказана А. Н. Фрумкиным, А. В. Городецкой и П. Чугуновым [1]. Они вычисляли толщины адсорбционного слоя на основании проведенных ими измерений пограничного натяжения этой границы раздела при помощи уравнения Гиббса. Из результатов вычислений, а также из формы построенной по ним изотермы адсорбции следовало, что в случае 1*N* и 2*N* растворов Na_2SO_4 , содержащих соответственно капроновую кислоту и фенол в концентрациях больших 0,9 от концентрации насыщения, на поверхности ртути начинается образование полимолекулярных слоев этих веществ. Измерения поверхностного натяжения проводились при потенциалах $-0,4$ и $-0,6$ В против нормального каломельного электрода, причем полученные при этих потенциалах результаты были очень близки друг к другу.

В проведенной нами работе наличие полимолекулярных слоев на границе ртуть/раствор обнаруживалось по дополнительному понижению значений емкости двойного слоя по сравнению со значениями, соответствующими монослою. Такое понижение емкости наблюдалось в случае растворов различных электролитов, насыщенных *n*-гексильовым спиртом или содержащих *n*-октиловый спирт в концентрации, не меньшей $1/2$ концентрации насыщения, при потенциалах, близких к потенциалу точки нулевого заряда поверхности ртути, покрытой адсорбционным слоем. В случае растворов тех же электролитов, насыщенных *n*-амиловым или *n*-бутиловым спиртом, образование полимолекулярных слоев нами не было обнаружено.

Экспериментальная часть

Кривые зависимости дифференциальной емкости двойного слоя от потенциала электрода снимались нами в двух ячейках, отличных друг от друга как по своей конструкции, так и по площади испытуемого электрода. В одной из ячеек испытуемым электродом является ртутная капля, имеющая форму сферы. Эта ячейка вместе с использованной нами измерительной схемой описана в предыдущей статье [2]. Все измерения, если обратное специально не оговорено, проводились в этой ячейке. Вторая ячейка изображена на рис. 1. Испытуемым электродом в ней является ртуть, залитая в воронку *B*, впаянную в дно ячейки. Площадь рабочей поверхности этого электрода равна 6 см^2 , т. е. более чем в 100 раз превышает поверхность капли, являющейся электродом в первой ячейке [2]. Вспомогательным электродом служит платиновая сетка *A*, расположенная параллельно поверхности ртутного электрода на расстоянии ~ 3 мм от него. На рис. 1 эта сетка показана в разрезе. *H* — нормальный каломельный электрод, служащий электродом сравнения. Обновление поверхности испытуемого электрода осуществляется пропусканием из резервуара *P* через кран *K* некоторого количества ртути в воронку *B*. При этом верхние слои ртути, находящейся в воронке *B*, переливаются через ее края и удаляются из ячейки через кран *M*. Следует указать, что значения емкости в случае чистых растворов в наших опытах не понижались с увеличением времени, протекшего после обновления поверхности. Такое понижение иногда наблюдается за счет загрязнения обновленной поверхности ртути поверхностно-активными органическими примесями, проникающими к ней из раствора [3].

Использованные в работе реактивы очищались так же, как это описано в предыдущей статье [2].

Все измерения проводились в атмосфере водорода. Последний перед поступлением в ячейку пропускался предварительно через специальную промывалку, наполненную раствором того же состава, что и раствор, наливаемый в ячейку. Это было необходимо во всех тех случаях, когда раствор в ячейке содержал поверхностно-активное вещество.

так как в противном случае обескислороживание приводило бы к понижению объемной концентрации поверхностно-активного вещества. В случае растворов, содержащих избыток поверхностно-активного вещества в виде капель, промывалка заливалась не раствором, а этим же поверхностно-активным веществом. Насыщенный поверхностно-активным веществом раствор готовился отстаиванием такой системы в течение 6—8 час. до полного ее просветления, после чего раствор отделялся от плавающих на поверхности капелек органического вещества посредством делительной воронки.

Все измерения проводились при температуре 25° С.

Результаты измерений и их обсуждение

На рис. 2 приведены емкостные кривые, снятые в 1 *N* растворе KCl, содержащем *n*-октиловый спирт в следующих концентрациях: $5 \cdot 10^{-4}$; $1 \cdot 10^{-3}$ и $2 \cdot 10^{-3}$ М/л (насыщ.). Пунктиром изображена емкостная кривая, снятая в чистом 1 *N* растворе KCl. Из приведенных кривых видно, что с повышением концентрации спирта емкостная кривая претерпевает следующие изменения: расширяется область адсорбции, и, вместо обычно наблюдаемого в этой области на емкостной кривой плоского минимума, значения емкости в интервале потенциалов от $-0,3$ до $0,6$ В понижаются, а начиная с $E > > -0,6$ В — несколько повышаются по сравнению со значениями емкости, отвечающими этому плоскому минимуму. Кроме того, понижается доступная измерению высота катодного пика [2]. Обратную последовательность изменения формы кривой можно получить, если пропускать через раствор, насыщенный *n*-октиловым спиртом, газообразный водород, поступающий в ячейку непосредственно из водородной установки, минуя промывалку. Проходя через ячейку, пузырьки водорода уносят с собой некоторую часть спирта и понижают его концентрацию в растворе, налитом в ячейку. На рис. 3 приведены емкостные кривые, снятые в следующих растворах: в 1 *N* растворе KCl, насыщенном *n*-октиловым спиртом и содержащем капли спирта в растворе; в том же растворе, отдекантированном от капелек спирта, а также после трехчасового и восьмичасового пропускания водорода через последний раствор. Аналогичный опыт с выдуванием был поставлен и в ячейке с большим стационарным электродом (рис. 1) и дал такие же результаты.

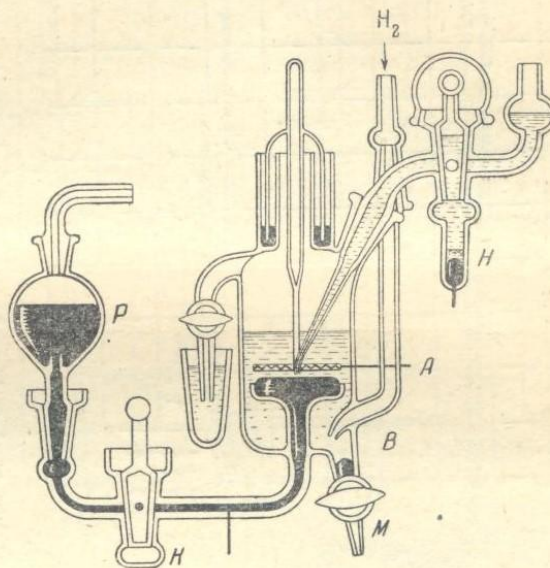


Рис. 1. Ячейка с большим электродом

В предыдущей статье [2] на примере растворов *n*-бутилового спирта в 3 *N* KCl было показано, что с увеличением объемной концентрации поверхностно-активного вещества минимум на емкостной кривой понижается и уплощается. Образующийся на границе раздела адсорбционный слой при этом мономолекулярен. Последнее следует из результатов расчета, сделанного Т. А. Крюковой и А. Н. Фрумкин [4] на основании электрокапиллярных измерений, проведенных ими в аналогичных растворах и при тех же условиях.

Полагая, что в случае молекул спиртов того же гомологического ряда плоский минимум на емкостной кривой соответствует мономолекулярному слою, можно определить величину емкости, отвечающей такому слою. Значение емкости при концентрации, выше которой на емкостной

кривой минимум перестает быть плоским, отвечает, повидимому, емкости монослоя с наиболее плотной в данных условиях упаковкой.

В табл. 1 приведены значения емкости, полученные при частоте в 20 000 гц для потенциала $E = -0,6$ V (область максимальной адсорбции),

при котором изменениями в адсорбционном слое, вызванными изменением величины скачка потенциала, можно практически пренебречь, и дифференциальная емкость, следовательно, равна истинной емкости двойного слоя.

Появление дополнительного минимума на емкостной кривой (рис. 2, 3) с минимальной емкостью в $2 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ вместо $3,7 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ для 1 N раствора KCl, насыщенного н.-октиловым спиртом, может быть лишь следствием образования полимолекулярных слоев при потенциалах, близких к точке нулевого заряда покрытой поверхности. Этот вывод подтверждается возрастанием значений емкости до $6-7 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ при потенциалах отрицательнее $-0,6$ V в результате разрушения и десорбции полимолекулярных слоев при удалении от точки нулевого заряда на $400-500$ mV. Причины подъема дифференциальной емкости до значений, превышающих нормальную емкость, соответствующую монослою, при этом те же, что и причины, ведущие к появлению пиков на границах области адсорбции. Следует указать, что в рассматриваемой области потенциалов десорбируются только молекулы, образующие полислои, а первый слой адсорбированных

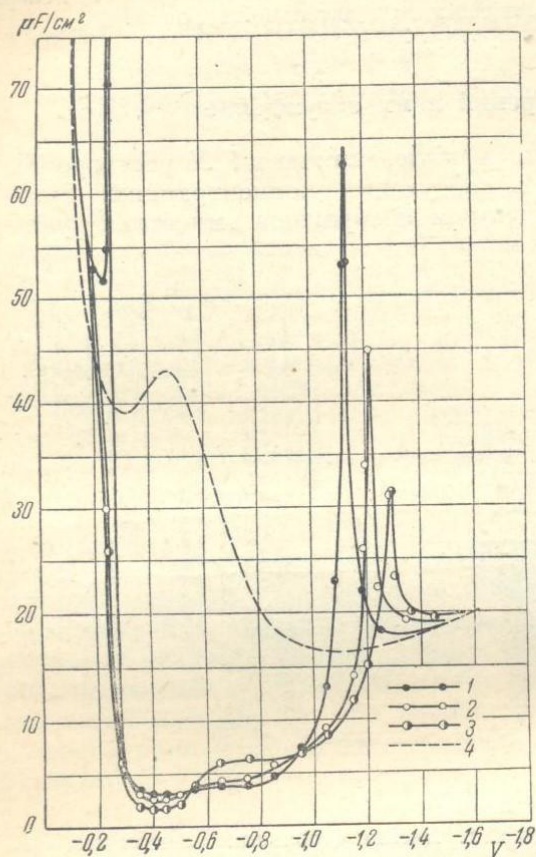


Рис. 2. Кривые дифференциальной емкости двойного слоя, полученные для 1 N раствора KCl, содержащего н.-октиловый спирт в следующих концентрациях: 0; $5 \cdot 10^{-4}$; $1 \cdot 10^{-3}$ и $2 \cdot 10^{-3}$ M/л (насыщ.); 1 — $5 \cdot 10^{-4}$ M раствор н.-октилового спирта в 1 N KCl; 2 — $1 \cdot 10^{-3}$ M раствор н.-октилового спирта в 1 N KCl; 3 — $2 \cdot 10^{-3}$ M раствор н.-октилового спирта в 1 N KCl; 4 — чистый 1 N раствор KCl

Таблица 1

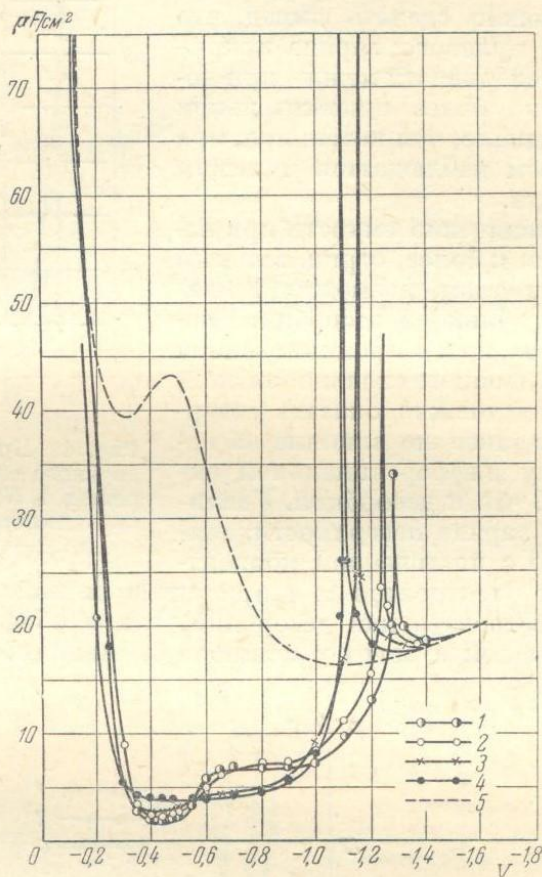
Значения дифференциальной емкости двойного слоя в $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ на ртутном электроде, покрытом адсорбционными слоями мономолекулярной толщины $E = -0,6$ V; $f = 20\,000$ гц; $T = 25^\circ\text{C}$

Электролит	Название спирта	Объемная концентрация спирта в M/л	Емкость в $\mu\text{F}/\text{cm}^2$
3N KCl	н-бутиловый	$3 \cdot 10^{-1}$ насыщ.	5,2
1N KCl	н-бутиловый	$7 \cdot 10^{-1}$ »	5,3
1N KCl	н-амиловый	$3 \cdot 10^{-2}$	4,4
»	н-гексиловый	$1 \cdot 10^{-2}$	4,0
»	н-октиловый	$5 \cdot 10^{-4}$	3,7

молекул остается на поверхности ртути. Вследствие этого десорбция полислоев не сопровождается резким изменением емкости двойного слоя, и высота соответствующего пика дифференциальной емкости обычно очень мала. Однако в некоторых случаях пики заметной высоты были все же обнаружены нами. В качестве примера можно привести емкостную кривую (рис. 4), снятую при частоте в 15 гц в ячейке с большим стационарным электродом в 1 *N* растворе KCl, насыщенном *n*-октиловым спиртом.

На процесс десорбции при потенциалах от $-0,5$ до $-0,7$ В указывает также резкое возрастание значений поляризационного сопротивления

Рис. 3. — Кривые дифференциальной емкости двойного слоя для растворов 1 *N* KCl, в которых концентрация *n*-октилового спирта понижалась продуванием через ячейку чистого водорода. 1 — 1 *N* раствор, насыщенный *n*-октиловым спиртом (капли спирта в растворе); 2 — 1 *N* раствор KCl, насыщенный *n*-октиловым спиртом (капли отдекантированы); 3 — через ячейку в течение 3 час. пропускался водород; 4 — через ячейку в течение 8 час. пропускался водород; 5 — чистый 1 *N* раствор KCl



в этом интервале потенциалов в тех случаях, когда на емкостной кривой наблюдается описанный нами минимум.

При переходе к потенциалам более положительным, чем потенциал минимума, начинающаяся десорбция молекул, образующих первый адсорбционный слой, приводит к разрушению и десорбции молекул следующих слоев, и поэтому в этом случае не удастся отделить десорбцию полислоев от десорбции монослоя.

С целью проверки влияния концентрации электролита на емкость полислоев были проведены измерения емкости в разбавленных растворах KCl, насыщенных *n*-октиловым спиртом в присутствии и в отсутствии поливалентных катионов.

На рис. 5 изображены участки емкостных кривых, отвечающих области адсорбции, снятых в 1 *N*, 0,1 *N* и 0,01 *N* растворах KCl, насыщенных *n*-октиловым спиртом. Из этих кривых видно, что с понижением концентрации электролита емкость в минимуме понижается, минимум расширяется и сдвигается в сторону положительных потенциалов. Самое низкое наблюдавшееся нами значение емкости составляло всего $0,9 \mu\text{F}/\text{cm}^2$.

Из кривых рис. 6, снятых в 0,01 *N* растворе KCl, насыщенном н.-октиловым спиртом и содержащем в качестве добавки $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ в концентрациях 0; 0,002 *N* и 0,01 *N*, следует, что прибавление поливалентного электролита оказывает такое же влияние на величину емкости в области минимума, как и повышение концентрации KCl. Из расположения кривых на рис. 6 на основании работы М. А. Ворсиной и А. Н. Фрумкина [5] можно сделать вывод, что точка нулевого заряда покрытой поверхности лежит при несколько более положительном потенциале, чем потенциал, при котором наблюдается минимум емкости.

Увеличение емкости при переходе к более отрицательным потенциалам, возможно, связано не только с десорбцией полислоев, но и с проникновением ионов двойного слоя в полислой, которое должно оказать совершенно такое же влияние на величину дифференциальной емкости, что и десорбция. Увеличение заряда поверхности, связанное с повышением концентрации электролита и с присутствием поливалентных катионов, должно способствовать как десорбции, так и облегчению проникновения ионов в полислой и вести к повышению емкости.

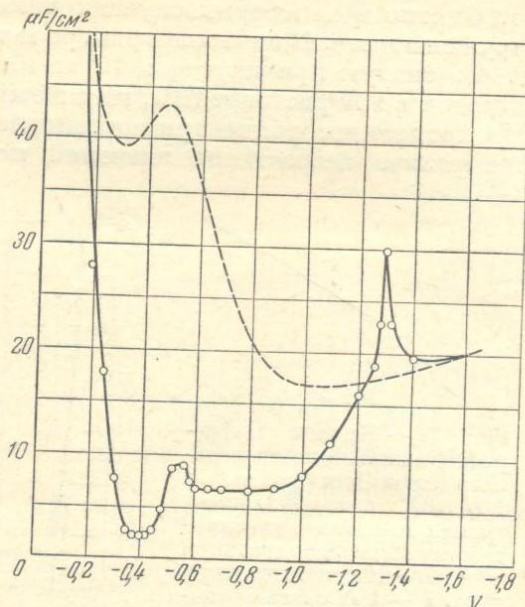


Рис. 4. Кривая дифференциальной емкости двойного слоя, полученная на большом электроде в 1 *N* растворе KCl, насыщенном н.-октиловым спиртом. Частота 15 Hz

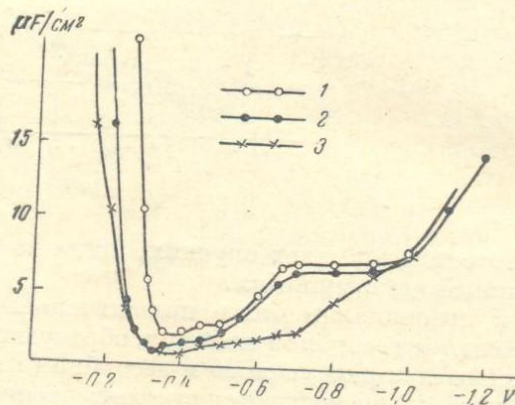


Рис. 5. Кривые дифференциальной емкости двойного слоя, полученные в 1 *N*, 0,1 *N* и 0,01 *N* растворах KCl, насыщенных н.-октиловым спиртом. 1 — 1 *N* KCl, насыщенный октиловым спиртом; 2 — 0,1 *N* KCl, насыщенный октиловым спиртом; 3 — 0,01 *N* KCl, насыщенный октиловым спиртом

Зависимость способности катионов проникать в полислой от их природы обнаруживается при сопоставлении кривых, полученных с различными электролитами, насыщенными н.-октиловым спиртом (рис. 7). Из этих кривых видно, что различные катионы действительно по-разному

проникают через пленку адсорбированного вещества, причем ионы водорода и лития показывают наибольшее проникновение. Аналогичная зависимость была обнаружена в случае тех же растворов, насыщенных н.-гексиловым спиртом.

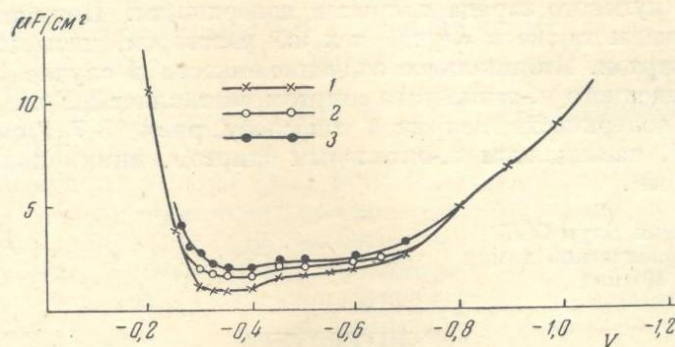


Рис. 6. Кривые дифференциальной емкости двойного слоя, полученные в 0,01 N растворе KCl, насыщенном н.-октиловым спиртом и содержащем поливалентный электролит в виде добавки. 1 — 0,01 N KCl, насыщенный октиловым спиртом; 2 — 0,01 N KCl + 0,002 N $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$, насыщенный октиловым спиртом; 3 — 0,01 N KCl + 0,01 N $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$, насыщенный октиловым спиртом

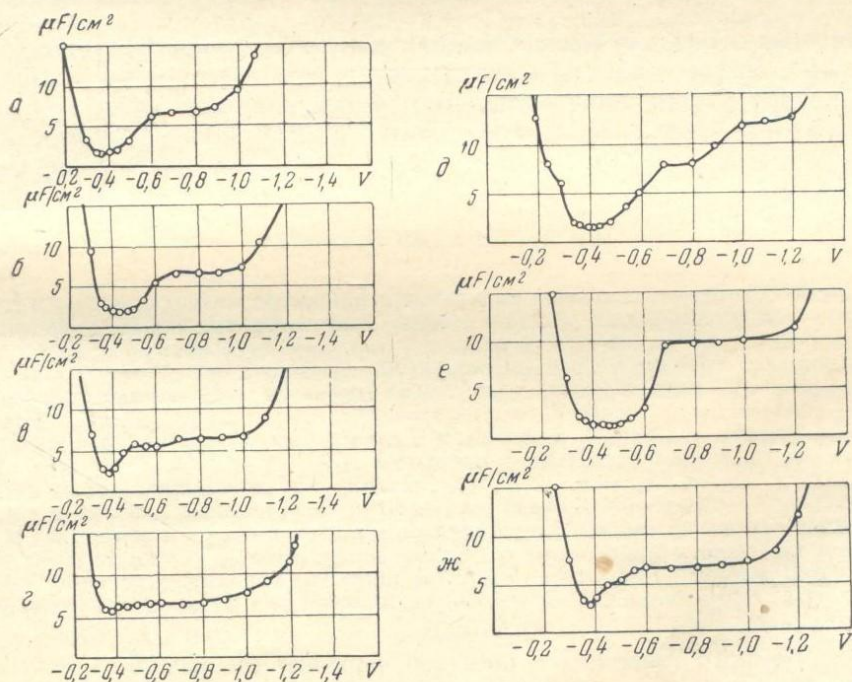


Рис. 7. Кривые дифференциальной емкости двойного слоя, снятые в насыщенных н.-октиловым спиртом нормальных растворах: а — CsCl , б — KCl , в — LiCl , г — HCl , д — AlCl_3 , е — BaCl_2 , ж — MgCl_2 , з — MgCl_2

Приношу глубокую благодарность акад. А. Н. Фрумкину за руководство настоящей работой как при ее проведении, так и при обсуждении полученных результатов.

Выводы

Обнаружено, что в растворах хлоридов металлов первой, второй и третьей групп периодической системы элементов, содержащих н.-октиловый спирт в концентрациях, не меньших $1/2$ концентрации насыщения $1 \cdot 10^{-3}$ м/л, образуются полимолекулярные слои при потенциалах, близких к точке нулевого заряда покрытой поверхности. Полимолекулярные слои обнаружены также в случае тех же растворов, насыщенных н.-гексиловым спиртом. Минимальное значение емкости в случае 1 N раствора KCl, насыщенного н.-октиловым спиртом, составляет $2 \mu\text{F}/\text{cm}^2$, в то время как емкость поверхности, покрытой монослоем, равна $3,7 \mu\text{F}/\text{cm}^2$. В 0,01 N растворе KCl, насыщенном н.-октиловым спиртом, минимальная емкость равна $0,9 \mu\text{F}/\text{cm}^2$.

Академия Наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
1.XI.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Фрумкин, А. В. Городецкая и П. Чугунов, Acta phys. chim. URSS, 1, 12, 1934.
2. В. И. Мелик-Гайказян, Журн. физ. хим., 26, 560, 1952.
3. М. А. Проскурнин и А. Н. Фрумкин, Trans. Farad. Soc., 31, 110, 1935; D. Grahaue, Journ. Amer. Chem. Soc., 63, 1207, 1941; 68, 301, 1946.
4. Т. А. Крюкова и А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 23, 819, 1949.
5. М. А. Ворсина и А. Н. Фрумкин, ДАН, 24, 918, 1939; Журн. физ. химии, 17, 295, 1943.