

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ АДсорбЦИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА РТУТНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

В. И. Мелик-Гайказян

В настоящей статье изложены методика и некоторые результаты исследования, проведенного с целью определения медленной стадии процесса адсорбции молекул нормальных спиртов жирного ряда — бутилового, амилового, гексилового и октилового — на однородной заряженной металлической поверхности, погруженной в раствор электролита. Сравнение действия такого ряда спиртов позволяет выяснить влияние длины молекулы на скорость установления адсорбционного равновесия и на строение образующихся адсорбционных слоев. В статье приведены также результаты расчетов, проведенных на основании полученных экспериментальных данных по формулам, выведенным А. Н. Фрумкиным [4] для определения замедленной стадии процесса адсорбции на заряженной и однородной адсорбирующей поверхности. В качестве такой поверхности использовался ртутный электрод, погруженный в раствор хлористого калия.

Изучение кинетики процесса адсорбции и строения адсорбционного слоя проводилось путем измерения дифференциальной емкости двойного электрического слоя и поляризационного сопротивления при помощи импедансного мостика, питаемого переменным током различной частоты. Использование этой методики стало возможным благодаря работам советских исследователей [2—10], впервые разработавших этот метод и превративших измерение емкости электрического двойного слоя в один из удобнейших и многообещающих способов исследования границы раздела металл/раствор и процессов, протекающих на этой границе.

Использование метода измерения дифференциальной емкости двойного слоя для исследования процесса адсорбции возможно благодаря следующим двум обстоятельствам: 1) зависимости адсорбции нейтральных органических молекул от величины скачка потенциала между адсорбирующей поверхностью и раствором и 2) чрезвычайной чувствительности емкости двойного слоя к изменению степени заполнения поверхности адсорбированным веществом.

Эти два обстоятельства могут быть пояснены электрокапиллярными и емкостными кривыми, приведенными на рис. 4—6. На каждом из этих рисунков приведены кривые, снятые в чистом 3*N* растворе KCl и 3*N* растворе KCl, содержащем *n*-бутиловый спирт. Из электрокапиллярных кривых, построенных по данным Т. А. Крюковой и А. Н. Фрумкина [11], видно, что с увеличением скачка потенциала (считая от точки нулевого заряда чистой поверхности) заполнение поверхности адсорбированным веществом уменьшается. Это следует из сближения с последующим сливанием деформированной и недеформированной электрокапиллярных кривых при увеличении скачка потенциала. При потенциалах, при которых изменение заполнения поверхности происходит особенно резко на емкостных кривых, появляются четко выраженные пики, впервые обнаруженные М. А. Проскурниным и А. Н. Фрумкиным [2].

Появление пиков на емкостных кривых при потенциалах адсорбции или десорбции может быть пояснено следующим образом. Пусть данному скачку потенциала с соответствующим заполнением поверхности отвечает некоторое значение истинной емкости двойного слоя, т. е. емкости при

постоянном заполнении поверхности. Небольшое увеличение скачка потенциала будет сопровождаться десорбцией некоторой части адсорбированных молекул и приведет к увеличению истинной емкости двойного слоя. Таким образом емкость двойного слоя будет возрастать при увеличении скачка потенциала и падать при его понижении. Следствием этого явится то, что измеренная при данном потенциале дифференциальная емкость превышает истинную емкость на величину некоторой дополнительной емкости, обусловленной изменением заполнения поверхности адсорбированным веществом при изменении величины скачка потенциала.

Ввиду того что изменение адсорбированного количества протекает с конечной скоростью, значения дополнительной емкости понижаются с повышением скорости изменения величины скачка потенциала. Это обстоятельство и используется для определения скорости процесса адсорбции и выяснения его замедленной стадии, причем изменение скачка потенциала осуществляется наложением на данный электрод переменного потенциала различной частоты с возможно малой амплитудой колебания. Отношение дополнительной емкости при данной частоте к величине дополнительной емкости при нулевой частоте характеризует собой степень установления равновесия за время, равное половине периода колебания переменного потенциала.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика измерения дифференциальной емкости. Методика измерения дифференциальной емкости двойного слоя сводится к следующему. На испытуемый электрод, поляризованный до желаемого потенциала от источника постоянной э.д.с., накладывается переменный потенциал с малой амплитудой. В результате этого электрод, находясь под потенциалом, являющимся их алгебраической суммой, все время попеременно заряжается и разряжается. Отношение количества электричества, пошедшего на зарядку или разрядку, к величине амплитуды переменного потенциала дает дифференциальную емкость двойного слоя при данном потенциале электрода. Определяется это отношение при помощи импедансного мостика путем сравнения емкости двойного слоя с магазином емкостей, включенным в смежное плечо мостика. Изменяя величину постоянной поляризации, можно получить кривую зависимости дифференциальной емкости от потенциала. Изменяя частоту колебаний переменного потенциала и измеряя дифференциальную емкость, можно судить о скорости данного электродного процесса, вызывающего изменения в заряде поверхности или строении двойного слоя.

Дисперсия значений дифференциальной емкости с ростом частоты.

Следует отметить, что помимо дисперсии, вызванной протекающим во времени процессом, может иметь место также дисперсия, являющаяся следствием влияния посторонних причин. Можно указать на два основных источника появления такой дисперсии, искажающей результаты измерений.

1. Дисперсия может быть вызвана различием длин линий тока между испытуемым и вспомогательным электродами. Это различие, обусловленное неправильной конструкцией ячейки, приводит к тому, что ток с ростом частоты и падением емкостного сопротивления двойного слоя будет проходить преимущественно по наиболее коротким линиям тока, причем с повышением частоты этот эффект будет усиливаться. В результате в измерениях постепенно перестанут участвовать более отдаленные или трудно доступные участки поверхности испытуемого электрода, следствием чего явится дисперсия значений емкости с возрастанием частоты. Механизм дисперсии, вызванной взаимным пространственным расположением электродов, был вскрыт Гремом [12]. Гремом была разработана методика, позволяющая проводить довольно точные измерения дифференциальной емкости в интервале частот от 240 до 5000 Hz. За пределами этого интервала точность его измерений сильно падала.

Следует указать, что переменный ток различной частоты (от 10 до 7000 Hz) был успешно применен для изучения кинетики электродного процесса за шесть лет до появления работы Грема советскими учеными П. И. Долиным, Б. В. Эршлером и А. Н. Фрумкин [4]. Однако ими не был раскрыт механизм появления дисперсии, обусловленной конструктивными недостатками ячеек, хотя сами они избежали ее удачным расположением электродов.

2. Второй причиной, вызывающей дисперсию, является наличие в плечах мостика паразитных индуктивностей, главным образом, неизбежной остаточной индуктивности магазина сопротивлений, включенного для компенсации омического сопротивления раствора в ячейке и измерения поляризационного сопротивления.

При возрастании частоты сопротивление этой остаточной индуктивности магазина сопротивлений возрастает и для достижения состояния компенсации должна занижаться емкость магазина емкостей. Понижение емкости приводит к увеличению его емкостного сопротивления, которое и уравнивает сдвинутое по отношению к нему на 180° индуктивное сопротивление магазина сопротивлений. Ниже, при описании использованной нами измерительной схемы, будет указано как исключить появления этого вида дисперсии.

Эквивалентные электрические схемы. Для того чтобы проводить изучение процессов, протекающих на границе раздела при помощи измерений дифференциальной емкости и поляризационного сопротивления, необходимо представить эту границу раздела в виде некоторого числа емкостей и сопротивлений, соединенных в комбинации, отражающей возможно полно протекающий процесс. Если таким процессом является зарядка чистой идеально поляризующейся поверхности, то границу раздела можно представить просто двумя конденсаторами, соединенными параллельно (рис. 1, а). Один из конденсаторов будет выражать истинную

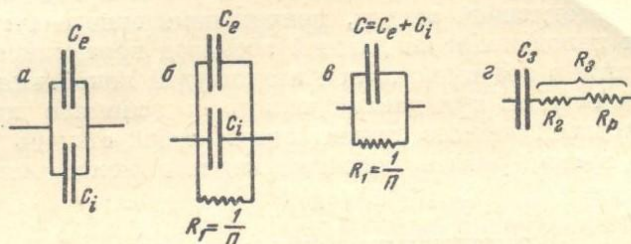


Рис. 1. Эквивалентные схемы

емкость двойного слоя C_e , а второй — дополнительную емкость C_i , вызванную изменением значений истинной емкости двойного слоя при изменении скачка потенциала. Если же на границе раздела протекает процесс адсорбции, то в зависимости от его скорости подаваемые к границе раздела заряды будут частично тратиться на этот процесс и частично на зарядку границы раздела. Эквивалентная схема будет состоять из параллельно соединенных двух конденсаторов C_e и C_i и сопротивления $R_1 = 1/\Pi$, где Π — проводимость, вызванная протекающим процессом (рис. 1, б). Используемые для расчетов формулы были выведены применительно к схеме изучаемого нами процесса [1].

В указанные формулы не входит омическое сопротивление раствора R_p , залитого в ячейку. Чтобы легче исключить эту величину из экспериментально получаемых значений сопротивлений R_3 , магазин сопротивлений и магазин емкостей, включенные в плечо мостика, соединялись последовательно. При этом сопротивление раствора R_p входит в измеряемую величину R_3 аддитивно, и его можно исключить простым вычитанием, т. е. $R_2 = R_3 - R_p$ (рис. 1, г). Величина R_p может быть определена экспериментальным и расчетным путем. В случае использованной нами ячейки (рис. 2) сопротивление раствора в ней вычислялось по следующему соотношению:

$$R_p = \frac{1}{4\pi\kappa} \frac{r_2 - r_1}{r_2 \cdot r_1},$$

где κ — удельная электропроводность раствора, r_1 — радиус капли, r_2 — радиус вспомогательного электрода.

Из полученных посредством последовательной схемы (рис. 1, г) значений емкости C_3 и сопротивления R_2 находились значения емкости и сопротивления, отвечающие параллельной схеме (рис. 1, в), по следующим формулам:

$$C = \frac{C_3}{1 + n^2 C_3^2 R_2^2}; \quad (1)$$

$$\Pi = \frac{1}{R_1} = \frac{n^2 C_3^2 R_2}{1 + n^2 C_3^2 R_2^2}, \quad (2)$$

где n — угловая частота переменного тока.

Значения дополнительной емкости C_i , входящие в расчетные формулы [1], можно получить, если вычесть из значений C , полученных по формуле (1), величину истинной емкости C_e для того же значения потенциала, т. е. $C_i = C - C_e$.

Измерительная схема. В схеме, изображенной на рис. 2, приняты следующие обозначения: R_1 и R_2 — одинаковые безиндукционные сопротивления, величина которых всегда подбиралась близкой к полному сопротивлению противоположных плеч мостика; C_0 — прецизионный слюдяной магазин емкостей; O — осциллограф с усилителем, обладающим большим коэффициентом усиления, служащий нуль-инструментом; I — гальванометр для измерения силы поляризующего тока; Dr — дроссель с коэффициентом самоиндукции в 80 Н, служащий для устранения возможности проникновения переменного тока в поляризационную часть схемы. В случае малых токов дроссель заменялся большим сопротивлением ($1 \div 2 \text{ м}\Omega$) Каминского для уменьшения наводки; R_0 — прецизионный курбельный

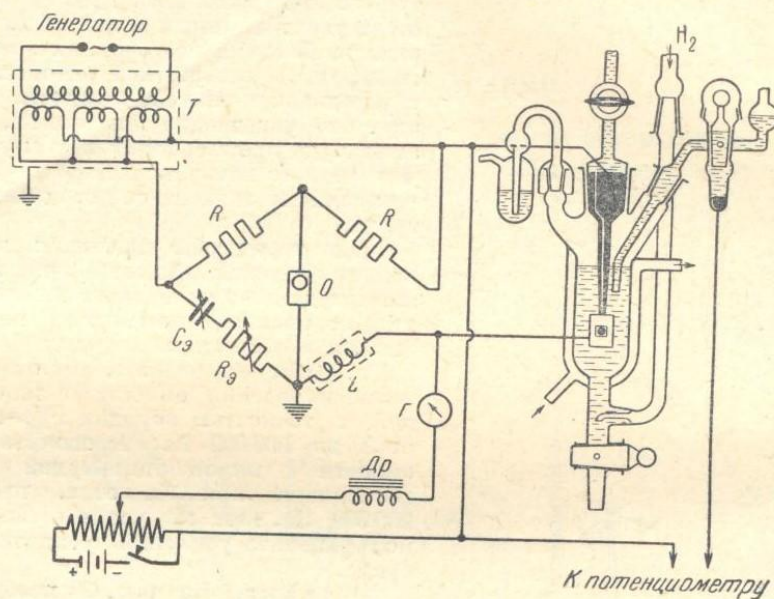


Рис. 2. Измерительная схема и экспериментальная ячейка

магазин сопротивлений, в котором все сопротивления, подключенные к данному курбелю, обладают одинаковой длиной. Переменной является только площадь поперечного сечения сопротивления. При установлении ручки курбеля на нуль сопротивление заменяется толстым медным проводом той же длины и конфигурации. Таким образом при изменении сопротивления магазина от нуля до любой величины общая длина и расположение проводников в нем остаются все время неизменными. Такая конструкция магазина обеспечивает постоянную его индуктивность, которую можно компенсировать катушкой самоиндукции L , включенной в смежное плечо мостика.

Благодаря наличию катушки L , которая в нашем случае имела неполных четыре витка при диаметре в 25 мм, нам удалось проводить измерения емкости в интервале частот от 10 до 500 000 Нз, без обнаружения дисперсии значений емкости с ростом частоты. Для проверки схемы вместо ячейки в плечо мостика был включен эталонный слюдяной магазин емкостей. Постоянство значений емкости во всем интервале частот было получено также и в случае ячейки, залитой чистым 1*N* раствором КСl, когда единственным процессом на электроде было заряджение двойного слоя. Это позволило сделать вывод, что время установления двойного слоя в этом случае менее миллионной секунды.

T — понижающий трансформатор, который одновременно играет роль фильтра, препятствующего проникновению в измерительную схему частоты силовой сети. Использование понижающего трансформатора вызвано тем, что при высоких частотах переменный ток, необходимый для заряджения и разряджения двойного слоя, должен быть довольно значительным из-за малости времени заряджения. Обычные же генераторы вследствие большого внутреннего сопротивления не могут дать тока достаточной силы при малом выходном напряжении. Это приводило к тому, что частота в 5000—10 000 Нз была предельной, при которой еще можно было проводить точные измерения даже малых емкостей [12]. Применяя понижающий трансформатор с большим коэффициентом трансформации, можно преодолеть эту трудность, используя большое напряжение, которое может дать генератор и тем самым значительно расширить интервал частот, в котором можно проводить точные измерения емкости. Конструкция трансформатора нами уже описывалась [13]. Принципиальная схема его дана на рис. 2. Для всего интервала частот нами использовались три трансформатора: один для низких частот до 1000 Нз с железным сердечником и два для средних и высоких частот без сердечника.

Для соединения использовались бронированные многожильные провода для уменьшения скин-эффекта и для уменьшения наводки посторонних электрических колебаний в измерительную схему. Из тех же соображений все приборы схемы тщательно экранировались.

Искажающее влияние наводки или проникновение в измерительную схему из генератора частоты силовой сети (50 Hz) с большой амплитудой при отсутствии трансформатора с малой емкостной связью между первичной и вторичной обмотками может быть иллюстрировано рис. 3, на котором приведены емкостные кривые *б* и *в*,

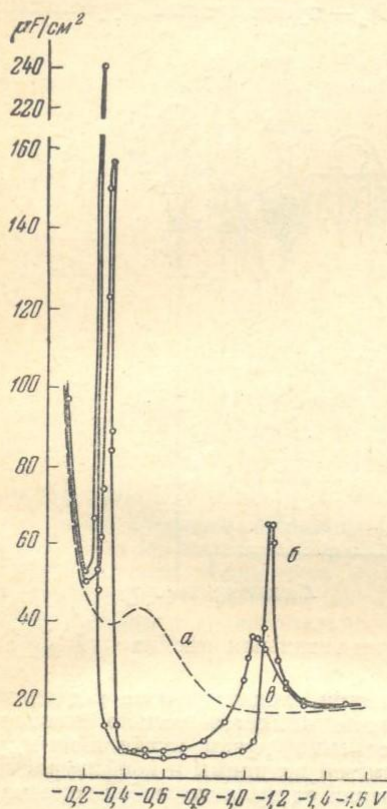


Рис. 3

снятые в 1*N* растворе KCl, содержащем н.-гексильный спирт в одинаковой концентрации ($5 \cdot 10^{-3}$ моль/л). Кривая *б* снята при отсутствии, а кривая *в* при наличии в измерительной схеме посторонних электрических колебаний, присутствие которых приводит к усреднению значений емкости по потенциалу. Это усреднение тем больше, чем больше амплитуда проникающих в схему колебаний, чем меньше величина измеряемой емкости и чем сильнее зависит она от потенциала электрода.

Для того чтобы уменьшить такое усреднение значений емкости при измерениях, амплитуда использованного нами для измерений переменного потенциала не превышала 5 мВ, а в отдельных случаях была порядка 2 мВ. Интервал частот, в котором удалось вести измерения емкости с такой амплитудой и точностью порядка 1%, простирался от 20 до 200 000 Hz. Проводить измерения емкости с малой амплитудой переменного потенциала при частотах, превышающих 200 000 Hz, нам не удалось из-за падения коэффициента усиления усилителя осциллографа.

Ячейка. На рис. 2 изображена одна из использованных нами ячеек. Испытуемым электродом в измерениях являлась ртутная капля, которая выдавливалась из тонкого стеклянного капилляра при помощи особого приспособления, не показанного на рис. 2. Капля могла висеть на кончике капилляра в течение нескольких часов, не подвергаясь изменениям. При желании она могла заменяться другой каплей с тождественными размерами. Вспомогательным электродом служил платиновый цилиндр со сквозным

отверстием, через которое определялся размер ртутной капли при помощи горизонтального микроскопа. Потенциал электрода определялся против нормального каломельного электрода. Через рубашку ячейки во время измерений пропускалась вода с постоянной температурой, равной 25° С. Все опыты проводились в водородной атмосфере.

Использование в качестве испытуемого электрода маленькой висящей капли приводит к тому, что силовые линии тока не перераспределяются с возрастанием частоты и изменением соотношения между емкостным сопротивлением двойного слоя и омическим сопротивлением раствора, так как основное падение напряжения приходится на слой раствора, непосредственно прилегающие к поверхности капли, и небольшое различие в расстоянии между различными участками к поверхности испытуемого и вспомогательного электродов не является существенным. Однако в случае очень маленьких капель (диаметром $\sim 0,5$ мм) сказывается экранирующее действие капилляра, на котором висит капля. Кроме того, в измерениях емкости при низких частотах участвует часть поверхности ртути в капилляре из-за затекания раствора между стенками капилляра и ртутью. Участие в измерениях этой дополнительной поверхности завышает значения емкости при низких частотах на несколько процентов. С повышением частоты этот эффект завышения значений емкости быстро исчезает*.

Применением капель диаметром $1,2 \div 1,3$ мм при внутреннем диаметре капилляра 0,2 мм и толщине стенок капилляра не более 0,04 мм позволило нам проводить измерения емкости во всем интервале частот без каких-либо заметных искажений.

* Значение явления затекания было дано Б. В. Эршлером.

Специальным расчетом удалось показать [14], что в случае чистого 1*N* раствора KCl при $E = -1,2$ В, при указанном выше соотношении между диаметром капли и внутренним диаметром капилляра, глубина, на которую простирается участвующая в измерениях поверхность ртути в капилляре при 20 Гц, порядка 0,2 мм. Толщина же пленки раствора, затекающего между стенками капилляра и ртутью, оказалась порядка 10^{-4} мм.

Реактивы. Большое внимание уделялось чистоте использованных в работе реактивов. Спирты перегонялись в атмосфере водорода в ректификационной колонке, аналогичной колонке Б. А. Казанского и сотрудников [15]. Насадка в колонке была изготовлена по методу Т. А. Крюковой [16]. Хлористый калий марки «химически чистый» дважды перекристаллизовывался и прокаливался при температуре $500 \div 600^\circ\text{C}$ в течение часа.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Измерения дифференциальной емкости и поляризационного сопротивления проводились в 3*N* и 1*N* растворах KCl. Некоторые из полученных

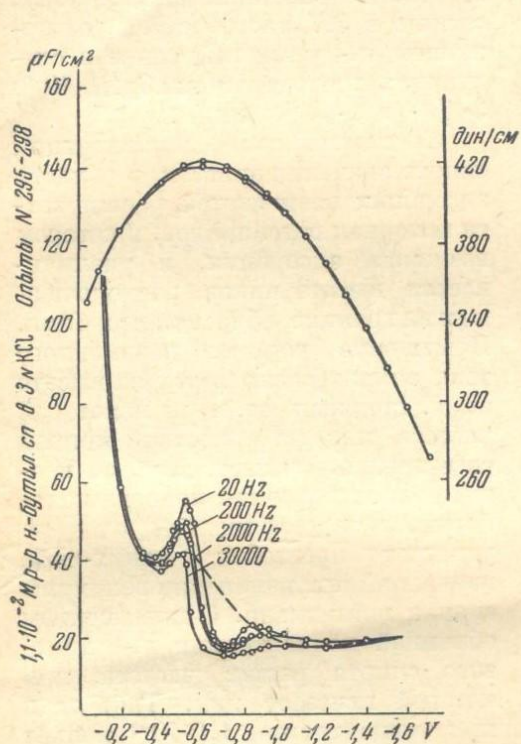


Рис. 4. Электрокапиллярные и емкостные кривые, снятые в 3*N* растворе KCl и в $1,1 \cdot 10^{-2}$ *M* растворе н.-бутилового спирта в 3*N* растворе KCl

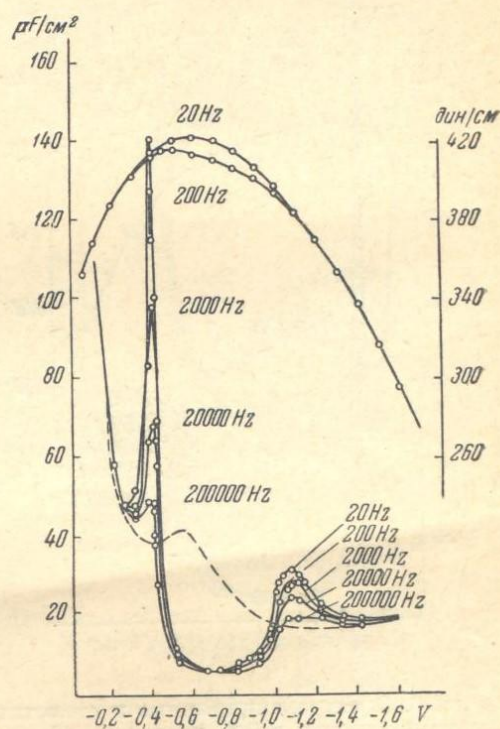


Рис. 5. Электрокапиллярные и емкостные кривые, снятые в 3*N* растворе KCl и в $3 \cdot 10^{-2}$ *M* растворе н.-бутилового спирта в 3*N* растворе KCl

кривых зависимости дифференциальной емкости двойного слоя от потенциала электрода приведены на рис. 4—12.

По оси абсцисс на рис. 4—12 отложены значения потенциала в вольтах против нормального каломельного электрода, а по оси ординат значения дифференциальной емкости в $\mu\text{F}/\text{cm}^2$. На рис. 4—6 по оси ординат отложены также значения поверхностного натяжения в $\text{дин}/\text{см}$. Частота переменного тока, при которой снята данная емкостная кривая в растворе, содержащем поверхностно-активное вещество, указана в герцах у вершины пиков соответствующей кривой. Пунктиром на всех рисунках изображена емкостная кривая, полученная в чистом растворе, не содержащем поверхностно-активных примесей. Ход этой кривой практически остается неизменным во всем интервале частот.

Кривые емкости, снятые для растворов, содержащих поверхностно-активное вещество, отличаются от кривых, полученных для чистых растворов, понижением значений емкости в некоторой области потенциалов, отвечающей области адсорбции. Понижение емкости в этой области вызвано вытеснением с поверхности электрода ионов электролита и молекул растворителя (воды) проникающими в двойной слой адсорбирующимися органическими молекулами, обладающими большими размерами и

меньшей диэлектрической постоянной. На границе области адсорбции на емкостных кривых имеются два пика завышенных значений емкости, являющихся следствием изменения заряда поверхности при процессах адсорбции и десорбции.

На рис. 4—6 приведены емкостные и электрокапиллярные кривые, снятые в 3*N* растворе KCl, содержащем *n*-бутиловый спирт в следующих концентрациях: 0; $1,1 \cdot 10^{-2}$; $3 \cdot 10^{-2}$ и $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л.

С повышением концентрации спирта значения емкости в области адсорбции понижаются, расширяется интервал потенциалов, в котором возможна адсорбция, и увеличивается высота пиков, расположенных на границе области адсорбции. Повышение частоты переменного тока сильно сказывается на высоте пика, понижая ее. При некоторой частоте пик на емкостной кривой совершенно исчезает, т. е. за время, равное половине периода колебания, в адсорбционном слое не успевает произойти каких-либо изменений при изменении величины скачка потенциала. С повышением объемной концентрации *n*-бутилового спирта растет частота, при которой исчезает пик. Так, если при концентрации $1,1 \cdot 10^{-2}$ моль/л пик почти исчезает при 30 000 Hz, то в случае концентрации $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л высота его еще довольно

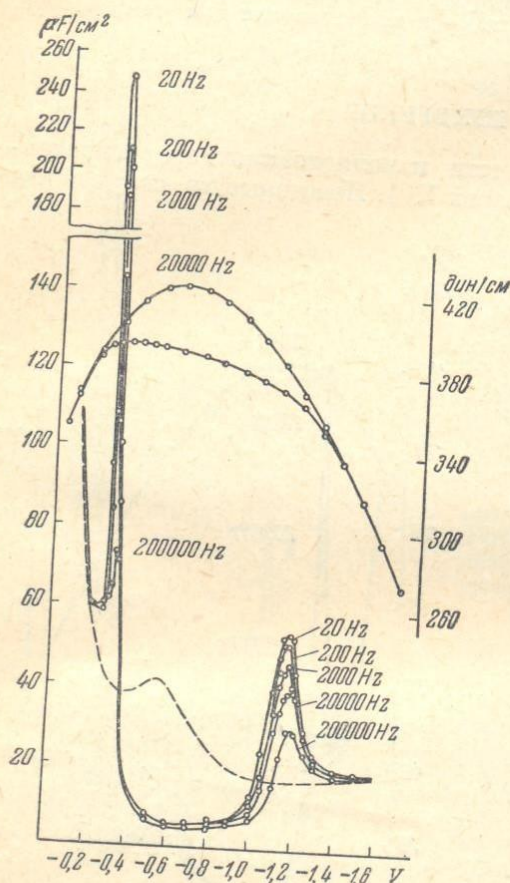


Рис. 6. Электрокапиллярные и емкостные кривые, снятые в 3*N* растворе KCl и в $1 \cdot 10^{-1}$ *M* растворе *n*-бутилового спирта в 3*N* растворе KCl

значительна при 200 000 Hz. Таким образом скорость установления адсорбционного равновесия зависит от объемной концентрации поверхностно-активного вещества.

Емкостные кривые в 3*N* растворе KCl, содержащем *n*-бутиловый спирт в различных концентрациях, снимались с целью сопоставления полученных экспериментальных результатов и расчетов, проведенных по ним, с результатами расчетов, проведенных на основании электрокапиллярных измерений [11]. Из сопоставления этих кривых, в частности, видно хорошее совпадение потенциалов адсорбции и десорбции, определенных этими двумя способами для *n*-бутилового спирта. Кроме того, очевидно, что метод измерения емкости является более чувствительным, так как одни и те же концентрации поверхностно-активного вещества в растворе вызывают на емкостной кривой значительно большие изменения, чем на электрокапиллярной кривой.

Все остальные измерения проводились в 1*N* растворе KCl, так как растворимость спиртов в нем больше, чем в 3*N* растворе KCl.

На следующих рисунках (7—12) приведены емкостные кривые, снятые в 1*N* растворах KCl, содержащих соответственно — *n*-бутиловый спирт (рис. 7) в концентрации $3 \cdot 10^{-2}$ моль/л; *n*-амиловый спирт (рис. 8) в концентрации $3 \cdot 10^{-2}$ моль/л; *n*-гексиловый спирт (рис. 9—10) в концентрации $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л и $1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л (насыщ.) и *n*-октиловый спирт (рис. 11—12) в концентрации $5 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-3}$ и $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л (насыщ.).

Из сопоставления кривых рис. 5—7, снятых в 3*N* и 1*N* растворах KCl, содержащих *n*-бутиловый спирт в одинаковой концентрации, видно, что пики завышенных значений емкости в первом случае имеют значительно большую величину, чем во втором. Это происходит оттого, что заряд чистой поверхности ртути при том же значении потенциала электрода в 3*N* растворе KCl больше, чем в 1*N* растворе KCl, и процессы адсорбции или десорбции в первом случае сопровождаются более резким изменением заряда, чем во втором. Заряд же покрытой поверхности в этих двух растворах практически одинаков.

Из сравнения кривых рис. 5, 7 и 8, полученных при одной и той же объемной концентрации *n*-бутилового и *n*-амилового спиртов и кривой рис. 10 для *n*-гексилового спирта, снятой при несколько меньшей концентрации, можно увидеть, что частота в 200 000 Гц подавляет пики на этих кривых в одинаковой степени. Таким образом, если предположить, что замедленной стадией в установлении адсорбционного равновесия является доставка органических молекул к адсорбирующей поверхности, то скорость, с которой доставляются эти молекулы, во всех случаях практически одинакова и не зависит, в случае рассматриваемых нами спиртов, от размера их молекул.

Из сравнения кривых рис. 5, 7, 8 и 10 можно также увидеть, что с удлинением органической молекулы и ростом ее поверхностной активности расширяется по потенциалу область адсорбции, емкость двойного слоя в ней понижается, а расположенные на ее границе пики суживаются по потенциалу и сильно увеличиваются по высоте.

То же самое наблюдается при сравнении емкостных кривых для растворов, насыщенных этими спиртами, с той лишь разницей, что область адсорбции в этом случае для всех спиртов почти одинакова.

Расширение области адсорбции при повышении поверхностной активности органических молекул, содержащихся в растворе примерно в одинаковой концентрации, вызвано тем, что с ростом поверхностной активности молекул адсорбция их сопровождается более сильным понижением избыточной свободной энергии границы раздела и за счет этого становится энергетически возможной при больших величинах скачка потенциала, когда для перевода органической молекулы из объема на поверхность необходимо совершить большую работу против сил электрического поля для вытеснения с адсорбирующей поверхности молекул воды [17].

Понижение емкости двойного слоя в области адсорбции с ростом

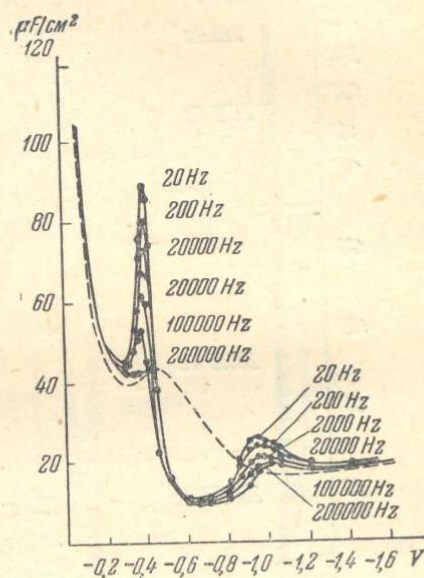


Рис. 7. Емкостные кривые, снятые в 1*N* растворе KCl и в $3 \cdot 10^{-2}$ *M* растворе *n*-бутилового спирта в 1*N* растворе KCl

поверхностной активности органических молекул вызвано, как в случае растворов с одинаковой концентрацией, так и в случае насыщенных растворов, повышением степени заполнения поверхности, адсорбированными молекулами, а также увеличением их размера и уменьшением диэлектрической постоянной.

Сужение пика по потенциалу и одновременное увеличение его высоты с ростом поверхностной активности органических молекул является следствием повышения резкости перехода в адсорбционном слое от разбавленного состояния к насыщенному. Последнее вызвано тем, что изотерма адсорбции с повышением величины скачка потенциала на границе раздела

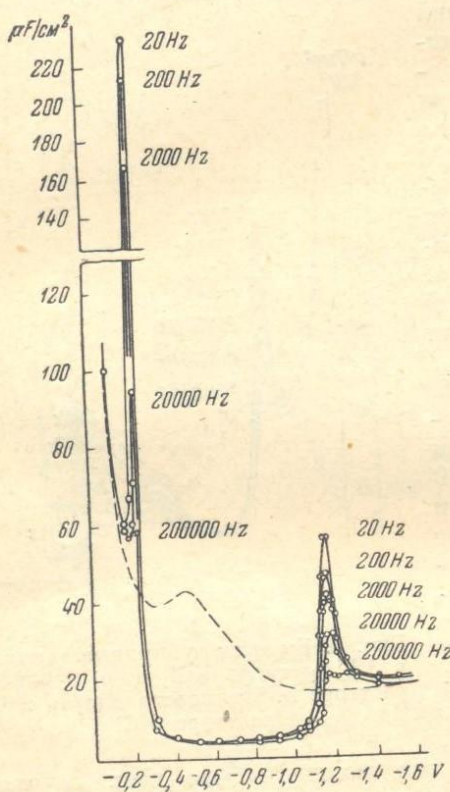


Рис. 8. Емкостные кривые, снятые в 1N растворе KCl и в $3 \cdot 10^{-2}$ M растворе н.-амилового спирта в 1N растворе KCl

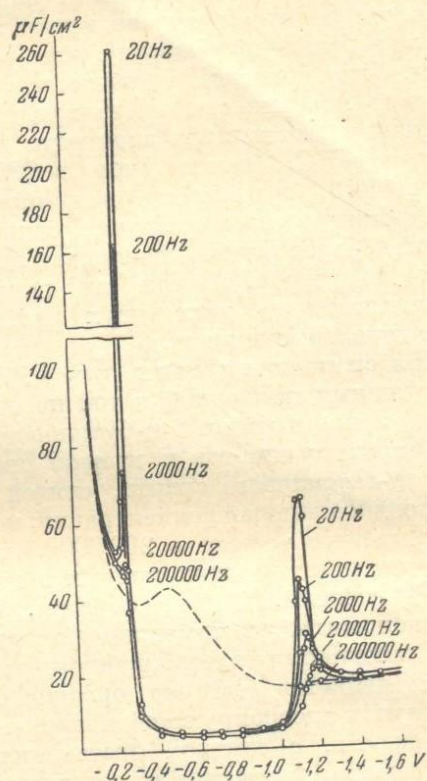


Рис. 9. Емкостные кривые, снятые в 1N растворе KCl и в $5 \cdot 10^{-3}$ M растворе н.-гексилового спирта в 1N растворе KCl

приобретает S-образную форму, причем ширина концентрационного интервала, в котором заполнение поверхности быстро нарастает, уменьшается с увеличением сил притяжения между адсорбированными молекулами. Силы эти, в свою очередь, растут с повышением числа углеродных атомов в органической молекуле. Когда они достигают определенной величины, концентрационный интервал, в котором совершается переход в адсорбционном слое от разбавленного состояния к насыщенному, становится настолько узким, что переход этот приближается к двумерному фазовому переходу первого рода и при дальнейшем увеличении длины цепи превращается в таковой. При концентрациях, меньших концентрации, отвечающей этому переходу на поверхности, при данном скачке потенциала, существуют только разбавленные слои, при больших концентрациях только насыщенные [17].

Емкостные кривые, снятые в 1N растворе KCl, содержащем н.-октиловый спирт, дают пример такого резкого перехода. Пик на кривой

превращается в тонкую иглу, высоту которой определить не удалось, хотя амплитуда переменного потенциала, использованного для измерения дифференциальной емкости, не превышала 2 мВ. С понижением концентрации н.-октилового спирта доступная измерению высота пика увеличивается, и, следовательно, резкость перехода в адсорбционном слое уменьшается (рис. 11 и 12, а). Измерения, проведенные на большом ртутном электроде (см. следующую статью) в 1N растворе KCl, содержащем н.-октиловый спирт, дали аналогичные результаты.

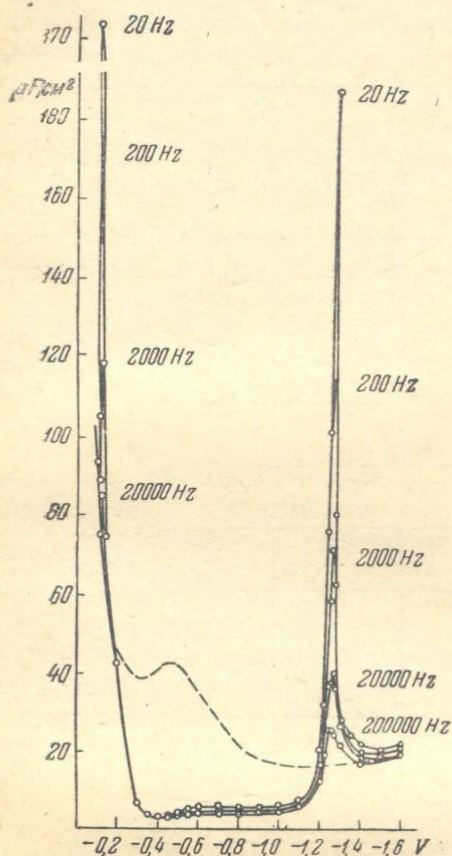


Рис. 10. Емкостные кривые, снятые в 1N растворе KCl и в $1,5 \cdot 10^{-2}$ M (насыщ.) растворе н.-гексилового спирта в 1N растворе KCl

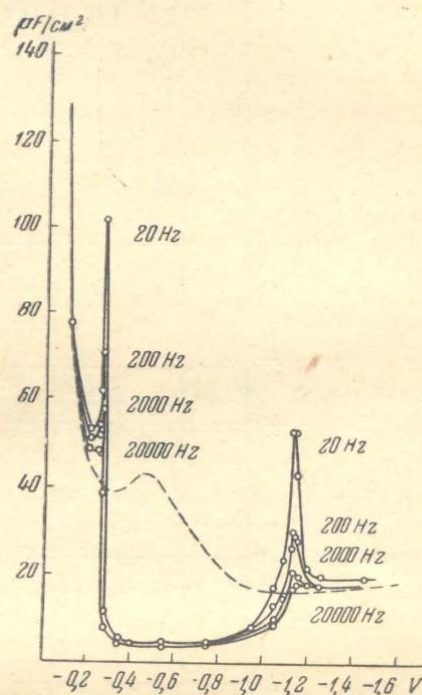


Рис. 11. Емкостные кривые, снятые в 1N растворе KCl и в $5 \cdot 10^{-4}$ M растворе н.-октилового спирта в 1N растворе KCl

Обнаруженный нами дополнительный минимум на емкостной кривой при $E \approx -0,4$ В в 1N KCl, насыщенном н.-гексильовым спиртом (рис. 10), и 1N растворе KCl, содержащем н.-октиловый спирт в концентрации, большей $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л (рис. 12), рассматривается в следующей статье.

Определение истинной емкости

Для того чтобы использовать полученные нами значения дифференциальной емкости для вычислений, связанных с выяснением механизма процесса адсорбции, из них должна быть исключена величина истинной емкости двойного слоя при том же значении потенциала. Истинная емкость C_e может быть вычислена из значений емкости чистой поверхности C_0 , емкости покрытой поверхности C_x и степени заполнения поверхности адсорбированным веществом x . Рис. 13 иллюстрирует пример определения величины C_e для потенциала $E = -1,300$ В по соотношению (3)

$$C_e = C_x x + C_0 (1 - x), \quad (3)$$

где $x = AB/AB$, а $(1 - x) = BB/AB$.

На рис. 13 приведены электрокапиллярные кривые σ_0 и σ_x , кривые дифференциальной емкости C_0 и C_x^* и полученные путем численного интегрирования этих кривых, кривые заряда ϵ_0 и ϵ_x для поверхности ртути, погруженной в чистый раствор (индекс 0), и раствор, содержащий поверхностно-активное вещество (индекс x). Значения заряда отложены по оси ординат в $\mu\text{C}/\text{cm}^2$.

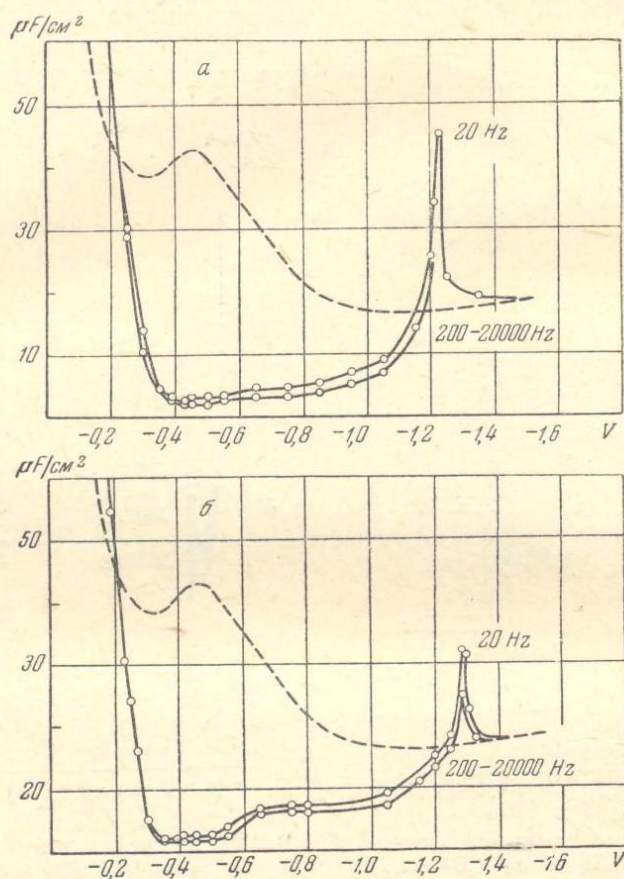


Рис. 12. Емкостные кривые, снятые в 1*N* растворе KCl и *a* — в $1 \cdot 10^{-3}$ растворе н.-октилового спирта в 1*N* растворе KCl и *б* — в $2 \cdot 10^{-3}$ М (насыщ.) растворе н.-октилового спирта в 1*N* растворе KCl

Интегрирование кривых C_0 и C_x ведется от потенциалов максимума соответствующих электрокапиллярных кривых σ_0 и σ_x , т. е. от точек нулевого заряда чистой и покрытой поверхностей. Слияние кривых заряда ϵ_0 и ϵ_x при потенциалах, при которых сливаются соответствующие электрокапиллярные и емкостные кривые, указывает на совпадение значений заряда чистой поверхности, определенных интегрированием различных емкостных кривых, т. е. кривых C_0 и C_x . Это обстоятельство позволяет использовать кривые ϵ_0 и ϵ_x для определения степени заполнения поверхности и вычисления величины C_e по соотношению (3). Заряд заполненной поверхности при том же потенциале (ордината точки *B* на рис. 13) определяется экстраполяцией до данного потенциала значений заряда, отвечающих минимуму емкости в данном растворе, т. е. проведением кас-

* Точки кривой C_x получены путем экстраполяции значений дифференциальной емкости, полученной при разных частотах, к нулевой частоте.

тельной к кривой ε_x . Полученное значение C_e отложено в точке Γ (рис. 13). По точкам, определенным аналогичным образом, построена кривая C_e .

Величина истинной емкости, вычисленная для потенциалов пика по соотношению (3), всегда оказывалась очень близкой к среднему арифметическому из C_0 и C_x . Это обстоятельство использовалось для определения величины C_e во всех случаях, когда мы не располагали точными данными электрокапиллярных измерений.

Определение медленной стадии процесса адсорбции

Медленная стадия процесса адсорбции была определена по результатам расчетов, проведенных на основании полученных экспериментальных данных по формулам [1], выведенным для двух возможных механизмов: 1) когда медленной стадией является стадия диффузии органических молекул к адсорбирующей поверхности, так что адсорбционное равновесие между поверхностью ртути и приэлектродным слоем раствора успевает установиться; 2) когда медленной стадией является сама адсорбция, так что все концентрационные изменения у адсорбирующей поверхности, вызванные адсорбцией, успевают полностью выравняться диффузией.

1. Медленной стадией процесса адсорбции является диффузия органических молекул к адсорбирующей поверхности электрода.

Величины дополнительной емкости, проводимости и тангенса угла сдвига фаз между током и напряжением выражаются в случае такого предположения следующими соотношениями:

а) Величина дополнительной емкости C_i при данной частоте

$$C_i = C_{i(n=0)} \frac{\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial c}\right)_\varphi \sqrt{\frac{2n}{D}} + 2}{\left[\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial c}\right)_\varphi \sqrt{\frac{2n}{D}} + 1\right]^2 + 1}. \quad (4)$$

б) Величина проводимости $\Pi = 1/R_1$, где R_1 — поляризационное сопротивление:

$$\Pi = C_{i(n=0)} \frac{\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial c}\right)_\varphi \sqrt{\frac{2n}{D}}}{\left[\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial c}\right)_\varphi \sqrt{\frac{2n}{D}} + 1\right]^2 + 1}. \quad (5)$$

в) Величина тангенса угла сдвига фаз $\tan \theta$:

$$\tan \theta = \frac{n C_i}{\Pi}. \quad (6)$$

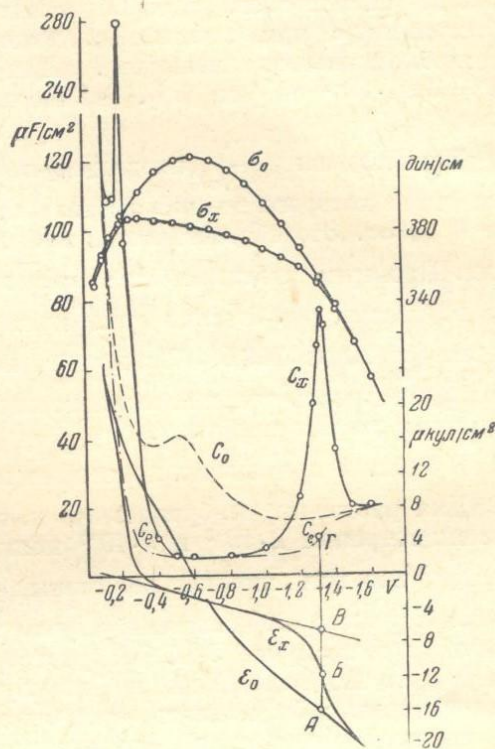


Рис. 13. Электрокапиллярные и емкостные кривые и кривые заряда для 3N раствора KCl — чистого и насыщенного н.-бутиловым спиртом

В приведенных формулах приняты следующие обозначения: $n = 2\pi f$, где f — частота переменного тока в герцах; C_i — дополнительная емкость при данной частоте; $C_{i(n=0)}$ — дополнительная емкость при нулевой частоте — определяемая экстраполяцией значений C_i , полученных при разных частотах к нулевой частоте; Π — проводимость; $\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial c}\right)_\varphi$ — производная от равновесного адсорбированного количества Γ по объемной концентрации c при постоянном потенциале; D — коэффициент диффузии адсорбирующегося вещества. Для н.-бутилового спирта при 25°C $D = 0,94 \cdot 10^{-5}$ см²/сек [11]. Эта же величина принята нами и для других спиртов.

Производная $\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial c}\right)_\varphi$, входящая в формулы (4) и (5), является членом, величина которого должна оставаться постоянной при изменении частоты от 0 до ∞ . Это обстоятельство и было положено в основу проверки теории. Проверка сводилась к вычислению значений $\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial c}\right)_\varphi$ по формуле (4) на основании результатов измерения емкости, проведенных в интервале частот от 20 до 200 000 Hz, причем постоянство значений $\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial c}\right)_\varphi$ указывает на правильность теории, согласно которой замедленной стадией адсорбции является стадия диффузии.

В табл. 1 приведены некоторые из полученных значений $\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial c}\right)_\varphi$.

Для растворов н.-бутилового н.-амилового и н.-гексилового спиртов в концентрации $2 \cdot 10^{-3}$ и $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л наблюдается удовлетворительное постоянство вычисленной величины $\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial c}\right)_\varphi$. Падение значений $\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial c}\right)_\varphi$, начиная с некоторой частоты в случае насыщенного н.-гексиловым спиртом раствора и в случае $5 \cdot 10^{-4}$ M раствора н.-октилового спирта, указывает на то, что подставленные в формулу (4) значения C_i больше тех, которые следовало бы ожидать, если бы адсорбционное равновесие поддерживалось только диффузией. Завышение значений C_i может произойти только в том случае, если в доставке молекул активного вещества к адсорбирующей поверхности помимо диффузии будет участвовать еще какой-то новый процесс. Таким процессом, по предположению А. Н. Фрумкина, может быть собирание молекул в капельки, прилипающие к поверхности, когда в результате внезапной десорбции при высокой частоте концентрация их в прилегающем к электроду слое быстро возрастает и достигает пересыщения и, наоборот, распад этих капелек на отдельные адсорбированные молекулы при изменении потенциала в обратную сторону. При этом переход адсорбированных молекул в капельки, и обратно, может происходить непосредственно двумерной миграцией без предварительного перехода в объем раствора. В согласии с опытом влияние образования капелек на величину емкости может сказываться только при малых концентрациях поверхностно-активного вещества, а при больших концентрациях — лишь вблизи точки насыщения.

Значения $\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial c}\right)_\varphi$ вычислялись также на основании электрокапиллярных данных, полученных для тех же веществ, при помощи соотношения, выводимого термодинамическим путем [1]:

$$\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial c}\right)_\varphi = \frac{C_{i(n=0)} \cdot RT}{\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \Gamma}\right)_\varphi^2 \cdot c}, \quad (7)$$

где R — газовая постоянная, T — абсолютная температура, ε — заряд единицы поверхности. Остальные обозначения те же, что и в предыдущих

Таблица 1

Значения $\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial c}\right) \cdot 10^5$ см при потенциалах пика на емкостной кривой

Состав электролита		н.-бутиловый спирт в 3N KCl				н.-амиловый спирт в 1N KCl		н.-гексенловый спирт в 1N KCl				н.-октиловый спирт в 1N KCl
		1,1·10 ⁻²	3·10 ⁻²	5·10 ⁻²	1·10 ⁻¹	1·10 ⁻²	3·10 ⁻²	2·10 ⁻³	5·10 ⁻³	4,5·10 ⁻³ (насыщ.)		
Концентрация спирта в моль/л		1,1·10 ⁻²	3·10 ⁻²	5·10 ⁻²	1·10 ⁻¹	1·10 ⁻²	3·10 ⁻²	2·10 ⁻³	5·10 ⁻³	4,5·10 ⁻³ (насыщ.)	1,140	
—E в V		0,800	1,000	1,020	1,150	1,020	1,160	0,300	0,250	1,240	1,260	
f	20	2,9	1,90	—	1,08	2,85	1,09	12,5	7,56	10,4	11,8	15,2
	200	2,7	2,40	1,16	1,03	2,86	—	—	—	12,6	12,1	16,1
	2000	2,5	1,54	1,25	0,95	2,60	1,05	11,6	6,58	4,9	12,2	15,7
	20000	2,8	—	0,92	—	—	1,46	11,7	6,95	2,5	5,21	4,9
	200000	—	1,66	1,17	1,01	2,83	0,99	—	—	1,02	3,60	—
Среднее значение		2,7	1,80	1,12	1,02	2,78	1,12	11,9	7,03	14,3	10,0	

формулах. Величина $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \Gamma}\right)_\varphi$ находилась из следующего уравнения:

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \Gamma}\right)_\varphi = - \frac{C_0 \varphi - C_\infty (\varphi - \varphi_N)}{\Gamma_\infty},$$

где C_0 — емкость чистой поверхности, φ — потенциал, считая от точки нулевого заряда чистой поверхности, φ_N — потенциал электрокапиллярного максимума для поверхности, предельно заполненной поверхностно-активным веществом, C_∞ — емкость двойного слоя и Γ_∞ — поверхностная

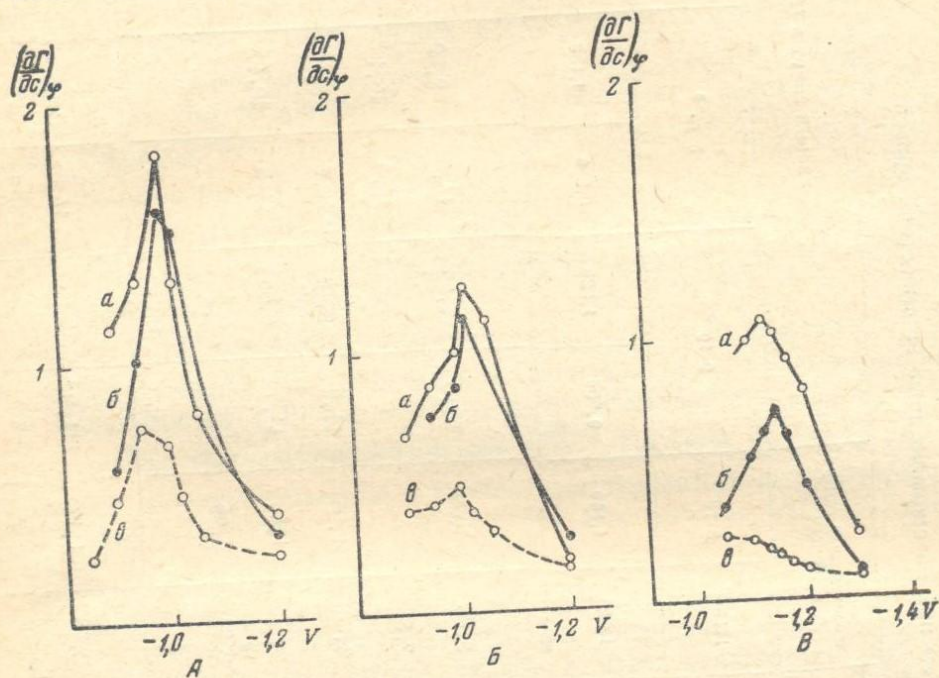


Рис. 14. Кривые $\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial c}\right)_\varphi, E$, построенные для трех концентраций н.-бутилового спирта в 3*N* растворе KCl. А — $3 \cdot 10^{-2}$ М; Б — $5 \cdot 10^{-2}$ М и В — $1 \cdot 10^{-1}$ М. Кривые построены на основании измерений дифференциальной емкости двойного слоя при разных частотах а и на основании электрокапиллярных измерений б и в.

концентрация, отвечающие этому заполнению. Величина Γ_∞ определялась из электрокапиллярных данных [11] по уравнению Гиббса и была равна $7,1 \cdot 10^{-10}$ моль/см².

Значения $\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial c}\right)_\varphi$, вычисленные посредством формул (4) и (7) для трех концентраций н.-бутилового спирта в 3*N* растворе KCl, приведены в виде кривых на рис. 14. По оси абсцисс отложены потенциалы электрода, а по оси ординат значения $\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial c}\right)_\varphi \cdot 10^5$. Точки кривых а вычислены по формуле (4) на основании измерений зависимости емкости от частоты, а точки кривых б по формуле (7) — по данным электрокапиллярных измерений и величины C_i ($n=0$).

Максимумы на кривых а и б лежат при тех же потенциалах, что и катодные пики на соответствующих емкостных кривых, т. е. так, как этого и следовало ожидать, ибо пики на емкостных кривых являются следствием этих максимумов. Совпадение кривых а и б вблизи потенциала пика можно считать удовлетворительным, особенно если учесть, что эти кривые вычислены на основании совершенно различных измерений. На рис. 14 кри-

выми b изображены также значения $\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial c}\right)_\varphi$, определенные из наклона кривых (Γ, c) , построенных на основании тех же электрокапиллярных данных [11]. При этом величина Γ находилась предварительно из определенных на опыте значений пограничного натяжения графическим дифференцированием на основании адсорбционной формулы Гиббса. Максимум на кривых b при потенциале пика с повышением концентрации активного вещества полностью исчезает, что является следствием усреднений, неизбежных при двухкратном графическом дифференцировании. Погрешности, вызываемые этими усреднениями, тем больше, чем резче изменения Γ с c . С повышением объемной концентрации *n*-бутилового спирта возрастает резкость изменения Γ с c при потенциале пика (приближение к двумерному фазовому переходу первого рода), вследствие чего и увеличивается ошибка, связанная с усреднением.

Сопоставление результатов вычислений величины $\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial c}\right)_\varphi$, проведенных посредством формул (4) и (7), является дополнительным доказательством правильности теории, построенной в предположении, что медленной стадией процесса адсорбции является стадия диффузии органических молекул к адсорбирующей поверхности. Из приведенных на рис. 14 кривых видно также, что правильные числовые значения $\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial c}\right)_\varphi$, характеризующие поверхностную активность органического вещества, могут быть получены при потенциалах пика только на основании емкостных измерений, проведенных в широком интервале частот.

На рис. 15 приведены кривые спада значений дополнительной емкости в случае $1 \cdot 10^{-2} M$ раствора *n*-амилового спирта в $1N$ растворе KCl, рассчитанные по формуле (4) для анодного ($E = -0,340 V$) и катодного ($E = -1,020 V$) пиков. При расчете использовались средние значения $\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial c}\right)_\varphi$, взятые из табл. 1, и соответствующие величины C_i ($n=0$). Точками на рис. 15 изображены экспериментально полученные значения для того же раствора. Аналогичное совпадение вычисленных значений с наблюдаемыми имеет место для всех других растворов, в которых проводилось изучение кинетики. Из сравнения кривых рис. 15 и лежащих на них экспериментальных точек с кривыми рис. 1 [1] можно легко увидеть, что замедленной стадией процесса адсорбции в случае исследованных нами спиртов жирного ряда является стадия диффузии молекул этих спиртов к адсорбирующей поверхности электрода.

Из значений $\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial c}\right)_\varphi$, полученных по формуле (4) для разных частот, бралось среднее и эта величина подставлялась в формулу (5) для вычисления проводимости Π . Некоторые из полученных результатов приведены в табл. 2. В этой же таблице приведены экспериментально полученные значения проводимости, пересчитанные по формуле (2) для параллельной схемы. Совпадение значений проводимости, определенных на опыте, со значениями, вычисленными по формуле (5), не содержащей эмпирических констант, может также служить доказательством правильности теории и предположений, положенных в ее основу.

В табл. 3 приведены значения $\lg \theta$, вычисленные по формуле (6) на основании полученных экспериментальных значений дополнительной емкости C_i и проводимости Π . Значения $\lg \theta$ с повышением частоты уменьшаются и стремятся к единице. Это указывает на то, что лимитирующей стадией процесса является диффузия. Исключение в табл. 3 составляют значения $\lg \theta$, вычисленные для $1N$ раствора KCl, насыщенного *n*-гексильным спиртом, и $5 \cdot 10^{-4} M$ раствора *n*-октилового спирта в $1N$ KCl. Завышение $\lg \theta$ в случае этих растворов происходит вследствие завышения значений C_i при высоких частотах, на чем выше мы уже останавливались.

Таблица 2

Значения проводимости Π в $\text{см}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$ при потенциалах пика на емкостной кривой

Состав электролита	н.-бутаноловый спирт в 3 N KCl		н.-амиловый спирт в 1 N KCl				н.-гексоловый спирт в 1 N KCl				н.-октиловый спирт в 1 N KCl	
	опытн.	выч.	опытн.	выч.	опытн.	выч.	опытн.	выч.	опытн.	выч.	опытн.	выч.
Концентрация спирта в моль/л	$5 \cdot 10^{-2}$		$1 \cdot 10^{-2}$				$3 \cdot 10^{-2}$				$5 \cdot 10^{-3}$	
— E в V	1,020		1,020				1,160				0,250	
Частота в Hz	опытн.	выч.	опытн.	выч.	опытн.	выч.	опытн.	выч.	опытн.	выч.	опытн.	выч.
20	—	—	$4,8 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$8,9 \cdot 10^{-3}$	$7,0 \cdot 10^{-3}$	$7,5 \cdot 10^{-3}$	$6,7 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$
200	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$	$5,5 \cdot 10^{-3}$	$4,2 \cdot 10^{-3}$	$7,1 \cdot 10^{-2}$	$7,2 \cdot 10^{-2}$	$4,1 \cdot 10^{-2}$	$6,0 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$
2000	$4,0 \cdot 10^{-2}$	$5,7 \cdot 10^{-2}$	$3,8 \cdot 10^{-2}$	$5,4 \cdot 10^{-2}$	$6,2 \cdot 10^{-2}$	$8,0 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-1}$	$3,7 \cdot 10^{-1}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$	$4,8 \cdot 10^{-2}$	$5,9 \cdot 10^{-2}$
20000	$9,0 \cdot 10^{-1}$	$7,0 \cdot 10^{-1}$	$2,9 \cdot 10^{-1}$	$3,7 \cdot 10^{-1}$	0,8	1,1	1,4	1,5	1,6	1,4	$3,4 \cdot 10^{-1}$	$2,2 \cdot 10^{-1}$
200000	4,7	4,2	2,4	1,6	4,6	6,1	—	—	5,6	4,4	—	—

При больших значениях n ($n \gg \frac{D}{2\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial c}\right)^2}$) формуле (5) может быть придан следующий вид [1]:

$$C_i = \frac{c}{RT} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \Gamma} \right)_\varphi V \sqrt{\frac{D}{2n}}. \quad (8)$$

По формуле (8) на основании электрокапиллярных измерений могут быть вычислены значения дополнительной емкости при высокой частоте.

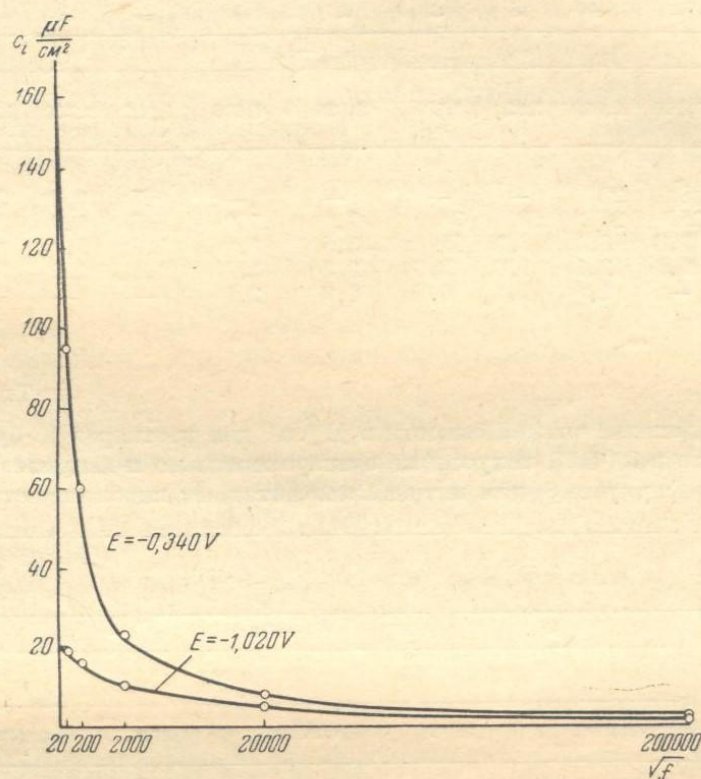


Рис. 15. Кривые спада значений дополнительной емкости C_i с ростом частоты для $1 \cdot 10^{-2} M$ раствора н.-амилового спирта в $1N$ растворе KCl, рассчитанные для анодного и катодного пиков. Кружочками показаны экспериментально полученные значения

В табл. 4. приведены значения C_i , вычисленные по формуле (8) для трех концентраций н.-бутилового спирта. Вычисленные для потенциалов катодного пика на емкостной кривой значения C_i сопоставлены со значениями, полученными из измерений при частотах в 20 000 и 200 000 Hz.

2. Медленной стадией процесса адсорбции является сама адсорбция органических молекул.

Величины дополнительной емкости, проводимости и тангенса угла сдвига фаз между током и напряжением выражаются в этом случае следующими соотношениями:

а) Величина дополнительной емкости C_i при частоте n :

$$C_i = \frac{C_{i(n=0)} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \Gamma} \right)_{\varphi, c}^2}{n^2 + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \Gamma} \right)_{\varphi, c}^2}.$$

Таблица 3

Значения $\lg \theta$ для разных частот при потенциалах пика на емкостной кривой

Состав электролита	н.-бутиловый спирт в 3 N KCl				н.-амиловый спирт в 1 N KCl		н.-гексиловый спирт в 1 N KCl			н.-октиловый спирт в 1 N KCl
Концентрация спирта в моль/л	$1 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-4}$
Частота в Hz	—E в V									
	0,800	1,000	1,020	1,150	1,020	1,160	1,020	1,130	1,260	1,140
20	28	22	—	—	—	—	2,7	2,9	2,9	1,5
200	25	21	18	34	7,0	7,9	2,8	1,9	2,9	1,7
2000	7,8	8,4	6,2	11	3,5	5,9	1,9	1,7	—	1,6
20000	1,0	2,1	1,8	2,6	2,5	3,1	1,6	1,2	2,1	1,6
200000	—	1,6	1,1	0,9	0,9	2,1	—	—	2,4	—

Таблица 4

Значения дополнительной емкости в $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ для растворов н.-бутилового спирта в 3N KCl, полученные экспериментально и вычисленные по формуле (8) для потенциалов катодных пиков емкости

Концентрация спирта в моль/л	$3 \cdot 10^{-2}$		$5 \cdot 10^{-2}$		$1 \cdot 10^{-1}$	
Частота в Нз	—Е в V					
	1,000		1,020		1,150	
	опытн.	выч.	опытн.	выч.	опытн.	выч.
20000	5,8	6,6	13,1	11,9	24,5	29,1
200000	2,2	2,1	4,3	3,9	8,7	10,2

б) Величина проводимости Π :

$$\Pi = - \frac{C_{i(n=0)} \cdot \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \Gamma} \right)_{\varphi, c} \cdot n^2}{n^2 + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \Gamma} \right)_{\varphi, c}^2} \quad (10)$$

в) Величина тангенса угла сдвига фаз $\lg \theta$:

$$\lg \theta = - \frac{\left(\frac{\partial \Phi}{\partial \Gamma} \right)_{\varphi, c}}{n} \quad (11)$$

В приведенных формулах Φ — скорость адсорбции при данных значениях Γ, c и φ в молях на cm^2 . Все остальные обозначения те же, что и в формулах (4–6).

Величина $\left(\frac{\partial \Phi}{\partial \Gamma}\right)_{\varphi, c}$ не зависит от частоты и должна оставаться постоянной при изменении частоты от 0 до ∞ . Проверка теории сводилась к вычислению этой величины по экспериментально полученным значениям емкости и проводимости. Такой расчет был проведен, например, для $1 \cdot 10^{-2} M$ раствора н.-амилового спирта в 1*N* растворе KCl при потенциале, отвечающем катодному пику ($E = -1,020$ V). Оказалось, что при изменении частоты от 20 до 200 000 Hz величина $\left(\frac{\partial \Phi}{\partial \Gamma}\right)_{\varphi, c}$ изменяется от $1,4 \cdot 10^2$ до $1,1 \cdot 10^6$ сек⁻¹, т. е. никакого постоянства значений не наблюдается.

Аналогичные результаты были получены и в случае других спиртов, причем значения $\left(\frac{\partial \Phi}{\partial \Gamma}\right)_{\varphi, c}$, определенные по формулам (9) и (10), резко отличались друг от друга. На основании этих результатов можно прийти к выводу, что эта теория неприменима в случае исследованных нами спиртов и что замедленной стадией адсорбции для них не является сама адсорбция.

Приношу свою глубокую благодарность академику А. Н. Фрумкину за предложение темы настоящей работы, а также за постоянное руководство ею.

Выражаю искреннюю благодарность П. И. Долину за ценные советы и помощь, оказанные при проведении настоящей работы.

ВЫВОДЫ

1. Показана возможность проведения измерений емкости двойного слоя в интервале частот от 20 до 200 000 Hz с точностью до 1% и с несколько меньшей точностью до 500 000 Hz при помощи собранного нами импедансного мостика.

2. Показано, что время установления двойного слоя в чистых однонормальных растворах менее одной миллионной секунды.

3. Проверка формул А. Н. Фрумкина на основании экспериментально полученных значений емкости и сопротивлений привела к выводу, что в случае растворов н.-бутилового, н.-амилового, н.-гексилового и н.-октилового спиртов в водных растворах электролитов медленной стадией процесса адсорбции является стадия диффузии молекул спирта к адсорбирующей ртутной поверхности.

4. Расчеты, проведенные по формулам, выведенным в предположении, что медленной стадией является стадия адсорбции, показали неправильность этого предположения.

5. Показана возможность вычисления значений производной $\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial c}\right)_{\varphi}$ из результатов измерений дифференциальной емкости. Последнее является единственным способом получения правильных значений этой величины, когда степень заполнения поверхности адсорбированным веществом резко изменяется с изменением объемной концентрации активного вещества, как это имеет место при потенциалах десорбции органического вещества с поверхности электрода.

Академия Наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила *
1. IV. 1951

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Фрумкин и В. И. Мелик-Гайказян, ДАН СССР, 77, 855, 1951.
2. М. А. Проскурнин и А. Н. Фрумкин, Trans, Farad. Soc., 31, 110, 1935.
3. Т. И. Борисова и М. А. Проскурнин, Журн. физ. химии, 21, 463, 1937.

4. П. И. Долин, и В. В. Эршлер, Журн. физ. химии, 14, 886, 1940; П. И. Долин, Б. В. Эршлер и А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 14, 1940.
5. М. А. Проскурнин и М. А. Ворсина, ДАН, 24, 915, 1939.
6. М. А. Ворсина и А. Н. Фрумкин, ДАН, 24, 918, 1939; Журн. физ. химии, 17, 295, 1943; 19, 171, 1945.
7. Т. И. Борисова, Б. В. Эршлер и А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 22, 925, 1948.
8. Т. И. Борисова и Б. В. Эршлер, Журн. физ. химии, 24, 337, 1950.
9. Б. В. Эршлер, Журн. физ. химии, 22, 683, 1948; К. И. Розенталь и Б. В. Эршлер, Журн. физ. химии, 22, 1344, 1948.
10. М. А. Лошкарев и А. А. Крюкова, Журн. физ. химии, 22, 805, 815, 1948; ДАН, 62, 97, 1948; М. А. Лошкарев, А. Кривцов и А. А. Крюкова, Журн. физ. химии, 23, 221, 1949.
11. Т. А. Крюкова и А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 23, 819, 1949.
12. D. Grahame, Journ. Amer. Chem. Soc., 68, 301, 1946.
13. В. И. Мелик-Гайказян и П. И. Долин, Тр. Ин-та физической химии АН СССР, вып. 1, 115, 1950; ДАН, 66, 409, 1949.
14. В. И. Мелик-Гайказян, Диссертация, Ин-т физической химии АН СССР, 1950.
15. Б. А. Казанский, А. Л. Либерман и др., Журн. общ. химии, 12, 112, 1942; 13, 125, 1943.
16. Т. А. Крюкова, Заводская лаборатория, 13, 768, 1949.
17. А. Н. Фрумкин, Тр. Физ.-хим. ин-та им. Л. Я. Карпова, вып. 5, 3, 1926; вып. 4, 56, 1925.