

УДК 541.138

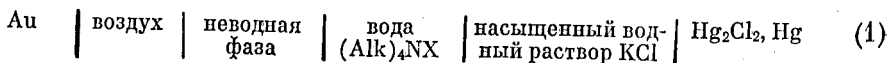
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Л. И. БОГУСЛАВСКИЙ, академик А. Н. ФРУМКИН, М. А. МАНВЕЛЯН

### АДСОРБЦИЯ И ПОГРАНИЧНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ В СИСТЕМЕ ВОДА/НИТРОБЕНЗОЛ И ВОДА/ОКТАН В ПРИСУТСТВИИ ГАЛОИДНЫХ СОЛЕЙ ТЕТРААЛКИЛАММОНИЕВ

Целью настоящей работы было на большом круге простых и хорошо изученных объектов, а именно в гомологическом ряду  $C_3$ — $C_7$  галонидных солей тетраалкиламмониев\*, исследовать свойства границы раздела вода/неводная фаза. В качестве неводной фазы был выбран нитробензол ( $D=36,1$ ) и октан ( $D=2$ ). Используемый в опытах нитробензол был марки «Для ячеек Керра», а октан марки х.ч. Способы приготовления растворов и чистота использованных тетраалкиламмониевых солей описаны в работе (1).

Методом вибрирующего электрода (в.э.) (2) в цепи:



измеряли изменения скачка потенциала на исследуемой границе раздела вода/нитробензол или октан.

Измеренные потенциалы имеют положительное значение и зависят от концентрации тетраалкиламмониевой соли. С ростом концентрации эти потенциалы возрастают и при больших концентрациях достигают предельного значения (рис. 1). Как показывает сравнение, в системе вода/нитробензол разности предельных потенциалов, соответствующие двум солям с общим ионом, совпадают с потенциалами, рассчитанными из коэффициентов распределения по уравнению

$$\Delta\varphi = \varphi_{M_1X} - \varphi_{M_2X} = \frac{RT}{F} \ln \frac{S_{M_1X}}{S_{M_2X}} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{S_{M_1}}{S_{M_2}}, \quad (2)$$

где  $S_{M_X}$  — коэффициенты распределения солей (индексы  $M_1X$  и  $M_2X$  относятся к двум солям с общим анионом),  $S_M$  — коэффициенты распределения катионов. Коэффициенты распределения тетраалкиламмониевых солей были определены из измерения электропроводности водной и нитробензольной фракций системы вода/нитробензол (1). В табл. 1 приведены значения предельных потенциалов, измеренных в цепи (1) и рассчитанных по уравнению (2), исходя из опытных данных для иодистого калия ( $1/S = 5,5 \cdot 10^3$ ) (3).

Для всех исследуемых солей тетраалкиламмониев выполняется условие независимости разности предельных потенциалов двух солей от природы общего иона согласно уравнению (2) в соответствии с термодинамической теорией потенциалов распределения (4). Однако потенциалы, измеряемые в области низких концентраций, не следуют уравнению (2) (рис. 1) (3).

Адсорбция изучалась по изменению межфазного натяжения водных растворов тетраалкиламмониевых солей на границах с нитробензолом и октаном по методике, описанной в работе (8). Полученные по изменению

\* Хлоридов и бромидов тетрапропиламмония  $N(\text{Pr})_4^+$ , тетрабутиламмония  $N(\text{But})_4^+$ , тетрапентиламмония  $N(\text{Pe})_4^+$ , тетрагексиламмония  $N(\text{Hex})_4^+$ , и тетрагептиламмония  $N(\text{Hept})_4^+$ .

межфазного натяжения в системе вода/октан результаты хорошо согласуются с литературными данными (<sup>7, 8</sup>).

С помощью адсорбционного уравнения Гиббса была рассчитана адсорбция и построены изотермы адсорбции исследуемых солей, представленные на рис. 2 в приведенных координатах для хлоридов тетраалкиламмониев. Расчет проводился в предположении полной диссоциации солей в водной фазе и замене активностей на концентрации. Изотермы получены в области концентраций, где  $\Delta\phi$  остается неизменным, и формально могут быть

Рис. 1. Зависимость изменения volta-потенциалов, измеренных в системе вода/нитробензол в цепи (1), от концентрации  $N(Pr)_4Cl$  в воде

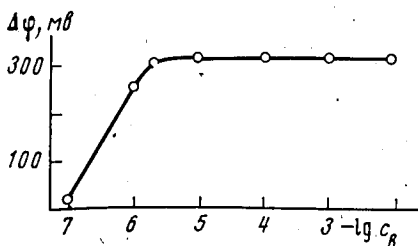


Рис. 1

Рис. 2. Изотермы адсорбции хлоридов тетраалкиламмониев в системах вода/нитробензол (а) и вода/октан (б) в приведенных координатах: 1 —  $N(Pr)_4^+$ , 2 —  $N(Pr)_4^+$ , 3 —  $N(Hept)_4^+$ . Пунктир — теоретические изотермы, рассчитанные по уравнению Фрумкина

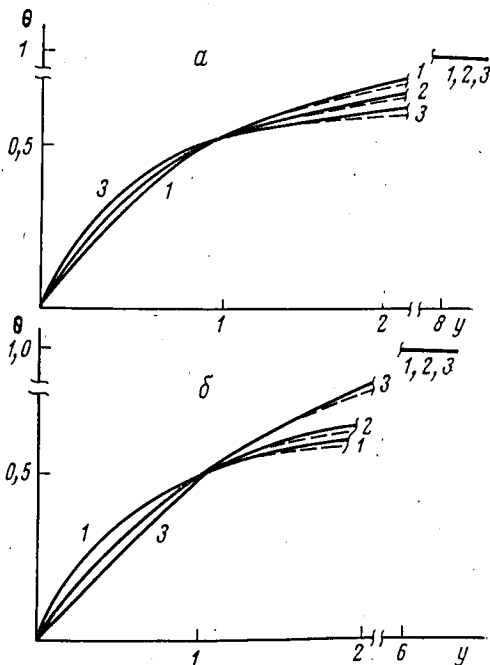


Рис. 2

описаны уравнением Фрумкина (<sup>9</sup>). В системе вода/нитробензол соли с наибольшим размером катиона  $N(Hept)_4Cl$  соответствует наиболее выпуклая изотерма. По мере уменьшения размера катиона изотермы адсорбции становятся менее выпуклыми и приближаются по форме к S-образной в случае  $N(Pr)_4Cl$  (рис. 2а, 1). Полученная закономерность в изменении формы изотермы в зависимости от размера адсорбирующейся частицы противоположна известной из литературы для границ раздела вода/воздух и вода/ртуть (<sup>10</sup>). Это позволило нам предложить модель строения двойного электрического слоя, согласно которой олеофильные катионы расположены в нитробензоле, тогда как анионы находятся в воде. В построенном таким образом двойном слое должно проявляться отталкивающее взаимодействие, увеличивающееся по мере роста размера катиона.

В системе вода/октан, соли с наименьшим размером катиона  $N(Pr)_4^+$  соответствует наиболее выпуклая изотерма (рис. 2б), соли с наибольшим размером катиона  $N(Hept)_4^+$  — наиболее приближающаяся к S-образной. Такая закономерность в изменении формы изотермы в системе вода/октан противоположна наблюдаемой в системе вода/нитробензол и это позволяет считать, что здесь двойной слой сосредоточен в основном в воде. В табл. 2 приведены экспериментально определенные значения предельной адсорбции  $\Gamma_\infty$ , значения аттракционной постоянной  $a$ , а также доля площади  $A$ , покрытой адсорбированными частицами при наличии предельной адсорбции, в зависимости от радиуса катиона тетраалкиламмониевой соли. Ве-

личина  $A$  рассчитывалась по соотношению

$$A = \pi r^2 N \Gamma_{\infty}, \quad (3)$$

где  $r$  — радиус катиона,  $N$  — число Авогадро.

Как видно из данных табл. 2, при экспериментально определенных значениях предельной адсорбции, соответствующих участку насыщения на кривой  $\Gamma = \Gamma(c)$ , поверхность раздела вода/нитробензол покрыта лишь частично. Такой характер заполнения можно объяснить отталкивательным

Таблица 1

Сравнение предельных потенциалов, измеренных в цепи (1) с потенциалами, рассчитанными по уравнению (2) из данных электропроводности растворов

Катион	Cl <sup>-</sup>		Br <sup>-</sup>	
	$\Delta\phi_{\text{изм}}$ , мВ	$\Delta\phi_{\text{расч}}$ , мВ	$\Delta\phi_{\text{изм}}$ , мВ	$\Delta\phi_{\text{расч}}$ , мВ
N(Pr) <sub>4</sub> <sup>+</sup>	140	137	110	117
N(But) <sub>4</sub> <sup>+</sup>	165 (°)	158 (°)	130	130
N(Pe) <sub>4</sub> <sup>+</sup>	255	252	230	130
N(Hex) <sub>4</sub> <sup>+</sup>	280	283	252	249
N(Hept) <sub>4</sub> <sup>+</sup>	310	304	280	269

Таблица 2

Значения параметров адсорбционного слоя для хлоридов и бромидов тетраалкиламмониев в системах вода/нитробензол и вода/октан в зависимости от радиуса катиона ( $A$ )

Параметр	N(Pr) <sub>4</sub> <sup>+</sup> , $r=3,8$	N(Pe) <sub>4</sub> <sup>+</sup> , $r=5,2$	N(Hex) <sub>4</sub> <sup>+</sup> , $r=6,0$	N(Hept) <sub>4</sub> <sup>+</sup> , $r=6,8$
----------	--	--	---	--

Вода/нитробензол (хлориды)

$a$	0	-0,4	-0,7	-1,2
$\Gamma_{\infty} \cdot 10^{10} \pm 0,1$	0,7	0,5	0,5	0,4
$A$	0,18	0,25	0,31	0,35

Вода/октан \*

$a$	0	0,2	0,3	0,7
	-0,7	-0,5	-0,2	0,6
$\Gamma_{\infty} \cdot 10^{10} \pm 0,1$	1,0	1,0	1,3	1,8
	1,6	1,7	1,8	1,9
$A$	0,3	0,5	0,9	1,6
	0,4	0,9	1,2	1,7

\* Значения над чертой — хлориды, под чертой — бромиды.

взаимодействием адсорбированных на границе раздела частиц. Напротив, расчет величины  $a$  в системе вода/октан показывает, что  $a$  возрастает по мере увеличения размера катиона (табл. 2), что говорит об увеличении притяжения между адсорбированными частицами. Это наглядно демонстрирует расчет доли площади  $A$ , закрытой адсорбированными частицами на границе раздела вода/октан.

Из данных табл. 2 видно также, что катионы малого радиуса N(Pr)<sub>4</sub><sup>+</sup> занимают менее половины поверхности раздела вода/октан, тогда как катионы большого радиуса N(Hept)<sub>4</sub><sup>+</sup> образуют слой, который можно уместить на поверхности, если считать, что центры катионов не расположены в одной плоскости.

Значение коэффициента правила Траубе в системе вода/октан, рассчитанное как  $\sqrt{c_n/c_{n+1}}$  равно  $\sqrt{10} \approx 2,2$ . Концентрации  $c_n$  и  $c_{n+1}$  двух членов гомологического ряда тетраалкиламмониевых солей вызывают один и тот же эффект при изменении вольта-потенциала ( $\Delta\varphi=40$  мВ) или  $\sigma$  ( $\Delta\sigma=2$  дин/см). Такое значение коэффициента согласуется с данными работ (10, 12), в которых приводятся близкие значения коэффициента правила Траубе для границ раздела вода/воздух и вода/ртуть.

Для получения более определенной картины строения двойного электрического слоя на границе вода/неводная фаза, была рассчитана эффективная толщина предполагаемого плотного двойного электрического слоя  $l$  и сумма дебаевских длин в воде и нитробензоле ( $1/\kappa_B + 1/\kappa_{NB}$ ). Эффективная толщина двойного слоя  $l = \mu D/\epsilon$  (где  $\epsilon$  — элементарный заряд,  $\mu$  — дипольный момент адсорбционного слоя). Диэлектрическая постоянная  $D$  в области двойного слоя в воде и нитробензоле принята равной 30. Величина  $\mu$  рассчитывалась по уравнению Гельмгольца

$$\Delta\varphi = 4\pi n\mu\theta,$$

где  $\Delta\varphi$  — изменение межфазного скачка потенциала,  $n$  — число частиц на  $1 \text{ см}^2$  поверхности при максимальном заполнении, которое определялось из  $\Gamma_\infty$ ,  $\theta$  — степень заполнения поверхности. Дебаевские длины в воде и нитробензоле рассчитывались по соотношению

$$\kappa = \left( \frac{4\pi F^2}{DRT} c_i \right)^{1/2},$$

где  $c_i$  выражено в молях на  $\text{см}^3$ ,  $F$  — число Фарадея. На рис. 3 приведены данные для системы вода/нитробензол, содержащей  $N(\text{Pe})_4\text{Cl}$ . Кривая 1 представляет собой изменение величины  $l$  при разных степенях заполнения поверхности раздела в системе с нитробензолом. Изменение суммы дебаевских длин в воде и нитробензоле показано кривой 2. Сумма кристаллографических радиусов катиона и аниона обозначена пунктирной линией 3. При малых  $\theta$  кривые 1 и 2 сближаются, в то время как при приближении к  $\theta=1$ , кривая 2 асимптотически приближается к прямой 3. Это указывает на то, что двойной электрический слой, диффузный при малых степенях заполнения, переходит в плотный при больших степенях заполнения.

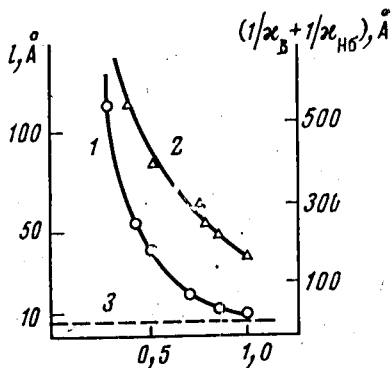


Рис. 3. Зависимость эффективной толщины двойного электрического слоя ( $l$ ) и суммы дебаевских длин в воде и нитробензоле ( $2$ ) от степени заполнения поверхности раздела фаз в системе, содержащей  $N(\text{Pe})_4\text{Cl}$ .  $3$  — сумма кристаллографических радиусов катиона и аниона

Институт электрохимии  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
19 XI 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 М. А. Манвелян, Г. Л. Неугодова, Л. И. Богославский, Электрохимия, т. 12, 309 (1976).
- 2 С. D. Kinloch, A. I. McMullen, J. Sci. Instrum., v. 36, 347 (1959).
- 3 J. T. Davies, J. Phys. Chem., v. 54, 185 (1950).
- 4 W. Nernst, J. Phys. Chem., v. 9, 140 (1892).
- 5 А. Н. Фрумкин, Л. И. Богославский, М. А. Манвелян, Электрохимия, т. 12 (1976).
- 6 И. К. Гетманский, Л. И. Баева, Методы испытаний водных растворов поверхностно-активных веществ, ч. 1, М., 1965.
- 7 А. N. Frumkin, R. Reichstein, R. Kulvarskaya, Koll. Zs., V. 40, 9 (1926).
- 8 К. Tamaki, Bull. Soc. Japan, v. 40, 38 (1967).
- 9 М. И. Гугешашвили, М. А. Манвелян, Г. Л. Неугодова, Тез. докл. V Всесоюз. совещ. по электрохимии, М., 1974, стр. 154.
- 10 Б. Б. Дамаскин, Г. И. Каганович и др., Электрохимия, т. 5, 507 (1969).
- 11 Р. Робинсон, Р. Срокс, Растворы электролитов, М., ИЛ, 1963.
- 12 Gilman, N. Bach, Acta Physicochim. URSS, v. 9, 27 (1938).