

Академик А. Н. ФРУМКИН и Б. Б. ДАМАСКИН

ИЗОТЕРМА АДсорбЦИИ НА РТУТИ КАТИОНА ТЕТРАБУТИЛАММОНИЯ

Измерение дифференциальной емкости является одним из важных методов изучения адсорбции поверхностноактивных органических веществ на границе электрод/раствор (¹⁻⁴). Для оценки степени заполнения поверхности адсорбирующимся веществом θ в ряде работ (⁵⁻⁷) использовалось уравнение

$$C = C_0(1 - \theta) + C'\theta,$$

где C_0 и C' — величины дифференциальной емкости соответственно при $\theta = 0$ и $\theta = 1$. Применимость уравнения (1) для определения θ была поставлена под сомнение Парсонсом (⁸), так как емкость C в общем не является линейной функцией θ . Согласно Фрумкину (⁹), величина адсорбции линейно связана с зарядом поверхности

$$\varepsilon = \varepsilon_0(1 - \theta) + \varepsilon'\theta,$$

где ε_0 и ε' — заряд поверхности соответственно при $\theta = 0$ и $\theta = 1$. Следует из уравнения (3.7) в (⁸), допущение, согласно которому величины ε_0 и ε' можно считать постоянными, не является вполне строгим, однако эта ошибка должна быть невелика. Из уравнения (2) следует

$$C = C_0(1 - \theta) + C'\theta + (\varepsilon' - \varepsilon_0) \frac{d\theta}{d\varphi},$$

где φ — потенциал электрода. Последний член в уравнении (3) является псевдоемкостью, связанной с процессом адсорбции — десорбции. Наличие этого члена — основная причина неправильности уравнения (1). Уравнение (1) должно быть применимо с достаточным приближением в области максимальной адсорбции (где $d\theta/d\varphi \approx 0$). При потенциалах, где преобладает десорбция органического вещества с поверхности электрода, при применении уравнения (1), следует пользоваться значениями емкости, полученными экстраполяцией к бесконечно большой частоте переменного тока (²), при этом член, содержащий $d\theta/d\varphi$, исчезает.

В настоящей работе по данным дифференциальной емкости с помощью уравнения (1) исследовалась зависимость степени заполнения от концентрации c катионов тетрабутиламмония (ТБА). При используемых концентрациях $[(C_4H_9)_4N]J$ и относительно высокой частоте переменного тока ($\nu = 10\,000$ гц), величины псевдоемкости оказываются незначительными (²); поэтому искажения, вносимые псевдоемкостью в кривые при экстраполяции опытных значений емкости к $\frac{1}{\sqrt{\nu}} \rightarrow 0$, невелики и не могут отразиться на выводах настоящей работы.

Согласно Фрумкину (⁹), в случае адсорбции органических веществ с достаточным молекулярным весом следует ожидать S-образной формы кривых:

$$Bc = \frac{\theta}{1 - \theta} e^{-a\theta},$$

где B и a — константы при $\varphi = \text{const}$. Величина a зависит от вандер-

того притяжения между адсорбированными частицами. Как было
зано нами ранее ⁽¹⁰⁾, при адсорбции катиона ТБА из 1 N растворов
KBr и KJ анионы
втягиваются в двой-
электрический слой и
ичивают притягатель-
взаимодействие между
обированными органи-
ми катионами, умень-
отталкивание между
дными зарядами ка-
ов.

а рис. 1 приведены
рмы адсорбции катио-
БА из 1 N раствора
полученные нами по
ниям емкости на
роде в виде висячей
ой капли. Измерения емкости проводились с помощью схемы импе-

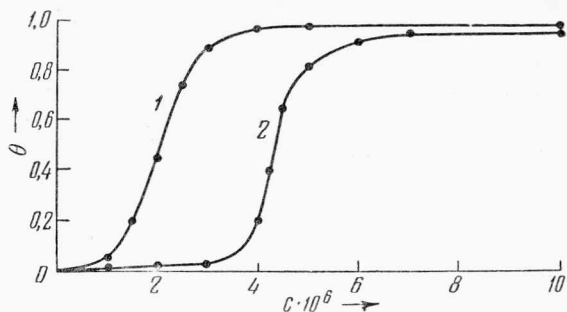
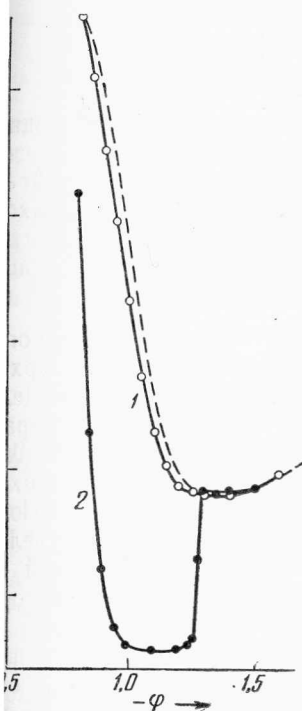


Рис. 1. Изотермы адсорбции катиона ТБА из 1N KJ. 1 — $\varphi = -1,1$ в; 2 — $\varphi = -1,2$ в (н. к. э.)
 $t = 2,5$ мин.; 25°

ного моста, описанной ранее ⁽¹¹⁾, спустя 2,5 мин. после образова-
ния чистой поверхности ртути. Следует
отметить, что этого времени не хватает
для установления полного адсорбцион-
ного равновесия при столь малых кон-
центрациях $[(C_4H_9)_4N]J$, поэтому получен-
ные изотермы адсорбции не являются
полностью равновесными*. Как видно из
рис. 1, изотермы адсорбции уже в обла-
сти максимальной адсорбции ($\varphi = -1,1$;
 $-1,2$ в против н. к. э.) имеют характер-
ную S-образную форму, которая становится
более выраженной при увеличении
отрицательного потенциала. Последний
результат также находится в согласии с
теорией ⁽⁹⁾, так как при учете изменения
площади, приходящейся на одну ад-
сорбированную молекулу, с потенциалом
величина атракционной постоянной a в
уравнении (4) должна расти с увеличе-
нием отрицательного потенциала поверх-
ности, и S-образная форма изотермы
проявляется сильнее.

На рис. 2 приведены кривые емкости,
измеренные в растворе 1 N KJ +
 $+ 10^{-5}N [(C_4H_9)_4N]J$ на висячей капле
($t = 2,5$ мин.) и на капельном электроде
($t = 4$ сек.)**. Из рисунка видно, что ко-
личество адсорбированных ионов ТБА в
данном случае сильно зависит от времени
 t , протекшего с момента образования
чистой поверхности ртути. Поэтому кри-



Кривые дифференциальной емкости в растворе 1 N KJ + $10^{-5}N [(C_4H_9)_4N]J$. 1 — $t = 4$ сек.; 2 — $t = 2,5$ мин.; пункт — 1 N KJ. 10 000 гц; 25°

Более длительные промежутки времени не использовались нами, так как в этом
наблюдалась оставшаяся пока непонятной зависимость емкости от времени: ем-
проходила через минимум и не достигала предельного значения даже в течение часа
взмешивании. Этот результат, возможно, связанный с какими-то медленными хими-
ческими изменениями ТБА, требует дальнейшего исследования.

Измерения емкости на капельном электроде осуществлялись по методике, мало отли-
жающейся от описанной Грэмом ⁽¹²⁾.

вые θ — c , найденные по данным емкости на капельном электроде в области потенциалов максимальной адсорбции, отличаются от аналогичных кривых, полученных на электроде в виде висячей ртутной капли. Такая зависимость θ — c для капельного электрода при $\varphi = -1,0; -1,3$ то (н. к. э.) в первом приближении может быть представлена двумя прямыми линиями, из которых одна выходит из начала координат наклонно к ординате, а другая соответствует $\theta = 1$ (рис. 3). Зависимость θ от c , рассчитанная нами по уравнению Ильковича*

$$\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_m} = 0,627 \frac{D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} c}{S \Gamma_m} = 1,545 \cdot 10^4 c,$$

очень близко подходит к экспериментальной кривой при $\varphi = -1,0$ в (рис. 3). Этот результат показывает, что при данных потенциалах величина адсорбции

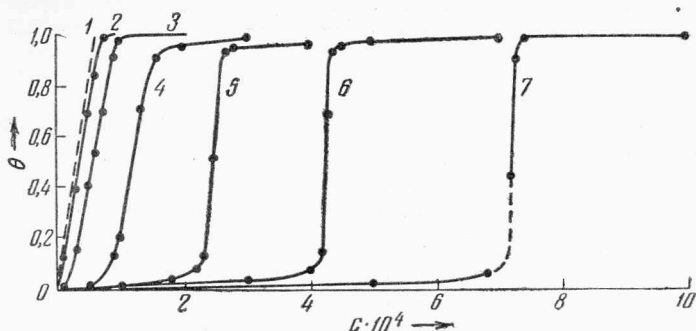


Рис. 3. Изотермы адсорбции катиона ТБА из 1 N KJ: 2 — $\varphi = -1,0$ в; 3 — $\varphi = -1,3$ в; 4 — $\varphi = -1,4$ в; 5 — $\varphi = -1,47$ в; 6 — $\varphi = -1,50$ в; 7 — $\varphi = -1,53$ в (н. к. э.). $t = 4$ сек.; 25° . Прямая 1 — расчет по уравнению Ильковича

ции катиона ТБА в случае капельного электрода почти полностью определяется количеством ионов, успевших продиффундировать к поверхности ртути. Полученные нами данные находятся в согласии с выводами Делах и Трахтенберга (5) и противоречат результатам Лайтинена и Мозера (6).

При более отрицательных потенциалах, несмотря на электростатическое притяжение, адсорбция больших органических катионов на поверхности ртути уменьшается подобно адсорбции нейтральных молекул (13). Поэтому для получения той же степени заполнения в этом случае следует увеличить концентрацию $[(C_4H_9)_4N]J$. При этом возрастает диффузионный поток катионов ТБА к поверхности ртути и, следовательно, изотерма адсорбции приближается к равновесной. Так, при $c = 4 \cdot 10^{-4}$ N количество ионов ТБА, приносимых потоком диффузии к поверхности ртутной капли за 4 сек., достаточно для образования примерно 6 монослоев. В этих условиях, как видно из рис. 3, зависимость θ — c приобретает характерную S-образную форму. Наконец, при еще более отрицательных потенциалах взаимодействие между адсорбированными ионами ТБА настолько возрастает, что происходит скачкообразное изменение θ при увеличении c . Этот результат подтверждает ранее высказанное предположение о скачкообразном разрыхлении при определенном потенциале адсорбционного слоя, образующегося в результате взаимодействия катионов ТБА, дополнительно связанных анионами йода (10).

* В условиях опыта $m = 1,68$ мг/сек; $S = 0,03$ см²; $t = 4$ сек. Коэффициент диффузии D находился по формуле Нернста из подвижности катиона ТБА, а предельная адсорбция Γ_m — из геометрических размеров этого катиона. Таким образом было найдено $D = 5,18 \cdot 10^{-6}$ см²/сек и $\Gamma_m = 2,17 \cdot 10^{-10}$ моль/см².

Для проверки применимости развитой Фрумкиным теории ⁽⁹⁾ к адсорбции поверхностноактивных катионов нами была также рассчитана зависимость адсорбции катионов ТБА от потенциала электрода. Поскольку сдвиг точки нулевого заряда (т. н. з.) в 1 N KJ под влиянием небольших добавок $[(C_4H_9)_4N]J$ невелик, то при $\theta = \text{const}$ (например, $\theta = 0,5$), согласно теории ⁽⁹⁾, получим

$$\ln \frac{c}{c_n} = \frac{1}{RT\Gamma_m} \frac{C_0 - C'}{2} \varphi_a^2, \quad (6)$$

где φ_a — потенциал электрода, измеренный относительно т. н. з. и c_n — концентрация ТБА, соответствующая $\theta = 0,5$ в т. н. з. ($\varphi = -0,83$ в против н. к. э.). Полагая $C_0 - C' = 14 \mu\text{f}/\text{cm}^2$ и $\Gamma_m = 2,17 \cdot 10^{-10}$ моль/ cm^2 , получим

$$\lg \frac{c}{c_n} = 5,67 \varphi_a^2 = 5,67 (\varphi + 0,83)^2. \quad (6a)$$

Величина c_n была найдена по уравнению (6a) из опытных данных при $\varphi = -1,53$ в и составляла $c_n = 1,195 \cdot 10^{-6}$ N. Приводим рассчитанные по уравнению (6a) и экспериментально найденные величины $c \cdot 10^4$, соответствующие $\theta = 0,5$:

φ , в (н. к. э.)	-1,53	-1,50	-1,47	-1,40	-1,30
{Расчет	(7,20)	4,15	2,50	0,835	0,214
Опыт	7,2	4,3	[2,5]	[1,20]	0,58

Видно, что при потенциалах $-1,50$ и $-1,47$ в наблюдается хорошее согласие расчета и опыта, которое указывает на количественную применимость теории ⁽⁹⁾ не только в случае нейтральных органических молекул, но и поверхностноактивных катионов ТБА. При менее отрицательных потенциалах рассчитанные величины c заметно меньше опытных, так как адсорбция катионов ТБА здесь отчасти определяется диффузией и зависимость $\theta - c$ не отвечает равновесным изотермам адсорбции.

Поступило
10 IX 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 А. Ксенофонов, М. Проскурнин, А. Городецкая, ЖФХ, 12, 408 (1938).
- 2 В. И. Мелик-Гайказян, ЖФХ, 26, 560, 1184 (1955).
- 3 I. R. Miller, D. C. Grahame, J. Am. Chem. Soc., 78, 3577 (1956); 79, 3006 (1957).
- 4 W. Lorenz, F. Böckel, Zs. Elektrochem., 60, 507 (1956); 62, 195 (1958).
- 5 P. Delahay, P. Trachtenberg, J. Am. Chem. Soc., 79, 2355 (1957).
- 6 R. S. Hansen, R. E. Minturn, D. A. Hickson, J. Phys. Chem., 60, 1185 (1956); 61, 953 (1957).
- 7 H. A. Laitinen, B. Mosier, J. Am. Chem. Soc., 80, 2263 (1958).
- 8 R. Parsons, Trans. Farad. Soc., 55, 999 (1959).
- 9 А. Н. Фрумкин, Тр. Инст. им. Л. Я. Карпова, в. 5, 3 (1956); в. 4, 56 (1955); Zs. Physik, 35, 792 (1956).
- 10 А. Н. Фрумкин, Б. Б. Дамаскин, Н. В. Николаева-Федорович, ДАН, 115, 751 (1957).
- 11 Б. Б. Дамаскин, ЖФХ, 32, 2199 (1958).
- 12 D. C. Grahame, J. Phys. Chem., 61, 701 (1957).
- 13 Е. П. Андреева, ЖФХ, 29, 699 (1955).