

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ЭЛЕКТРОЛИТА НА АДсорбЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

А.Н.Фрумкин, Е.В.Стенина, Б.Б.Дамаскин, В.А.Юсупова,
Н.В.Федорович, Г.Н.Петухова

Московский государственный университет

Как следует в первом приближении из теории электрокапиллярности и теории адсорбции органических веществ /1/ возрастание концентрации индифферентного электролита должно приводить к уменьшению области адсорбции органического вещества. Сдвиг пика десорбции на C, φ -кривых (C - емкость, φ - потенциал электрода) при отрицательных зарядах поверхности согласно теории отвечает формуле

$$\Delta\varphi = \frac{RT}{nF} \Delta \ln c, \quad (I)$$

т.е. при увеличении концентрации фона на порядок сдвиг потенциала десорбции должен составлять 58 мВ для одно-одновалентного электролита.

Известно однако, что при значительных концентрациях постороннего электролита его влияние на адсорбцию органичес-

Однако, поскольку величина $C'(\varphi_N - \varphi_{\text{дес}})$ в области катодных пиков на C, φ -кривых составляет примерно половину от $|\varepsilon_0|$, и в случае, когда концентрация электролита высока ($\sim 1 \text{ M}$), а $\varphi_{\text{дес}}$ не слишком сильно удален от тнз, очевидно, что расчет K по уравнению (6) может дать удовлетворительных результатов, что и было отмечено в /4/.

Более точное приближение, основанное на теории диффузного слоя для I;I-валентного электролита, согласно которой /9/

$$F\Gamma_+ = \sqrt{\frac{DRTc}{2\pi}} \left[\exp\left(-\frac{\varphi_0 F}{2RT}\right) - 1 \right];$$

$$F\Gamma_- = \sqrt{\frac{DRTc}{2\pi}} \left[\exp\left(\frac{\varphi_0 F}{2RT}\right) - 1 \right]$$

$$\varphi_0 = \frac{2RT}{F} \operatorname{arcsch} \left(\frac{\varepsilon_0}{\sqrt{\frac{2RTDc}{\pi}}} \right),$$

после несложных преобразований приводит к следующему уравнению, связывающему константу высаливания и производную

$$\left(\frac{\partial \varphi_{\text{дес}}}{\partial c} \right)_{c_{\text{орг}}} / 8 /$$

$$2,3 K = \frac{1}{RT\Gamma_{\infty}} \left\{ \left(\frac{\partial \varphi_{\text{дес}}}{\partial c} \right)_{c_{\text{орг}}} \left[\varepsilon_0 + C'(\varphi_N - \varphi_{\text{дес}}) \right] + \right.$$

$$\left. + \frac{4RTA}{F\sqrt{c}} \operatorname{sh}^2 \left[\frac{1}{2} \operatorname{arcsch} \left(\frac{\varepsilon_0}{2A\sqrt{c}} \right) \right] \right\}, \quad (7)$$

$$\text{где } A = \sqrt{\frac{DRT}{2\pi}}$$

Результаты расчета по формуле (7) приведены в таблице. Как видно из таблицы, значения K , полученные при различных концентрациях NaF , очень мало отличаются друг от друга. Кроме того, среднее значение K хорошо согласуется с величиной $K = 0,30$, полученной по формуле (3) из экстремальной точки на кривой зависимости $\varphi_{\text{дес}}$ от $\lg c$. Расчет по формуле (3) константы высаливания для добавки адмантанола в растворах NaF различной концентрации дал значение $K = 0,57$.

В растворах с добавками камфоры коэффициент высалива-

ния, кроме того, определялся по растворимости камфоры с использованием уравнения Сеченова (2).

Таблица

Электролит NaF			Электролит Na_2SO_4		
c, M	$\varphi_{\text{дес}}, \text{в(нкэ)}$	K	c, M	$\varphi_{\text{дес}}, \text{в(нкэ)}$	K
0,3	-0,80	0,303	0,3	-0,80	0,48
0,5	-0,825	0,296	0,5	-0,88	0,58
0,7	-0,85	0,303	1,0	-0,97	0,62
0,9	-0,89	0,327			
Среднее		0,31			0,56

Растворимость камфоры ($S_{\text{орг}}$ и $S_{\text{орг}}^0$) измерялась с помощью спектрофотометра "САНУ-15" (США) по полосе поглощения 282 нм. Этим методом было найдено: $K = 0,64 \pm 0,05$ на фоне Na_2SO_4 и $K = 0,29 \pm 0,03$ на фоне NaF . Как легко видеть, результаты, полученные двумя независимыми методами, находятся в хорошем согласии. Это подтверждает возможность использования формул (3) или (7) для расчета коэффициента высаливания органических веществ по зависимости потенциалов десорбции от концентрации электролита фона.

Л и т е р а т у р а

1. А.Н.Фрумкин, Б.Б.Дамаскин, Современные аспекты электрохимии, под ред. Дж.Бокриса, М., Изд-во "Мир", гл.Ш, 1967 г.
2. А.Н.Фрумкин, Электрокапиллярные явления и электродные потенциалы, Одесса, 1919 г.
3. Н.Б.Григорьев, Б.Б.Дамаскин, Сб. "Новости электрохимии органических соединений", Изд-во "Наука", М., 1968, стр.66.
4. А.В.Эршлер, Сб. "Прогресс электрохимии органических соединений", I, Изд-во "Наука", М., 1969, стр. 176.
5. S.Sathyanarayana, K.G.Baikerikar, J.Electroanal. Chem., 21, 449 (1969).
6. K.G.Baikerikar, S.Sathyanarayana, J.Electroanal. Chem.,

24, 333 (1970).

7. H. Jehring, Z. physikal. Chem., 226, 59 (1964).

8. Б.Б.Дамаскин, Е.В.Стенина, В.А.Юсупова, Н.В.Федорович,
Электрохимия, в печати.

9. D.C. Grahame, Chem. Rev., 41, 441 (1947).