

УДК 541.135.52

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ТЕТРААЛКИЛАММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА НИТРОБЕНЗОЛ/ВОДА

Л. И. Богуславский, А. Н. Фрумкин, М. И. Гугешавили

Институт электрохимии Академии наук СССР, Москва

Настоящая работа посвящена выяснению структуры двойного электрического слоя на границе раздела нитробензол/вода в присутствии галоидных солей тетраалкиламмония. Предложена модель, согласно которой адсорбированные катион и анион находятся в разных фазах по разные стороны от границы раздела. Выводы, сделанные из сопоставления данных по изменению потенциалов распределения с изменением свободной энергии адсорбции, подтверждают приемлемость предложенной модели.

Настоящая работа посвящена изучению адсорбции тетраалкиламмониевых солей на границе раздела нитробензол/вода в условиях равновесия.

Адсорбция находилась по изменению межфазного натяжения, измеренного методом определения веса и объема капли, которая под действием силы тяжести отрывается с конца капиллярной трубки [1]. Поверхностное натяжение σ определялось по формуле

$$\sigma = \frac{v(d_1 - d_2)F_g}{r}, \quad (1)$$

где d_1 , d_2 — плотности исследуемых жидкостей; v — объем капли; g — ускорение силы тяжести; F_g — поправочная функция, которая находилась по таблице Гаркинса — Брауна [2]; r — радиус капилляра.

Для измерений σ применялся прибор, состоящий из стеклянного капилляра, шприца емкостью 1 см³, микрометра и сосуда для испытуемой жидкости. Внутренний диаметр капилляра равнялся 0,6–0,8 мм, что обеспечивало достаточно точные измерения натяжения в интервале 1–50 дин/см. Время жизни капли составляло не менее 2 мин, что было необходимо для установления адсорбционного равновесия [2, 3].

На рис. 1 представлена зависимость межфазного натяжения от логарифма концентрации галоидных тетраалкиламмониевых солей [4]. Наибольшая концентрация соответствует предельной растворимости. В ряду хлориды — бромиды — иодиды растворимость в воде уменьшается [6]. Исходная концентрация соли в водном растворе $c = c_n + c_v$. Зная коэффициент распределения $S = c_n/c_v$, можно определить истинную концентрацию тетраалкиламмониевой соли в водной фазе равновесной системы нитробензол/вода (объемы водной и неводной фаз одинаковы):

$$c_v = \frac{c}{1+S} \quad (2)$$

Если $S \ll 1$, c_v с достаточной степенью точности можно считать равной c .

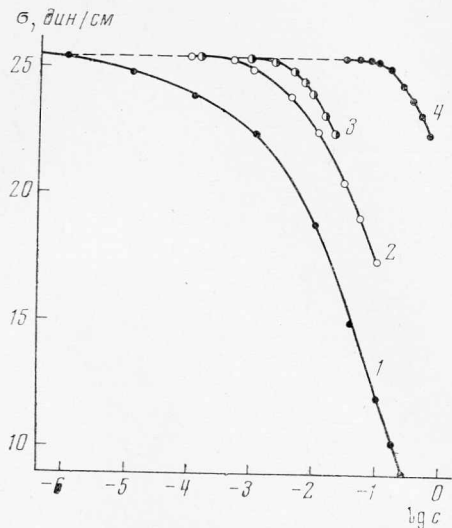


Рис. 1

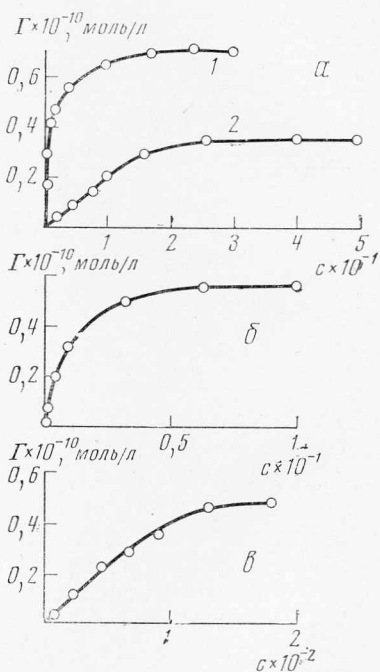


Рис. 2

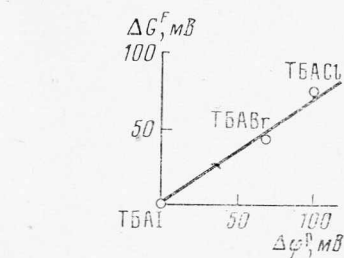


Рис. 3

Рис. 1. Зависимость межфазного натяжения σ от концентрации тетраалкиламмониевых солей: 1 — ТБАСI, 2 — ТБАВг, 3 — ТБАI, 4 — ТЭАСI

Рис. 2. Изотермы адсорбции тетраалкиламмониевых солей. а: 1 — ТБАСI, 2 — ТЭАСI; б — ТБАВг, в — ТБАI

Рис. 3. Изотермы адсорбции тетраалкиламмониевых солей в приведенных координатах. а: 1 — ТБАI, 2 — ТБАВг, 3 — ТБАСI; б: 1 — ТЭАСI, 2 — ТБАСI

Рис. 4. Зависимость разности свободной энергии адсорбции ΔG , (мВ) от разности потенциалов распределения $\Delta \varphi^p$ [5], отсчитанных относительно данных для ТБАI

Коэффициенты распределения S тетраалкиламмониевых солей в системе нитробензол — вода взяты из [5].

Из данных по межфазному натяжению с использованием адсорбционного уравнения Гиббса

$$\Gamma = - \frac{1}{2RT} \frac{d\sigma}{d \ln c} \quad (3)$$

были построены изотермы адсорбции для хлоридов, бромидов и иодидов тетраалкиламмониевых солей (рис. 2а, б, в). На рис. 3а, б представлены эти изотермы в приведенных координатах $\theta=f(y)$, где $\theta=\Gamma/\Gamma_{\infty}$, $y=c/c_{0=0,5}$ [3]. Как видно из рис. 2а, б, в, зависимость $\Gamma=f(c)$ стремится к насыщению. За Γ_{∞} принято значение Γ при наибольшей достижимой концентрации соли.

С увеличением радиуса аниона от Cl^- к I^- растет притягательное взаимодействие между адсорбированными частицами, что согласуется с известными из литературы данными для границы раздела вода/воздух (рис. 3, а). Напротив, с увеличением размера катиона от ТЭА^+ и ТБА^+ притягательное взаимодействие уменьшается на границе раздела нитробензол/вода (рис. 3б). Наблюдаемая в этом случае для катионов (рис. 3, б) закономерность противоположна тому, что известно из литературы [4] для границы раздела вода/воздух.

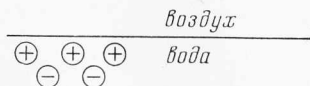
Соль	По наклону нач. уч.		По изотерме Фрумкина	
	B	$\lg B$	B^F	$\lg B^F$
ТБАІ	$6,3 \cdot 10$	1,82	$5,7 \cdot 10$	1,75
ТБАВr	$3,6 \cdot 10^2$	2,5	$3,6 \cdot 10^2$	2,5
ТБАВr+KBr	$7 \cdot 10^2$	2,85	$8 \cdot 10^2$	2,9
ТБАСІ	$7 \cdot 10^2$	2,85	$8 \cdot 10^2$	2,9
ТБАСІ+КСІ	$1,9 \cdot 10^3$	3,28	$1,94 \cdot 10^3$	3,29
ТЭАСІ	4,5	0,65	4,5	0,65

Присутствие фонового электролита (таблица) увеличивает величину константы адсорбционного равновесия B , что показано на примере хлорида и бромида тетрабутиламмония, исследованных в присутствии $10^{-2} M$ КСІ и $10^{-2} M$ КВr соответственно. Константа B найдена по начальному наклону изотермы адсорбции, а также рассчитана по изотерме Фрумкина.

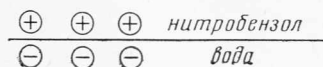
Несоблюдение правила Траубе указывает на то, что трактовка результатов, использованная для границы воды с воздухом и ртутью [4], неприменима в данном случае. Основное отличие состоит в том, что, по-видимому, катион тетраалкиламмония способен в большей или меньшей степени в зависимости от радиуса проникать в фазу нитробензола. При этом основное условие, обеспечивающее выполнение правила Траубе,— аддитивность работы, требуемой на выталкивание каждого звена углеводородной цепочки из водной фазы,— не выполняется, поскольку ион имеет возможность частично перейти в фазу нитробензола. Если бы адсорбированные катионы находились только в водной фазе, то притягательное взаимодействие между ними увеличивалось бы с размером катиона. Если же допустить, что катион может перейти границу раздела фаз, то картина строения двойного электрического слоя должна быть иной.

При адсорбции ТЭА^+ проникновение его в нитробензол невелико* и строение границы раздела идентично тому, что существует на границе вода/воздух:

* Исходя из данных, полученных по равновесному распределению галоидных тетраалкиламмониевых солей, в системе нитробензол — вода катион тетраэтиламмония в 10^4 раз хуже проникает в нитробензол, чем катион тетрабутиламмония [5].



Если же в системе растворен ТБАСI, то катион ТБА⁺ перераспределяется между водой и нитробензолом таким образом, что структура границы раздела может быть схематично представлена в виде



Теперь катион и анион находятся по разные стороны от границы раздела, и диполи, ориентированные одинаковым образом, обнаруживают отталкивательное взаимодействие, что видно из изотермы адсорбции этой соли в системе нитробензол — вода (рис. 3).

В присутствии индифферентного электролита происходит изменение параметров изотермы адсорбции (таблица). Величина B увеличивается, что указывает на увеличение гипотетической работы по переносу адсорбированной частицы из объема водного раствора в нитробензол на границу раздела фаз. Увеличение ионной силы раствора приводит к возрастанию поверхностной активности соли (ТБАСI, ТБАВr).

Согласно таблице, константа адсорбционного равновесия B^F , найденная по начальному наклону изотермы адсорбции (или по адсорбционному уравнению Фрумкина), возрастает с уменьшением радиуса аниона. Изменение величин констант адсорбционного равновесия B^F двух сравниваемых солей было выражено в электрических единицах и сопоставлено с изменением потенциала распределения φ^P этих солей (рис. 4).

Изменение B^F , отложенное по вертикальной оси рис. 4 и выраженное в электрических единицах, имеет вид

$$\Delta\varphi_{(\text{ТБАХ}-\text{ТБАИ})}^F = \frac{RT}{F} \ln \frac{B_{\text{ТБАХ}}^F}{B_{\text{ТБАИ}}^F}, \quad (4)$$

где $X = \text{Cl}^-; \text{Br}^-$.

Как видно из рисунка, существует прямая зависимость между $\Delta\varphi^P$ и $\Delta\varphi^F$ при изменении природы аниона. Чтобы раскрыть смысл подобной корреляции, следует учесть, что величина B^F характеризует изменение свободной энергии при переносе частицы из объема раствора в поверхностный слой. Иными словами, величину B^F можно считать пропорциональной коэффициенту распределения иона между раствором и поверхностным слоем S' , в котором происходит адсорбция.

Сделав это допущение, получаем, что

$$\Delta\varphi_{(\text{ТБАХ}-\text{ТБАИ})}^F = \frac{RT}{F} \ln \frac{S'_{\text{ТБАХ}}}{S'_{\text{ТБАИ}}}. \quad (5)$$

Последнее выражение может быть сопоставлено с выражением (6) для изменения потенциалов распределения солей ТБАХ и ТБАИ между водой и нитробензолом:

$$\Delta\varphi_{(\text{ТБАХ}-\text{ТБАИ})}^P = \frac{RT}{F} \ln \frac{S_{\text{ТБАИ}}}{S_{\text{ТБАХ}}}. \quad (6)$$

Согласно результатам, представленным на рис. 4, $\Delta\varphi^F \simeq \Delta\varphi^P$. Поэтому, приравняв (5) и (6), получаем, что существует обратная пропорциональность между значениями S и S' :

$$\frac{S_{\text{ТБАИ}}}{S_{\text{ТБАХ}}} = \frac{S'_{\text{ТБАХ}}}{S'_{\text{ТБАИ}}}. \quad (7)$$

При общем катионе соль, которая имеет больший коэффициент распределения S , хуже адсорбируется — имеет меньший коэффициент распределения между водной фазой и поверхностным слоем S' . В рассматриваемом случае коэффициент распределения между водой и нитробензолом возрастает при переходе от хлорида к иодиду тетрабутиламмония; величина же S' , пропорциональная адсорбируемости, при рассмотрении в том же порядке падает.

Этот неожиданный результат можно попытаться объяснить, исходя из модели, по которой адсорбированные катион и анион находятся в разных фазах по обе стороны от границы раздела. В этом случае энергия их взаимодействия будет возрастать при уменьшении расстояния между ними. Поэтому адсорбция аниона с меньшим радиусом должна быть энергетически более выгодной, чем адсорбция аниона с большим радиусом, если принимать во внимание лишь кристаллографические радиусы, т. е. считать, что гидратная оболочка аниона не препятствует его сближению с катионом.

Поступила
29 октября 1974 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Гетманский, А. Бавика, Методы испытаний водных растворов поверхностно-активных веществ, вып. 4, 1 (1965).
2. А. Вайсбергер, Физические методы органической химии, Изд-во иностр. лит., М., т. 1, тл. 6, 1950.
3. Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий, В. В. Батраков, Адсорбция органических соединений на электродах, «Наука», М., 1968.
4. Б. Б. Дамаскин, Р. И. Каганович, В. М. Герович, С. А. Дяткина, Электрохимия, 5, 507 (1969).
5. М. И. Гугешашвили, М. А. Манвелян, Л. И. Богуславский. Электрохимия, 10, 819 (1974).
6. Ю. Б. Васильев, Химия и хим. технол., 5, 12 (1962).