

ИЗУЧЕНИЕ АДсорбЦИИ β -НАФТОЛА НА РТУТИ

Ю. И. ОБЛИВАНЦЕВ, Т. В. ГОМЗА, В. Е. ГОРодОВЫХ

(Представлена научно-методическим семинаром
кафедры технологии неорганических веществ
и электрохимических производств)

В последние годы в литературе появилось очень много работ, содержащих теоретический и экспериментальный материал по адсорбции органических соединений на поверхности как жидких, так и твердых электродов. Интерес к явлению адсорбции вызван влиянием последней на протекание электродных процессов. Объектами изучения служат чаще всего вещества, нашедшие практическое применение в гальванотехнике или гидрометаллургии. В настоящей работе рассматривается адсорбция β -нафтола, широко применяемого, например, в качестве регулятора роста катодных отложений олова [1, 2].

Адсорбция β -нафтола на ртути изучалась методом электрокапиллярных кривых и дифференциальной емкости. Методика снятия ЭКК не отличалась от описанной в [3]. Дифференциальная емкость ртутного электрода определялась с помощью моста переменного тока $P=568$ [4]. Методика измерений аналогична описанной в [5]. Измерения проводились на долгокапающем ртутном электроде с характеристикой $m=0,038$ мг/сек. Потенциалы измерялись относительно насыщенного каломельного электрода. Кислород из раствора удалялся продуванием аргона. Все измерения выполнены на фоне 0,1 *N* серной кислоты. Растворы готовились на свежем бидистиллате. Используемая в работе серная кислота дважды перегонялась. β -нафтол подвергался двукратной перегонке с водяным паром.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены электрокапиллярные кривые (ЭКК), снятые на фоне 0,1 *N* серной кислоты (кривая 1) и в присутствии различных концентраций β -нафтола. Как видно из рисунка, на положительной ветви ЭКК потенциалы десорбции не достигаются. М. А. Герович [6, 7] показал, что такой ход кривой является результатом взаимодействия между π -электронами ароматического кольца и положительно заряженной поверхностью ртути. Точка нулевого заряда (т. н. з.) ртути сдвигается при введении в раствор β -нафтола в отрицательную сторону с ростом концентрации п. а. в. до $2,44 \cdot 10^{-4}$ М. Дальнейшее увеличение концентрации приводит к незначительному смещению максимума ЭКК в положительную сторону. По результатам измерения пограничного натяжения ртути нами были рассчитаны зна-

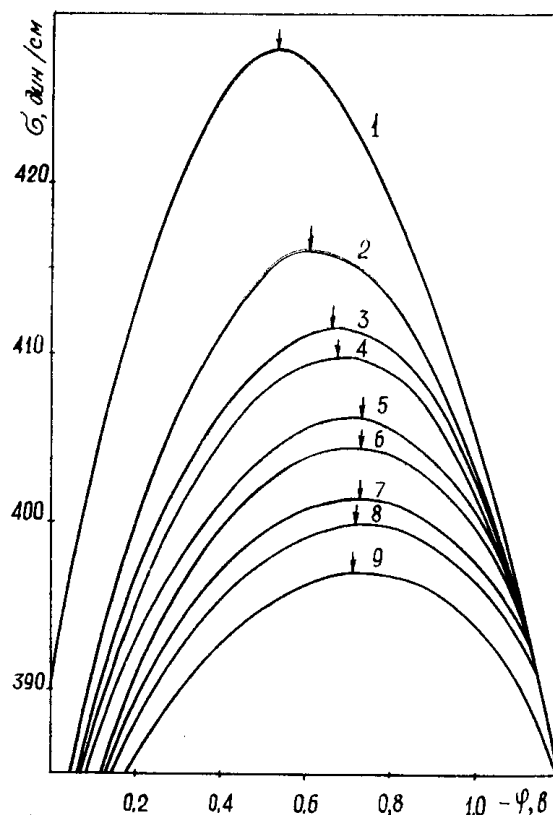


Рис. 1. Электрокапиллярные кривые для ртути на фоне 0,1N серной кислоты в присутствии β -нафтола 1) 0,0; 2) $1,22 \cdot 10^{-5}$ М; 3) $6,1 \cdot 10^{-4}$ М; 4) $9,76 \cdot 10^{-3}$ М; 5) $2,44 \cdot 10^{-4}$ М; 6) $3,66 \cdot 10^{-4}$ М; 7) $6,1 \cdot 10^{-4}$ М; 9) $1,22 \cdot 10^{-3}$ М; 8) $8,54 \cdot 10^{-4}$ М. Стрелками указаны максимумы ЭКК.

чения адсорбции β -нафтола при различных концентрациях и потенциалах (рис. 2). Расчет производился по приближенной формуле Гиббса. Из рис. 2 видно, что с ростом концентрации β -нафтола потенциал максимальной адсорбции (ϕ_m) смещается в отрицательную сторону. Причем для всех концентраций ϕ_m совпадает с областью потенциалов электрокапиллярного максимума, что может быть связано с изменением ориентации молекул β -нафтола при уменьшении положительного заряда электрода от плоской к наклонной [8].

Кривые дифференциальной емкости представлены на рис. 3, а. При потенциалах, близких к т. н. з., на C, ϕ -кривых наблюдается минимум, который увеличивается с ростом концентрации β -нафтола. В анодной области C, ϕ -кривые не сливаются с кривой фона и при небольших концентрациях β -нафтола имеют площадки. Такой ход кривых дифференциальной емкости соответствует адсорбции молекул в двух положениях: плоском и наклонном [8].

При достаточно больших концентрациях п. а. в. катодные пики десорбции хорошо выражены, их потенциалы и высоты закономерно меняются с ростом концентрации β -нафтола. Линейная зависимость высоты пика (C_{max}) от логарифма концентрации (рис. 3, б) указывает на то, что полученные C, ϕ -кривые не слишком отличаются от равновесных [9]. В области высоких отрицательных зарядов достоверные результаты получить не удалось из-за выделения водорода.

Наиболее четко две области адсорбции β -нафтола видны из кривых дифференциальной емкости, исправленных на кривую фона (рис. 4).

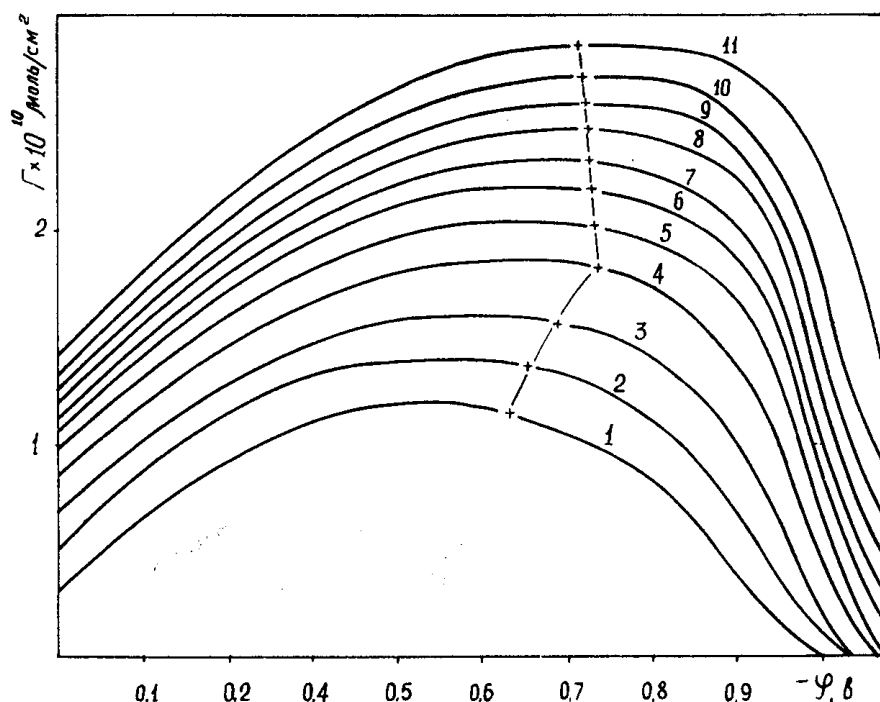


Рис. 2. Зависимость адсорбции β -нафтола на ртути от потенциала электрода. Крестиками указаны т. н. з. Концентрации β -нафтола, моль/л: 1) $2,44 \cdot 10^{-5}$; 2) $6,1 \cdot 10^{-5}$; 3) $1,22 \cdot 10^{-4}$; 4) $2,44 \cdot 10^{-4}$; 5) $3,66 \cdot 10^{-4}$; 6) $6,1 \cdot 10^{-4}$; 7) $7,32 \cdot 10^{-4}$; 8) $8,54 \cdot 10^{-4}$; 9) $9,76 \cdot 10^{-4}$; 10) $1,22 \cdot 10^{-3}$.

По зависимости $(C - C_0)$ от ϕ , где C_0 — емкость в растворе фона, нами найдены значения потенциалов максимальной адсорбции ϕ_{m1} (индекс $i=1$, здесь и в дальнейшем соответствует наклонной ориентации, $i=2$ — плоской). Экстраполяцией значений емкости в минимуме $(C - C_0)$, ϕ -кривых к бесконечно большой концентрации адсорбата в координатах $\frac{1}{C - C_0}$, $\frac{1}{C}$ найдены значения предельной емкости $C_2 = 7,2 \text{ мкф/см}^2$ и $C_2 = 14,3 \text{ мкф/см}^2$. Рассматривая каждую область адсорбции с точки зрения модели двух параллельных конденсаторов, [9] по формуле

$$\Theta = \frac{C_0 - C}{C_0 - C_1}$$

были определены степени заполнения Θ при потенциалах максимальной адсорбции ϕ_{m1} . Следует отметить, что для концентраций, больше $4,9 \cdot 10^{-5} \text{ М}$ значения Θ при ϕ_{m2} больше соответствующих значений при ϕ_{m1} , хотя на Γ , ϕ -кривых наблюдается уменьшение адсорбции. Причиной этого может быть переориентация молекул адсорбата при увеличении положительной поляризации к более плоскому расположению на поверхности ртути. Различие в адсорбционном поведении молекул β -нафтола сказывается на величине площади, занимаемой одной молекулой. По значениям адсорбции Γ_1 и степени заполнения Θ_1 при потенциале ϕ_{m1} нами определены площадь на одну молекулу S_1 и значение предельной адсорбции Γ_{m1} . Для всех случаев наблюдается уменьшение S_1 с ростом концентрации β -нафтола. Минимальное значение $S_1 = 50 \text{ \AA}^2$, максимальное $S_2 = 105 \text{ \AA}^2$, отвечающие им значения Γ_{m1} и Γ_{m2} равны соответственно $3,2 \cdot 10^{-10} \text{ моль/см}^2$ и $1,58 \cdot 10^{-10} \text{ моль/см}^2$. Интересно отметить, что для нафталина $\Gamma_{m1} > 2,37 \cdot 10^{-10} \text{ моль/см}^2$; $\Gamma_{m2} = 1,5 \cdot 10^{-10} \text{ моль/см}^2$ [10]. Очевидно, при всех

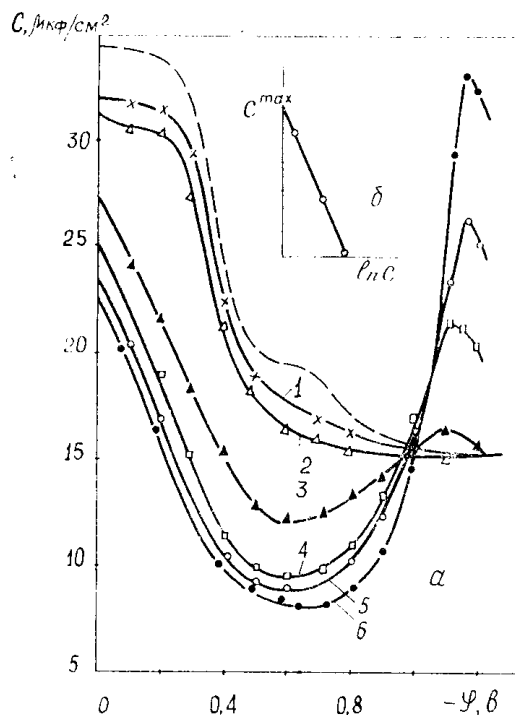


Рис. 3. а) Кривые дифференциальной емкости ртутного электрода в 0,1N серной кислоте (пунктир) и с добавками β-нафтола: 1) $8,25 \cdot 10^{-6}M$; 2) $1,6 \cdot 10^{-5}M$; 3) $6,6 \cdot 10^{-5}M$; 4) $5,3 \cdot 10^{-4}M$; 5) $1 \cdot 10^{-3}M$; 6) $2,1 \cdot 10^{-3}M$. б) Зависимость высоты катодного пика десорбции от логарифма концентрации.

потенциалах с ростом концентрации происходит изменение ориентации молекул от плоской к вертикальной.

Нами было определено, что адсорбция β-нафтола на ртути подчиняется изотерме Фрумкина

$$B_{mi}C = \frac{\Theta}{1-\Theta} \exp(2a\Theta)$$

поскольку график зависимости $(d \ln C / d \Theta)_{\Theta_{mi}}$ проходит через минимум при $\Theta = 0,5$. Из сравнения экспериментальных и рассчитанных данных изотерм определены значения аттракционных постоянных a при $\Theta_{mi} a_1 = 0,22$, $a_2 = 1,2$.

Значения аттракционной постоянной a в области потенциалов катодных пиков определялось по наклону зависимости $C^{max} - \lg C$. Изменение a с потенциалом имеет приблизительно параболический характер, что связано, очевидно, с изменением площади, занимаемой одной адсорбированной молекулой.

В кислой среде ($pH = 1 \div 5$) нафтолы адсорбируются в виде нейтральных молекул. По-видимому, даже при наклонном расположении молекул проявляется влияние π-электронов ароматических колец. Увеличение концентрации β-нафтола приводит к изменению ориентации адсорбированных молекул и к ослаблению π-электронного взаимодействия, что может быть причиной сдвига адсорбционного скачка потенциалов в положительную сторону. Однако одновременно происходит увеличение нормальной составляющей дипольного момента молекулы, в результате чего адсорбционный скачок остается отрицательным.

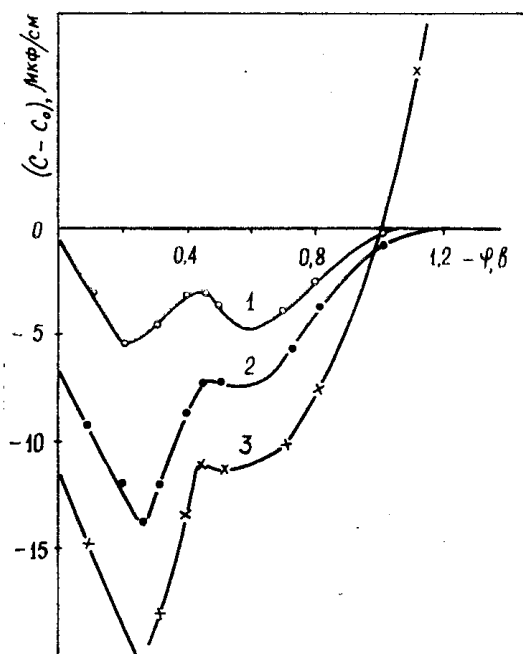


Рис. 4. Кривые дифференциальной емкости ртутного электрода, исправленные на кривую фона, при содержании в растворе β -нафтола 1) $3,3 \cdot 10^{-5} \text{M}$; 2) $6,6 \cdot 10^{-5} \text{M}$; 3) $2,1 \cdot 10^{-3} \text{M}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Хромушин, И. Чепец и др. Материалы республиканской конференции. Днепропетровск, 1970, стр. 125.
2. М. А. Лошкарев, Г. Ф. Дьяченко, В. Г. Задонцев. Там же, стр. 14.
3. В. Е. Blomgren, I. O'M. Voskris, I. Phys. Chem. 63, № 9, 1475, 1959.
4. Е. А. Будницкая, Д. И. Лейкис, Э. С. Севастьянова, А. И. Шурпан. «Электрохимия», 2, 501, 1966.
5. Б. Б. Дамаскин. Ж. физ. химии, 32, 2199, 1958.
6. М. А. Герович, Г. Ф. Рыбальченко. Ж. физ. химии, 32, 1091, 1958.
7. М. А. Герович. ДАН СССР, 96, 543, 1954; 105, 1278, 1955.
8. В. Д. Безуглый, Л. А. Коршиков. Электрохимия, 4, 454, 1969.
9. Б. В. Дамаскин, О. А. Петрий, В. В. Батраков. Адсорбция органических соединений на электродах. М., «Наука», 1968.
10. В. Д. Безуглый, Л. А. Коршиков. «Электрохимия», 4, 318, 1968.
11. В. И. Воропинов, И. П. Мордовченко, М. А. Лошкарев. Материалы республиканской конференции. Днепропетровск, 1970, стр. 28.