ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXXI, № 10, 1978

УДК 541.138

ОБ ИЗМЕРЕНИИ ЕМКОСТИ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ 1,4-ДИОКСАНА И ТЕТРАГИДРОФУРАНА

Р. А. АРАКЕЛЯН, А. П. КЕЛЕЯН и Р. К. ПОГОСЯН

Армянский педагогический институт им. Х. Абовяна, Ереван

Поступило 11 I 1978

Методом дифференциальной емкости изучена адсорбция из водных растворов 1,4-диоксана и тетрагидрофурана на ртутном электроде.
Рис. 4, библ. ссылок 8.

Изучение адсорбции органических растворителей из водных растворов представляет интерес как с точки зрения изучения закономерностей адсорбции органических веществ на электроде, так и для изучения двойного электрического слоя в неводных растворителях и бинарных смесях.

Несмотря на экспериментальные трудности в настоящее время в электрохимии значительно увеличивается интерес к неводным растворителям. Смеси растворителей имеют ряд преимуществ, как например, заданная электрическая постоянная, вязкость, низкая токсичность и т. д. В данной работе рассматривается адсорбция 1,4-диоксана и тетрагидрофурана (ТГФ) из водных растворов на стационарном ртутном электроде.

Измерение дифференциальной емкости осуществлялось с помощью переменного тока на частоте 400 *гц*. Чтобы убедиться в отсутствии частотной зависимости, проводились контрольные измерения на разных частотах (200—1000 *гц*). В качестве рабочего электрода служила ртутная капля (поверхностью 0,04 *см*^{2}), подвешенная к торцу позолоченной платиновой проволоки; в отличие от капающего электрода затекание раствора при такой конструкции электрода исключено.

Диоксан и ТГФ, используемые в работе, очищались по [1]. Хлористый калий дважды перекристаллизовывался из бидистиллята с последующим прокаливанием. Ячейка, используемая для измерений, мало отличается от ячейки, описанной в [2]. Рабочие растворы насыщались водородом 2-часовым барботированием.

В качестве электрода сравнения применялся водный нормальный каломельный электрод.

Адсорбция диоксана на поверхности ртутного электрода исследована более подробно [3,4], чем адсорбция ТГФ. На рис. 1 изображены кривые дифференциальной емкости, снятые в водных растворах диоксана

различных концентраций. Из рисунка следует, что пик кривой емкости в анодной области с увеличением концентрации диоксана сдвигается в сторону более отрицательных потенциалов. При отрицательных потенциалах наблюдаются довольно пологие адсорбционно-десорбционные пики, что связано с десорбцией диоксана с поверхности электрода.

Кривые дифференциальной емкости ртутного электрода в системе вода+ТГФ (рис. 2) напоминают кривые, полученные в водных растворах алифатических спиртов и кислот.

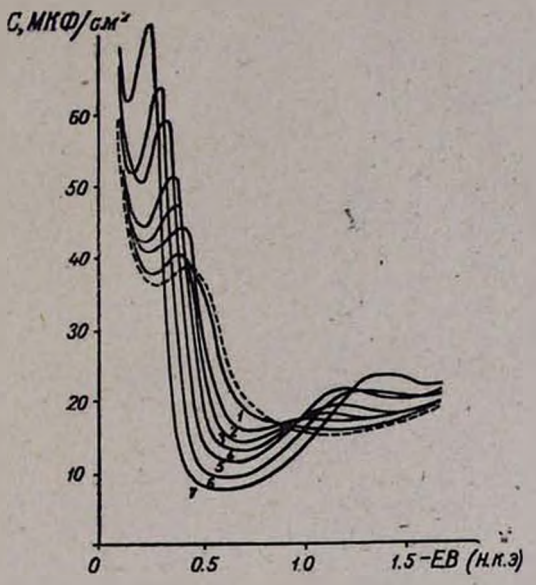

Рис. 1. Кривые дифференциальной емкости ртути в растворах диоксана с водой: 1 — 0,0227; 2 — 0,08; 3 — 0,25; 4 — 0,026; 5 — 0,335; 6 — 0,55; 7 — 1,13 М. Пунктир—фон 0,1 *н* KCl.

С увеличением концентрации ТГФ значительно (ср. с рис. 1) расширяется область потенциалов адсорбции на поверхности ртутного электрода. Четко выражаются не только максимумы и их перемещение в сторону положительных и отрицательных потенциалов, но и нет смещения потенциала минимума максимальной адсорбции.

Смещение потенциала максимальной адсорбции диоксана в сторону положительных потенциалов (рис. 1) было замечено в присутствии других фонов (KF, NaF, Na_2SO_4) и при других частотах [4, 5]. Было показано [6], что неполярные молекулы органических веществ, как например, бензол, нафталин, смещают точку нулевого заряда в сторону отрицательных потенциалов. Противоположный эффект у водных растворов диоксана можно объяснить конформацией его молекул. В водных растворах диоксан в основном находится в виде кресловидной конформации, а наличие небольшого дипольного момента связывается обычно с незначительным содержанием полярной конформации ванны [7].

В двойном слое, где напряженность электрического поля может превышать 1000000 *в/см*, можно ожидать перехода кресловидной конформации молекул диоксана в полярную конформацию, которая вносит свое влияние на характер адсорбции молекул диоксана. Понятно, что этот вывод требует дальнейших экспериментальных и расчетных доказательств.

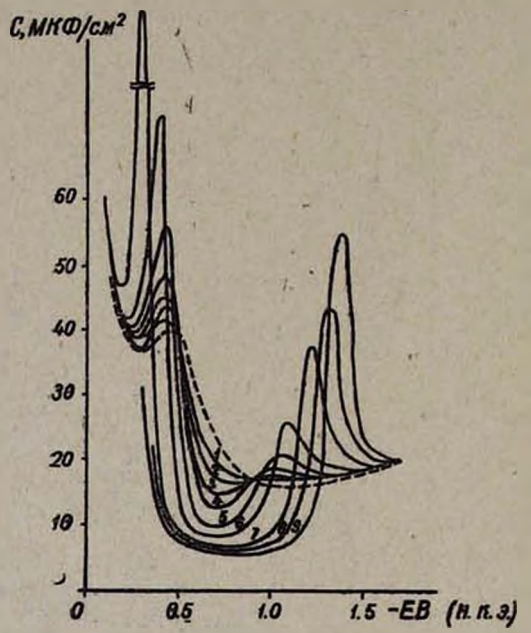

Рис. 2. Кривые дифференциальной емкости ртути в растворах ТГФ с водой: 1 — 0,02; 2 — 0,03; 3 — 0,04; 4 — 0,05: 5 — 0,07; 6 — 0,1; 7 — 0,2; 8 — 0,3; 9 — 0,43 М. Пунктир—фон 0,1 *н* KCl.

Одним из основных вопросов изучения закономерностей адсорбции органических веществ на электродах является выбор адсорбционной изотермы. Существует ряд изотерм адсорбции, но надо выбрать ту, которая наиболее точно передает экспериментальные данные. На основании полученных экспериментальных данных нами построена зависимость степени заполнения поверхности ртути диоксаном и ТГФ от его объемной концентрации—изотермы адсорбции.

Существует ряд методов расчета изотерм адсорбции по емкостным данным [6]. Нами были проведены расчеты изотерм в предположении, что адсорбция исследуемых веществ описывается уравнением Фрумкина

$$Bc = \frac{\theta}{1-\theta}\exp(-2a\theta) \qquad (1)$$

где θ — степень заполнения поверхности органическим веществом $\left(\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty}\right.$, Γ — поверхностный избыток органического вещества, Γ_∞ — предельное значение $\Gamma\left.\right)$, B — константа адсорбционного равновесия,

a — константа, учитывающая взаимодействие между адсорбированными молекулами, c — объемная концентрация.

Обычно по теории Фрумкина-Дамаскина выражают степень заполнения по относительной концентрации ($c/c_{\theta=0.5}$). В этом случае вместо уравнения (1) получается

$$c/c_{\theta=0.5} = \frac{\theta}{1-\theta} \exp\left[a(1-2\theta)\right] \qquad (2)$$

Изотермы зависимости θ от относительной концентрации приведены на рис. 3. Как видим, изотерма адсорбции ТГФ имеет S-образную форму, характерную для притягательного взаимодействия между адсорбированными молекулами органического вещества. При выборе адсорбированных изотерм можно использовать более общий критерий [6].

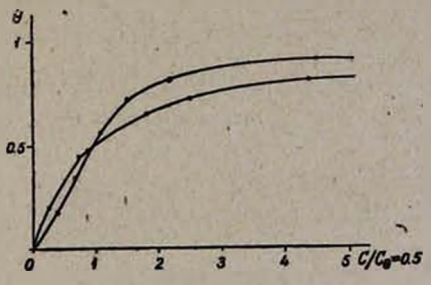

Рис. 3. Зависимость степени заполнения от приведенной концентрации. Сплошная линия—изотерма адсорбции диоксана, рассчитанная по изотерме Фрумкина, черные точки—опытные данные. Пунктирная линия — изотерма адсорбции тетрагидрофурана, светлые точки—опытные данные.

Из уравнения (1) после некоторых преобразований при постоянном потенциале (E) электрода получается

$$\left(\frac{\partial \ln c}{\partial \theta}\right)_E = \frac{\partial \ln f\theta}{\partial \theta} = \frac{\partial \ln F(\theta)}{\partial \theta} - 2a \qquad (3)$$

где $F(\theta)$ — некоторая функция от θ, не зависящая от a.

Зависимость $\left(\frac{\partial \ln c}{\partial \theta}\right)_E$ от θ может служить критерием при выборе адсорбционной изотермы [6].

На рис. 4 приведена зависимость $\left(\frac{\partial \ln c}{\partial \theta}\right)_E$ от θ при потенциале максимальной адсорбции. Как видно из рисунка, существенное отклонение от уравнения изотермы Фрумкина происходит с системой вода—диоксан, в случае же ТГФ в исследуемых концентрациях адсорбция на электроде хорошо передается уравнением Фрумкина.

Несмотря на то, что зависимость $\left(\frac{\partial \ln c}{\partial \theta}\right)_E$ от θ для диоксана имеет форму параболы и положение минимума равно $\theta=0{,}4$, ширина парабо-

лы составляет не более 0,35. Это показывает, что использовать уравнение Фрумкина для формального описания адсорбции диоксана из водных растворов надо с некоторой осторожностью. Проведены также расчеты при концентрациях диоксана, превышающих 1 М. Оказалось, что и при этих концентрациях экспериментальные и расчетные данные сильно отличаются.

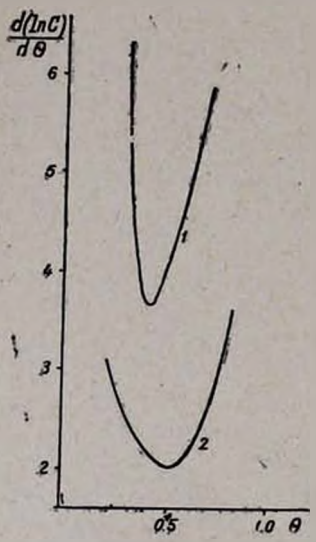

Рис. 4. Зависимость величины $\left(\frac{\partial \ln c}{\partial \theta}\right)_E$ от степени заполнения, полученная из опытных изотерм диоксана (1) и ТГФ (2).

Эти расхождения можно объяснить не только неудачным выбором изотерм (по-видимому, нужно было взять изотерму Фрумкина в более обобщенном виде [7] с учетом вытеснения n молекул воды одной молекулой органического вещества), но и особенностями адсорбции диоксана, о чем было отмечено выше.

ԿՐԿՆԱԿԻ ԷԼԵԿՏՐԱԿԱՆ ՇԵՐՏԻ ՈՒՆԱԿՈՒԹՅԱՆ ՉԱՓՈՒՄԸ 1,4–ԴԻՕՔՍԱՆԻ ԵՎ ՏԵՏՐԱՀԻԴՐՈՖՈՒՐԱՆԻ ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ

Ռ. Ա. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ, Ա. Գ. ՔԵԼԵՅԱՆ և Ռ. Կ. ՊՈՂՈՍՅԱՆ

Դիֆերենցիալ կորերի եղանակով ուսումնասիրված է 1,4-դիօքսանի և տետրահիդրոֆուրանի ադսորբցիան սնդիկի էլեկտրոդի վրա, 0,1 Ն KCl-ի ջրային լուծույթում։

Ստացված արդյունքները ցույց են տալիս, որ եթե տետրահիդրոֆուրանի ադսորբցիան ենթարկվում է Ֆրումկին-Դամասկինի տեսությանը, ապա դիօքսանի համար տեսական և գործնական տվյալները տարբերվում են հատկապես դիօքսանի փարձր կոնցենտրացիաների դեպքում։

DOUBLE ELECTRICAL LAYER CAPACITY MEASURMENTS IN AQUEOUS 1,4-DIOXANE AND TETRAHYDROFURAN SOLUTIONS

R. A. ARAKELIAN, A. P. KELEYAN and R. K. POGHOSSIAN

The adsorption of 1,4-dioxane and tetrahydrofuran on a mercury electrode in a 0.1 N solution of potassium chloride has been studied by the method of differential capacity curves.

The data obtained indicate that, if the adsorption of tetrahydrofuran obeys the Frumkin-Damaskin theory, then the theoretical and practical data for dioxane differ, especially in the case of high dioxane concentrations.

ЛИТЕРАТУРА

1. *А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс,* Органические растворители, ИЛ, М., 1958.
2. *Г. А. Тедорадзе, Ю. А. Юзбеков, Ю. М. Соколов, Р. А. Аракелян,* Электрохимия, 10, 905 (1974).
3. *Watanabe, F. Tsuji, S. Ueda,* Kolloid-Z., 191, 147 (1963).
4. *S. Görlich,* Zesz Nauk Uniw. Iagiellon., Pr. Chem., 11, 163 (1966).
5. *Ю. А. Юзбеков, Г. А. Тедорадзе, Р. А. Аракелян,* Электрохимия, 9, 1411 (1973).
6. *Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий, В. В. Батраков,* Адсорбция органических соединений на электродах, Изд. «Наука», М., 1968.
7. *В. Н. Минкин, О. А. Осипов, Ю. А. Жданов,* Дипольные моменты в органической химии, Изд. «Химия», Л., 1968.
8. *Б. Б. Дамаскин,* ДАН, 156, 128 (1964).