

А. Р. Алумаа

**ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ СОЕДИНЕНИЙ
БЕНЗОЛЬНОГО РЯДА НА ВИСМУТОВОМ
ЭЛЕКТРОДЕ**

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

На правах рукописи

А. Р. Алумаа

**ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ СОЕДИНЕНИЙ
БЕНЗОЛЬНОГО РЯДА НА ВИСМУТОВОМ
ЭЛЕКТРОДЕ**

(Диссертация написана на русском языке)

02. 074 - электрохимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

ТАРТУ 1972

Работа выполнена на кафедре неорганической химии
Тартуского государственного университета.

Научный руководитель:

- кандидат химических наук, доцент У.В.ПАЛЫМ

Официальные оппоненты:

- доктор химических наук, профессор Б.Б.ДАМАСКИН

- кандидат химических наук, старший научный
сотрудник Р.В.МАРВЕТ

Ведущее предприятие - Ордена Трудового Красного
Знамени Институт Органического Синтеза АН Латвийской ССР

Автореферат разослан "22" сентября 1972 г.

Защита диссертации состоится "25" октября 1972 г. 17ч.
на заседании Ученого Совета факультета физики и химии
Тартуского государственного университета.

Замечания и отзывы просим направлять в двух экземпля-
рах по адресу: Эстонская ССР, 202400 г. Тарту, ул. Кли-
кооли 18, Тартуский государственный университет

Ученый секретарь ТГУ

И. Маароос
/И.Маароос/

TARTU ÜLIKOO LI
RAAMATUKOGU

В В Е Д Е Н И Е

Адсорбция органических соединений на электродах сопровождается существенным изменением строения двойного электрического слоя, оказывающего значительное влияние на механизм и кинетику протекающих процессов.

Теория влияния электрического поля на адсорбцию нейтральных органических молекул, основанная А.Н.Фрумкиным и развитая Б.Б.Дамаскиным, нашла хорошее экспериментальное подтверждение на жидком ртутном электроде. Изучение закономерностей адсорбции на твердых электродах, широко применяемых в практике, связано с серьезными экспериментальными трудностями, преодоление которых имеет существенное значение с точки зрения выяснения зависимости адсорбции и строения межфазной границы металл/электролит от природы металла. Лишь в последние годы в работах Д.И.Лейкис, И.А.Багоцкой, Э.С.Севастьянова, К.В.Рыбалка, Н.Б.Григорьева, В.В.Батракова и др. в этом направлении достигнут на некоторых твердых металлах с высоким перенапряжением водорода (свинец, галлий, висмут, кадмий, серебро, сурьма, цинк) значительный успех.

К настоящему времени на висмуте подробно изучена лишь адсорбция алифатических спиртов. Данная работа посвящена исследованию адсорбции ароматических соединений бензольного ряда на висмутовом электроде для более глубокого изучения влияния природы материала электрода и структуры адсорбирующегося вещества на его адсорбционное поведение. Как известно, при адсорбции ароматических соединений на электродах существенную роль играет взаимодействие π -электронов бензольного кольца с положительными зарядами поверхности, которое, в принципе, должно зависеть от природы электродного материала.

Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы.

В главе I изложен обзор литературы по теории двойного электрического слоя при адсорбции органических молекул и по экспериментальным данным адсорбции ароматических соединений на электродах.

Глава II посвящена методике проведения эксперимента.

Результаты проведенных в данной работе исследований по адсорбции ароматических соединений на висмуте изложены в главе III.

I. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА.

Адсорбция соединений бензольного ряда на висмуте исследовалась методом измерения дифференциальной емкости. Измерения проводились при помощи моста переменного тока типа Р-568 при частоте 200 гц. Твердые каплевидные электроды изготовлялись из висмута марки "ос.ч. - II-4" в специальной установке в атмосфере чистого сухого водорода путем выдавливания расплавленного висмута из стеклянной капиллярной трубки. Дисперсия емкости приготовленных по этой методике электродов в 0,1 N водном растворе KF при изменении частоты переменного тока от 200 до 3000 гц не превышала 2%.

Дифференциальная емкость C исследуемого электрода измерялась в зависимости от потенциала φ в растворах бензола, толуола, фенола, циклогексанола, о-, м- и п-крезолов, анилина, о-, м- и п-толуидинов, бензойной и пентафторбензойной кислот, бензилового спирта, пиридина, пирокатехина, резорцина, гидрохинона, о-, м- и п-фенилендиаминов. В качестве электролита фона были выбраны наименее поверхностно-активные соединения - KF и K_2SO_4 (0,1 N и 1,0 N растворы) для измерений катодных ветвей, а H_2SO_4 (0,1 N и 1,0 N растворы) для измерений анодных ветвей C, φ -кривых.

Сдвиг потенциала нулевого заряда, обусловленный адсорбцией органического вещества на висмуте, определялся по смещению минимума на C, φ -кривых в разбавленных растворах элект-

тролита.

Определение поверхностного натяжения растворов проводилось сталагмометрически.

Все примененные при измерениях соединения подвергались дополнительной очистке либо многократной перегонкой, либо многократной перекристаллизацией. Бидистиллированная вода для приготовления растворов очищалась активированным углем. Измерения проводились при температуре $20 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Измеренные значения емкости воспроизводились в разных опытах в пределах 3%.

Полученные на висмуте C, φ -кривые были подвергнуты теоретической обработке по методам расчета, развитым Б.Б.Дамаскиным и основывающимся на модели двойного слоя как двух параллельно соединенных конденсаторов.

2. АДСОРБЦИЯ НЕПОЛЯРНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Результаты измерения дифференциальной емкости в растворах бензола и толуола показывают, что ароматические углеводороды десорбируются полностью с поверхности висмута как при высоких отрицательных, так и при высоких положительных зарядах. На C, φ -кривых висмута в растворах бензола (толуола) процесс десорбции выражается в образовании истинных адсорбционно-десорбционных максимумов, высота и потенциал $\varphi_{\text{макс}}$ которых закономерно меняются с изменением концентрации C органического соединения в растворе.

Результаты расчета показали, что между адсорбированными на висмуте молекулами ароматических углеводородов наблюдается сильное притягательное взаимодействие. Изотермы адсорбции бензола и толуола при потенциале максимальной адсорбции φ_M , где степень заполнения поверхности органическим веществом Θ непосредственно была рассчитана из емкостных данных по выражению

$$\Theta = (C_0 - C)/(C_0 - C'), \quad (I)$$

имеют четко выраженную s -образную форму, характерную для адсорбции при наличии значительного притягательного взаимодействия между адсорбированными частицами. В формуле (1) C_0 и C' — дифференциальная емкость двойного слоя соответственно при $\theta = 0$ и $\theta = 1$. Анализ показал, что полученные изомеры адсорбции описываются уравнением изотермы Фрумкина

$$V \cdot c = \frac{\theta}{1 - \theta} \exp(-2a\theta) \quad , \quad (2)$$

где V — константа адсорбционного равновесия, со значениями аттракционной постоянной a соответственно 1,6 для бензола и 1,4 для толуола. Те же значения были получены и при расчете аттракционной постоянной из ширины катодных и анодных адсорбционно-десорбционных максимумов. Этот результат говорит о том, что в пределах точности измерений a от φ не зависит. Сильное аттракционное взаимодействие, а также очень низкие значения C' (2,8 для бензола), полученные экстраполяцией емкости в минимуме C, φ -кривой к $1/c = 0$, свидетельствуют о вертикальной ориентации адсорбированных на висмуте молекул бензола и толуола.

Этот вывод подтверждается высокими значениями максимальной адсорбции Γ_M , определенными по уравнению состояния поверхностного слоя

$$\Delta b = - RT \Gamma_M [\ln(1 - \theta) + a\theta^2] \quad , \quad (3)$$

где Δb — понижение пограничного натяжения границы раздела висмут/раствор при адсорбции органического вещества, R — универсальная газовая постоянная и T — абсолютная температура. Значения Δb были найдены из электрокапиллярных кривых, рассчитанных путем двукратного интегрирования C, φ -кривых с учетом поправки на их неравновесность. Полученные значения Γ_M бензола и толуола равнялись соответственно $6,5 \cdot 10^{-10}$ и $6 \cdot 10^{-10}$ моль/см², которые несколько выше значений этой величины на ртути. На основе этого сделано предположение о более вертикальной ориентации молекул бензола и толуола в адсорбционном слое на висмуте, чем на ртути. В пользу более вертикальной ориентации адсорбированных молекул говорит и

меньшая по сравнению со ртутью поверхностная активность этих соединений на висмуте. При этом, как следует из сравнения $\Delta\phi$ для различных границ, поверхностная активность бензола на висмуте практически не отличается от его активности на свободной поверхности раствора, в то время как поверхностная активность толуола на висмуте превосходит его активность на границе раздела воздух/раствор. Меньшая по сравнению со ртутью активность бензола и толуола на висмуте является, по-видимому, результатом более сильной адсорбции воды на висмуте, чем на ртути, а также более слабого π -электронного взаимодействия адсорбированных молекул бензола и толуола с висмутом как с металлом с некоторыми полупроводниковыми свойствами.

С адсорбцией бензола и толуола точка нулевого заряда (т.н.з.) висмута смещается в положительную сторону, что объясняется вытеснением из двойного слоя полярных молекул воды (отрицательный адсорбционный скачок потенциала) и замещением их неполярными молекулами углеводорода.

3. АДСОРБЦИЯ ОДНОАТОМНЫХ ФЕНОЛОВ

Для выяснения роли сопряженных π -электронов в цикле молекул при адсорбции полярных ароматических соединений было предпринято сравнительное изучение адсорбции фенола и соответствующего гидроароматического соединения — циклогексанола. Как следует уже из сравнения полученных C, φ -кривых упомянутых соединений, наличие в молекуле π -электронов существенно изменяет ее адсорбционное поведение на висмуте. Если на C, φ -кривых в растворах циклогексанола при положительно заряженной поверхности наблюдаются истинные адсорбционно-десорбционные максимумы, то в случае фенола дополнительная емкость выражается в виде невысоких горбов при $\varphi = -0,18$ в (нас.к.э.), аналогичных по форме горбу на C, φ -кривой фона. Десорбция фенола под действием электрического поля затруднена из-за заметного π -электронного взаимодействия между молекулами фенола и положительными зарядами на поверхности висмута. Допол-

нительная емкость на положительно заряженной поверхности висмута обусловлена, видимо, частичной десорбцией молекул адсорбата в процессе их переориентации в более плоское расположение по мере увеличения положительного заряда электрода.

Количественное сопоставление закономерностей адсорбционного поведения фенола и циклогексанола на висмуте, а также сравнение адсорбционных параметров на висмуте, ртути и свинце приведено в таблице I. В таблице a_0 — аттракционная постоянная при т.н.з.; β — наклон зависимости (линейной) a от φ ; φ_N — сдвиг т.н.з. при переходе от $\Theta = 0$ к $\Theta = 1$; $A = RT\Gamma_M$; B_0 — константа адсорбционного равновесия при т.н.з.; $-\Delta \bar{G}_A^0$ — разность стандартной свободной энергии адсорбции органического вещества и воды.

Таблица I

Соединение	Металл	Раствор	a_0	$\beta, \text{ в}^{-1}$	$C', \text{ мкг/см}^2$	$\varphi_N, \text{ в}$	$A, \text{ мкг/см}^2$	$B_0, \text{ л/моль}$	$-\Delta \bar{G}_A^0, \text{ ккал/моль}$
C_6H_5OH	В1	0,1 N KF 0,1 N H_2SO_4	0	-1,4	6,9	-0,14	1,1	130	5,18
	В1	1,0 N KF 1,0 N H_2SO_4	0,35	-1,05	7,8	-0,14	1,1	100	5,01
	Hg	1,0 N Na_2SO_4	-1,0	-2,05	7,9	-0,21	1,02	1640	6,78
	Pb	1,0 N Na_2SO_4	0,3	-1,6	10,0	-0,12	0,78	208	5,4
$C_6H_{11}OH$	В1	0,1 N KF 0,1 N H_2SO_4	1,65	0	3,7	0,40	1,2	23	4,16
	Hg	0,1 N Na_2SO_4	1,52	0,28	4,1	0,30	1,1	49	4,62

Данные показывают, что существенно различаются аттракция между адсорбированными на висмуте молекулами фенола и между адсорбированными на висмуте молекулами циклогексанола. У циклогексанола $a = 1,65$ и не зависит от φ , в то время

как у фенола α сильно зависит от потенциала (в первом приближении линейно). Аттракция между молекулами фенола усиливается по мере смещения потенциала в отрицательную сторону, но во всем изученном интервале потенциалов остается все же более слабой, чем в случае циклогексанола. На положительно заряженной поверхности висмута между молекулами фенола преобладают силы отталкивания.

Причиной ослабления аттракции между адсорбированными на висмуте молекулами при переходе от циклогексанола к фенолу следует считать изменение ориентации адсорбированных молекул в более плоскую при усилении взаимодействия молекул с поверхностью за счет наличия сопряженных π -электронов в молекуле фенола. Если ориентация молекул циклогексанола близка к вертикальной, то молекулы фенола при таких же условиях ориентированы на висмуте преимущественно плоско. В пользу этого допущения говорят также различия в значениях C' и φ_N , у последней величины даже в знаках.

Сравнение значений Δb при адсорбции фенола на различных межфазных границах показывает, что на висмуте фенол менее поверхностно-активен, чем на ртути, но значительно более активен, чем на свободной поверхности раствора. Такое же соотношение адсорбируемости наблюдалось при всех изученных в настоящей работе полярных ароматических соединениях, причем пониженная по сравнению со ртутью поверхностная активность на висмуте связывалась, как и в случае бензола и толуола, с несколько большей адсорбцией воды на твердом висмуте, а также с более слабым взаимодействием π -электронов бензольного кольца с висмутом как с металлом с некоторыми полупроводниковыми свойствами. Как следует из таблицы I, это приводит также в случае фенола к более вертикальной по сравнению со ртутью ориентации адсорбированных молекул на висмуте. Прежде всего это проявляется в увеличении a_0 от $-1,0$ на ртути до $0,35$ на висмуте, а также в значениях φ_N и Γ_M . По табличным данным адсорбционное поведение фенола на висмуте и свинце являются близкими.

Адсорбционные параметры фенола и других ароматических

соединений на висмуте зависят от концентрации индифферентного электролита в растворе. При увеличении концентрации индифферентного электролита наблюдается наряду с увеличением поверхностной активности соединения также увеличение аттракции между адсорбированными молекулами.

Сопоставление экспериментальной и рассчитанной (на основе констант в таблице I) C, φ -кривых показывает, что адсорбция фенола на отрицательно заряженной поверхности висмута описывается моделью двух параллельных конденсаторов с учетом линейной зависимости a от φ . На положительно заряженной поверхности согласие расчета и опыта несколько хуже. Видимо, адсорбция фенола на висмуте относится в меньшей степени, чем на ртути, к системам, которые формально могут быть описаны моделью двух параллельных конденсаторов.

С целью выяснения влияния метильного замещения в цикле молекулы фенола на адсорбционное поведение соединения нами изучалась адсорбция метилоксибензолов (крезолов). Закономерности адсорбции фенола и его метиловых производных (о-, м- и п-крезолы) качественно близки. Количественное сравнение адсорбционных параметров фенола и крезолов показывает, что введение в молекулу фенола CH_3 -заместителя повышает не только поверхностную активность, но изменяет и характер адсорбционного поведения молекул. Если в случае алифатических спиртов удлинение углеводородной цепи молекулы приводит к увеличению аттракционного взаимодействия между адсорбированными молекулами, то при переходе от фенола к крезолам, в зависимости от расположения CH_3 -группы в молекуле, наблюдается, наоборот, уменьшение a_0 с увеличением коэффициента $|\beta|$. Можно считать, что ослабление аттракции при переходе от фенола к крезолам отражает уменьшение вклада вертикального компонента в ориентацию адсорбированных молекул.

Вид C, φ -кривых в растворах фенола, о-, м- и п-крезолов, концентрация которых близка к насыщению, дает основание считать, что эти соединения образуют полимолекулярные слои на висмуте.

Качественно иное влияние на изменение закономерностей

адсорбции соединения имеет введение в молекулу фенола CH_2 -группы между ароматическим ядром и OH -группой (см. табл.2).

Таблица 2

Вещество	a_0	$\beta, \text{В}^{-1}$	$C', \frac{\text{МКФ}}{\text{СМ}^2}$	$\varphi_N, \text{В}$	$C_{\Theta=0,5}, \text{МОЛЬ/Л}$
Бензиловый спирт	0,45	-0,4	5,1	0,035	0,006 ($\varphi = -0,75 \text{ В}$)
Фенол	0	-1,4	6,9	-0,14	0,0145 ($\varphi = -0,67 \text{ В}$)
п-метил-оксибензол	-0,45	-2,1	6,3	-0,17	0,0035 ($\varphi = -0,67 \text{ В}$)
Бензиловый спирт на ртути	-	-	5,82	-	0,0037 ($\varphi = -0,6 \text{ В}$)

Если в случае крезолов наблюдаются меньшие по сравнению с фенолом значения a_0 , то при переходе от фенола к бензиловому спирту a_0 увеличивается (с одновременным уменьшением коэффициента $|\beta|$). В отличие от фенола и крезолов адсорбция бензилового спирта на висмуте приводит к смещению т.н.з. ($\varphi_N = 0,035 \text{ В}$) в положительную сторону. Таким образом, различия в адсорбционном поведении бензилового спирта и фенола более значительны, чем между фенолом и крезолами. Расхождения в адсорбционном поведении бензилового спирта и одноатомных фенолов следует считать результатом резкого затухания эффекта полярного сопряжения при расположении CH_2 -группы между ароматическим ядром и OH -группой. В основном это выражается в уменьшении полярности связи между кислородом и водородом и в уменьшении π -электронной плотности по сравнению с фенолом.

4. АДсорбция бензойной и пентафторбензойной кислот

Адсорбции молекул бензойной кислоты на висмуте характерны, также как и одноатомным фенолам, резкое изменение с

потенциалом аттракционной постоянной ($a_0 = -0,2$ и $\beta = -2,6$ в⁻¹) и отрицательные значения адсорбционного скачка потенциала ($\varphi_N = -0,23$ в). Оба эффекта указывают на значительное π -электронное взаимодействие молекул бензойной кислоты с висмутом.

При адсорбции на висмуте пентафторбензойной кислоты (ПФБК) зависимость a от φ обратная ($\beta = +0,75$ в⁻¹) наблюдаемой у бензойной кислоты. Кроме того, на положительно заряженной поверхности наблюдаются максимумы емкости, являющиеся истинными адсорбционно-десорбционными пиками. Найденные различия в адсорбционном поведении бензойной кислоты и ПФБК связаны с электроотрицательностью атомов фтора, вызывающих π -электронное истощение ароматического ядра. В связи с этим π -электронное взаимодействие молекул бензойной кислоты с положительными зарядами поверхности при ПФБК заменяется электростатическим взаимодействием отрицательно заряженных атомов фтора с поверхностью висмута. Ориентация молекул ПФБК, в отличие от бензойной кислоты, на положительно заряженной поверхности висмута, видимо, вертикальная, а на отрицательно заряженной поверхности плоская.

5. АДсорбция АНИЛИНА И ТОЛУИДИНОВ

Закономерности адсорбции ароматических аминов (анилин, о-, м- и п-толуидины) на висмуте, с одной стороны, и на ртути, с другой, в общем аналогичны. На C, φ -кривых висмута в растворах аминов при положительных зарядах поверхности наблюдаются, также как и на ртути, максимумы, природа которых заключается в частичной десорбции молекул органического соединения при изменении их ориентации.

Смещение т.н.з. на висмуте и ртути под действием адсорбированного вещества является качественно различным, что обусловлено менее сильным π -электронным взаимодействием адсорбированных молекул с висмутом, чем со ртутью. Если при адсорбции о- и п-толуидинов на ртути при малых заполнениях т.н.з. смещается в отрицательную сторону, а при даль-

нейшем росте заполнения — в положительную сторону, то на висмуте значения адсорбционного скачка потенциала у о- и п-толуидинов и анилина при всех заполнениях положительны. Незначительное (~ 5 мВ) смещение т.н.з. в отрицательную сторону наблюдалось только при малых заполнениях висмута м-толуидином. На основе этого, а также и сравнения других адсорбционных параметров (табл. 3) можно предположить, что ориентация молекул анилина и толуидинов на незаряженной и отрицательно заряженной поверхности висмута несколько более вертикальна, чем на ртути.

Таблица 3

АНИЛИН		a_0	$C', \frac{\text{МКФ}}{\text{СМ}^2}$	$\varphi_N, \text{В}$	$A, \frac{\text{МКДЖ}}{\text{СМ}^2}$	$\beta, \text{В}^{-1}$	$V_0, \frac{\text{Л}}{\text{МОЛЬ}}$	$\Delta \bar{G}_A^0, \frac{\text{ККАЛ}}{\text{МОЛЬ}}$
Металл	Электролит							
В1	0,1 N KF	0,65	6,3	0,035	1,24	-0,6	75	4,86
В1	1,0 N KF	0,95	6,6	0,035	1,22	-0,1	90	4,95
Hg	1,0 N KCl	0,95	7,8	0,048	1,06	-0,28	191	5,31
Pb	0,1 N Na ₂ SO ₄	0,5	8,3	0,025	0,91	-0,8	174	5,30

Зависимость аттракционной постоянной адсорбированных на висмуте молекул анилина и толуидинов от потенциала выражена слабее, чем у фенола и крезолов. Однако аналогично одноатомным фенолам наблюдается также уменьшение a_0 с одновременным увеличением $|\beta|$ при переходе от анилина ($a_0 = 0,65$; $\beta = -0,6 \text{ В}^{-1}$) соответственно к его о-, м- и п- (метилowym) производным (у п-толуидина $a_0 = 0,05$; $\beta = -1,2 \text{ В}^{-1}$).

6. АДСОРБЦИЯ ДИОКСИБЕНЗОЛОВ И ФЕНИЛЕНДИАМИНОВ

Форма С, φ -кривых висмута в растворах соединений с двумя функциональными группами (диоксибензолы, фенилендиамины) и рассчитанные из емкостных кривых адсорбционные параметры указывают на преимущественно плоскую ориентацию моле-

кул адсорбата и на слабую аттракцию между ними. При этом на положительно заряженной поверхности C, φ -кривые висмута в растворах диоксибензолов проходят, в отличие от одноатомных фенолов, во всем изученном интервале потенциалов ниже фона, что указывает на отсутствие заметной десорбции адсорбированных молекул диоксибензолов как под действием электрического поля, так и в процессе переориентации молекул в более плоское расположение. Адсорбционный скачок потенциала при адсорбции диоксибензолов на висмуте является отрицательным и равняется при $\Theta = 1$ у всех изомеров $-0,16$ в. Сопоставление значений a , рассчитанных из опытных изотерм при φ_M , а также значений C' для отдельных изомеров диоксибензолов и фенилендиаминов приводит к выводу, что молекулы о-изомеров ориентированы в адсорбционном слое на висмуте несколько более наклонно, чем молекулы м- и п-изомеров. Так, у о-фенилендиамина a равняется $0,25$, в то время как у м- и п-фенилендиаминов a имеет отрицательное значение, соответственно $-0,2$ и $-0,4$.

7. АДСОРБИРУЕМОСТЬ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ВИСМУТЕ, РТУТИ И НА СВОБОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ РАСТВОРА

Для сравнения энергетического состояния адсорбционного слоя рассматриваемого соединения на висмуте, ртути и на свободной поверхности раствора нами были рассчитаны значения выигрыша свободной энергии адсорбции $|\Delta \Delta G_A|$ при переходе от границы раствора с воздухом к границе раствора с висмутом. Предполагая, что на обеих границах раздела (раствор/воздух; раствор/висмут) уравнения состояния адсорбционного слоя одинаковы, можно написать

$$|\Delta \Delta G_A| = RT \ln \frac{c_2}{c_1}, \quad (4)$$

где c_1 и c_2 — концентрации органического вещества, вызывающие одинаковое понижение соответственно пограничного натяжения границы раздела висмут/раствор и поверхностного натя-

жения раствора. Расчет значений $|\Delta\Delta G_A|$ проводился при относительно низком заполнении поверхности адсорбированным веществом ($\Delta\delta = 5$ дин/см). Следует, однако, подчеркнуть, что полученные по уравнению (4) значения $|\Delta\Delta G_A|$ в случае адсорбции ароматических соединений на разных межфазных границах могут, видимо, в некоторой степени отражать наряду с энергией взаимодействия адсорбированных молекул с поверхностью электрода и различия в аттракции на двух границах. Результаты расчета, сопоставленные с соответствующими значениями для ртути, приведены в таблице 4.

Таблица 4

Соединение	$ \Delta\Delta G_A $, ккал/моль	
	В1	Hg
Фенол	1,0	1,8
Циклогексанол	0,3	-
Пирокатехин	1,8	2,7
Резорцин	2,4	2,9
Гидрохинон	2,8 * ^ж	3,7 * ^ж
о-крезол	1,3	-
м-крезол	1,1	-
п-крезол	1,2	-
Бензиловый спирт	1,3	-
Анилин	1,2	2,5
о-фенилендиамин	2,0 * ^ж	-
м-фенилендиамин	2,6 * ^ж	-
о-толуидин	1,5	2,2
п-толуидин	1,3	2,0
Бензойная кислота	1,3	1,74 * ^{жж}
Пиридин	0,6	0,9
Бензол	0	0,5
Толуол	0,4	0,7

*^ж Рассчитано при $\Delta\delta = 4$ дин/см.

*^{жж} Рассчитано при $\Delta\delta = 2,5$ дин/см.

Как следует из таблицы, $|\Delta G_A|$ имеет самые большие значения у соединений с двумя функциональными группами и наименьшие у ароматических углеводородов. Сильно повышенная поверхностная активность диоксибензолов и фенилендиаминов на электродах является результатом плоской ориентации их молекул на межфазной границе раздела, что облегчает как π -электронное взаимодействие, так и взаимодействие полярных групп с поверхностью металла.

Из-за более сильной адсорбции воды на висмуте, чем на ртути и менее сильного π -электронного взаимодействия ароматического соединения с висмутом, как с металлом с некоторыми полупроводниковыми свойствами, $|\Delta G_A|$ для висмута у всех изученных соединений меньше соответствующих значений для ртути.

В И В О Д Н

1. На каплевидном висмутовом электроде с оплавленной поверхностью была измерена зависимость дифференциальной емкости от потенциала в растворах бензола, толуола, циклогексанола, фенола, о-, м- и п-крезолов, бензилового спирта, бензойной и пентафторбензойной кислот, пиридина, анилина, о-, м- и п-толуидинов, о-, м- и п-диоксибензолов, о-, м- и п-фенилендиаминов.

2. С, φ -кривые висмута были подвергнуты теоретической обработке по методам расчета, основывающимся на модели двойного слоя, как двух параллельных конденсаторов и на изотерме Фрумкина. Рассчитаны значения снижения пограничного натяжения границы раздела висмут/раствор, обусловленного адсорбцией органических соединений.

3. Установлено, что толуол, фенол, о-, м- и п-крезолы, бензиловый спирт, бензойная кислота, анилин, о-, м- и п-толуидины, о-, м- и п-диоксибензолы, о-, м- и п-фенилендиамины на висмуте менее поверхностно-активны, чем на ртути, но значительно более активны, чем на свободной поверхности раствора. Бензол не имеет на висмуте повышенной поверхностной активности по сравнению с границей раздела

воздух/раствор.

4. Высказано предположение, что меньшая по сравнению со ртутью поверхностная активность ароматических соединений на висмуте является результатом более сильной адсорбции воды на висмуте и более слабого π -электронного взаимодействия ароматических соединений с положительными зарядами на поверхности висмута.

5. Показано, что неполярные ароматические соединения (бензол и толуол) десорбируются как с отрицательно заряженной, так и с положительно заряженной поверхности висмута. Выяснено, что аттракция между молекулами неполярных ароматических соединений в адсорбционном слое сильная, а их ориентация по отношению к поверхности электрода близка к вертикальной.

6. Установлено, что при адсорбции бензола и толуола на висмуте точка нулевого заряда смещается в сторону более положительных потенциалов. При предельном заполнении поверхности бензолом этот сдвиг составляет 0,08 в. Высказано предположение, что абсолютное значение адсорбционного скачка потенциала ориентированных молекул воды в двойном слое на висмуте близко к этому значению.

7. Сравнение адсорбционных параметров фенола и циклогексанола показывает, что наличие в цикле π -электронов резко меняет адсорбционные свойства соединения.

8. Сопоставлением опытной и рассчитанной C, φ -кривых в растворе фенола показано, что модель двух параллельных конденсаторов с учетом линейной зависимости аттракционной постоянной от потенциала может быть применена к описанию адсорбционного поведения фенола на отрицательно заряженной поверхности висмута.

9. Выяснено, что ориентация адсорбированных на висмуте молекул фенола, анилина, о-, м- и п-толуидинов несколько более вертикальна, чем на ртути.

10. Высказано предположение, что на висмуте образуются

полимолекулярные слои фенола, о-, м- и п-крезолов.

II. Установлено, что введение в молекулу фенола или анилина NH_2 -группы приводит к уменьшению аттракции между молекулами в адсорбционном слое при потенциале нулевого заряда. Высказано предположение, что это является результатом изменения ориентации адсорбированных молекул в более плоскую.

12. Проведено сравнение закономерностей адсорбции фенола и бензилового спирта. Установлено, что изменение адсорбционных свойств при переходе от фенола к бензиловому спирту сильно отличается от изменений в случае перехода от фенола к его метиловому производному (к крезолу).

13. Установлено, что повышение концентрации индифферентного электролита не только способствует выталкиванию малополярных молекул органического вещества из раствора на межфазную границу, вследствие чего повышается поверхностная активность изучаемого соединения, но и усиливает аттракцию между адсорбированными молекулами.

14. Сопоставлением закономерностей адсорбции бензойной и пентафторбензойной кислот выяснено, что в отличие от бензойной кислоты пентафторбензойная кислота десорбируется полностью с положительно заряженной поверхности висмута. Аттракционная постоянная в уравнении изотермы Фрумкина при адсорбции бензойной кислоты резко уменьшается, а у пентафторбензойной кислоты возрастает с уменьшением отрицательного значения потенциала висмута.

15. Установлено, что ориентация адсорбированных на висмуте молекул диоксибензолов и фенилендиаминов в общем является плоской, причем наиболее наклонно расположены молекулы о-изомеров.

В диссертации содержится 149 страниц машинописного текста, 47 рисунков и 6 таблиц. Библиография диссертации — 159 названий.

Результаты работы доложены на ряде заседаний семинара лаборатории электрохимии и кафедры неорганической химии Тартуского государственного университета, на двух симпозиумах "Двойной слой и адсорбция на твердых электродах", Тарту (1970; 1972), на конференции "Влияние органических веществ на катодное выделение и анодную ионизацию металлов", Днепропетровск, 1970.

Материалы диссертации опубликованы в следующих статьях:

1. А.Р.Алумаа, У.В.Пальм, Электрохимия, 6, 580 (1970).
2. А.Р.Алумаа, У.В.Пальм, Двойной слой и адсорбция на твердых электродах II. Материалы симпозиума. Тарту, 1970, стр. 64.
3. А.Р.Алумаа, М.А.Сальве, У.В.Пальм, Влияние органических веществ на катодное выделение и анодную ионизацию металлов. Материалы республиканской конференции. Днепропетровск, 1970, стр. 62.
4. А.Алумаа, У.Пальм, Уч.зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 265, 4I (1970).
5. А.Алумаа, У.Пальм, Уч.зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 289, 4I (1971).
6. М.Сальве, А.Алумаа, У.Пальм, Уч.зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 289, 54 (1971).
7. А.Алумаа, У.Пальм, Уч.зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 289, 62 (1971).
8. А.Р.Алумаа, У.В.Пальм, Электрохимия, 8, 471 (1972).
9. А.Р.Алумаа, У.В.Пальм, Электрохимия, 8, 790 (1972).
10. А.Р.Алумаа, У.В.Пальм, Двойной слой и адсорбция на твердых электродах III. Материалы симпозиума. Тарту, 1972, стр. 30.

А.Р.Алумаа

**ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ СОЕДИНЕНИЙ БЕНЗОЛЬНОГО РЯДА
НА ВИСМУТОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ**

Автореферат

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

**Тартуский государственный университет
ЭССР, г.Тарту, ул.Оликооли,18**

**Ротапринт ТГУ 1972. Подписано к печати 8/IX 1972 г.
Печ. листов 1,25. Тираж 200 экз. Бумага 30x45.1/4.
МВ 07312. Заказ № 868.**

Бесплатно

Бесплатно

TÜ RAAMATUKOGU



1 0300 01004941 1