

СТАБИЛИЗАЦИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО ПОТЕНЦИАЛА
И ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИВНОСТИ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ИОНОВ
В РАСТВОРАХ**Ю. Ф. Рыбкин**

Рассмотрен вопрос об определении термодинамических характеристик индивидуальных ионов, гальвани-потенциалов и потенциалов жидкостного соединения методом стабилизации поверхностного потенциала растворов электролитов. Обсуждены результаты экспериментов по применению поверхностно-активных агентов (алифатические карбоновые кислоты, спирты и амины) в качестве стабилизаторов поверхностного потенциала растворов. Показаны возможности и ограничения метода стабилизации поверхностного потенциала растворов.

Библиография — 85 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1345
II. Основы метода стабилизации поверхностного потенциала	1346
III. Обсуждение экспериментальных результатов, полученных с использованием метода стабилизации поверхностного потенциала	1351

I. ВВЕДЕНИЕ

Проблема определения термодинамических характеристик индивидуальных ионов и их изменений с составом среды до сих пор остается дискуссионной в физической химии растворов электролитов. Заметное влияние на развитие идей в этой области оказали работы Гуттенгейма^{1,2}, сформулировавшего следующий принцип: «Электрическая разность потенциалов между двумя точками в различных средах не может быть измерена и не может быть определена через величины, имеющие реальный физический смысл; она поэтому является понятием, лишенным физического смысла»². С этой точки зрения недоступны экспериментальному определению и лишены физического смысла гальвани-потенциал между электродом и раствором электролита, потенциал жидкостного соединения (диффузионный потенциал), разность потенциалов между газовой фазой (или вакуумом) и конденсированной фазой (поверхностный или χ -потенциал). Перечисленные разности потенциалов

функционально связаны с активностью и другими термодинамическими характеристиками индивидуальных ионов в растворе (см., например, ³). Таким образом, последние также не могут быть измерены и лишены физического смысла. Кроме того, по Гуггенгейму, нет и необходимости в их определении, так как термодинамическое состояние раствора электролита можно описать, используя доступные экспериментальному определению термодинамические характеристики электролита в целом или электронейтральных комбинаций заряженных компонентов раствора.

К настоящему времени большинство исследователей не разделяет радикальной точки зрения Гуггенгейма, хотя тезис о том, что термодинамические характеристики индивидуальных ионов недоступны определению в рамках строгой термодинамики, является, по-видимому, общепризнанным. Недавно появились работы ^{4,5}, в которых показана принципиальная возможность измерения потенциалов отдельных электродов, хотя соответствующие экспериментальные методы на основе этих представлений развить пока не удалось. Наибольший прогресс достигнут в разработке методов оценки термодинамических характеристик индивидуальных ионов, основанных на различного рода вне-термодинамических допущениях. Результаты, полученные этими методами, обсуждаются в ряде монографий ^{3,6,7} и обзоров ⁸⁻¹⁰. Классификацию известных методов, основанных на вне-термодинамических допущениях, можно найти в обзоре Поповича ⁸, который разделяет эти методы на две категории. К первой относятся методы, основанные на оценке потенциалов жидкостного соединения (Бьеррум и Ларссон ¹¹, Оива ¹², Паркер с сотр. ¹³), а ко второй — методы, связанные с использованием корреляции между размерами ионов и молекул и их энергиями сольватации (метод нормального элемента Плесскова ¹⁴, метод ферроцен-феррицинивого электрода Штрелова ¹⁵, экстраполяционные методы Измайлова ^{16,17}, метод стандартного электролита Грюнвальда ¹⁸, метод де Линьи ¹⁹ и др.). Кроме того, Попович выделяет в отдельную категорию методы, основанные на оценке гальвани-потенциалов. Перспективность этих методов для решения обсуждаемой проблемы отмечалась неоднократно ²⁰. Данная статья посвящена вопросу об использовании метода стабилизации χ -потенциала растворов электролитов для оценки активности и эффектов среды для индивидуальных ионов, а также для определения гальвани-потенциалов и потенциалов жидкостного соединения.

II. ОСНОВЫ МЕТОДА СТАБИЛИЗАЦИИ ПОВЕРХНОСТНОГО ПОТЕНЦИАЛА

1. Расчет термодинамических характеристик индивидуальных ионов по данным о реальных потенциалах ионов и о поверхностных потенциалах растворителей

Принцип расчета термодинамических характеристик индивидуальных ионов в растворе с использованием данных о χ -потенциале растворителя был сформулирован после разработки представления о реальном потенциале* (реальной энергии сольватации) ионов α_i (Фрумкин ²², Ланге и Мищенко ²³). По ²³, реальный потенциал ионов α_i связан с их химическим потенциалом (химической энергией сольватации) μ_i следующим соотношением:

$$\alpha_i = \mu_i + z_i F \chi, \quad (1)$$

где z_i — заряд иона; F — число Фарадея. Потенциалы α_i можно рассчи-

* В определении понятий электрохимического, реального и химического потенциалов ионов мы следуем терминологии, использованной Парсонсом ²¹.

тать непосредственно из экспериментальных данных²⁴⁻²⁷. Для ионов в водных растворах наиболее надежные данные получены Рэндлсом²⁷, который оценивает погрешность в значениях α_i для катионов в $\pm 0,5$ ккал/г-ион и для анионов в ± 1 ккал/г-ион. χ -Потенциалы растворителей, как разности потенциалов между точками в различных средах, недоступны непосредственному измерению. Теоретический расчет этой величины для воды приводит к неправдоподобно высокому результату²⁸. Оценки χ_{H_2O} на основе внутермодинамических допущений делались неоднократно^{25, 26, 29-34}. Полученные значения χ_{H_2O} варьируют в пределах от $-0,5$ до $1,0$ в. Невысокая точность значений α_i и неопределенность величины χ для воды и других растворителей делают в настоящее время бесперспективными попытки получить точные значения $\lg \gamma_i^\circ$ (так называемых эффектов среды) или других соответствующих термодинамических характеристик индивидуальных ионов через абсолютные значения α_i .

2. Внутермодинамическое допущение постоянства поверхностного потенциала

Более доступной представляется оценка эффектов среды и активностей индивидуальных ионов через величины изменений реального и χ -потенциалов. Уравнение (1) можно преобразовать следующим образом:

$$\Delta\alpha_i = \Delta\mu_i + z_i F \Delta\chi, \quad (2)$$

где $\Delta\alpha_i$ — изменение реального потенциала i -го иона; $\Delta\chi$ — изменение поверхностного потенциала при переходе от одного раствора к другому. Из уравнения (2) вытекает, что если стабилизировать поверхностный потенциал растворов (т. е. при $\Delta\chi=0$), то значения $\Delta\alpha_i$, определяемые из опыта, будут равны соответствующим изменениям химического потенциала ионов типа i . Измерения $\Delta\alpha_i$ при переходе от одного растворителя к другому получили распространение в последнее время³⁸⁻⁴¹. Экспериментальное определение $\Delta\alpha_i$ основано на следующем. Реальный потенциал α_i связан с электрохимическим потенциалом $\bar{\mu}_i$ известным соотношением:

$$\bar{\mu}_i = \alpha_i + z_i F \psi, \quad (3)$$

где ψ — внешний потенциал фазы. Если две проводящие фазы, граница раздела между которыми проницаема только для заряженных частиц типа i , приводятся в электрический контакт, то электрохимические потенциалы частиц типа i в этих фазах выравниваются:

$$\bar{\mu}_i^{(1)} = \bar{\mu}_i^{(2)} \quad (4)$$

Используя уравнение (3), можно записать:

$$\alpha_i^{(1)} + z_i F \psi^{(1)} = \alpha_i^{(2)} + z_i F \psi^{(2)}, \quad (5)$$

или

$$\Delta\psi = \psi^{(1)} - \psi^{(2)} = (\alpha_i^{(2)} - \alpha_i^{(1)})/z_i F = \Delta\alpha_i/z_i F, \quad (6)$$

где $\Delta\psi$ — разность внешних потенциалов или вольтова разность потенциалов, возникающая между фазами (1) и (2) в результате их контакта. Рабинович⁴² показал, что более строго не $\Delta\psi$, а напряжение $\Delta\epsilon$, компенсирующее $\Delta\psi$, пропорционально $\Delta\alpha_i$, так как фазы в момент компенсации оказываются под одинаковым потенциалом относительно Земли и поэтому отпадает необходимость в предположении о независимости реального потенциала от заряда фазы (предположение Бриджме-

на ⁴³). Далее напряжение $\Delta\varepsilon$ мы будем называть «компенсирующим напряжением»*. Следовательно, можно записать:

$$\Delta\varepsilon = \Delta\alpha_i/z_iF. \quad (7)$$

Границы раздела между растворами электролитов проницаемы как для катионов, так и для анионов. Тем не менее системы, проницаемые для ионов только одного типа, можно реализовать с помощью обратимых ион-селективных электродов. Рассмотрим конкретный случай растворов сильной кислоты НА, термодинамическое состояние ионов H^+

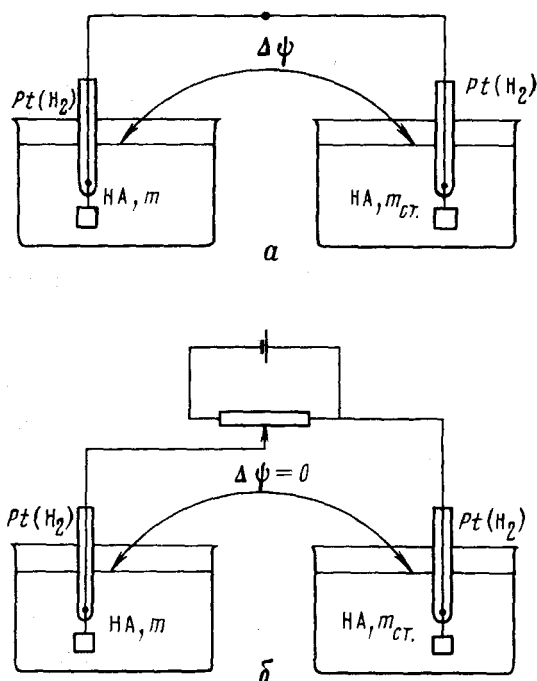


Рис. 1. Схема электрохимической системы, используемой для исследования вольта-эффекта при соединении двух растворов электролитов с помощью неспецифических электродов: а — контактное зарядание растворов; б — компенсация возникающей вольтовой разности потенциалов с помощью потенциометра, вырабатывающего компенсирующее напряжение

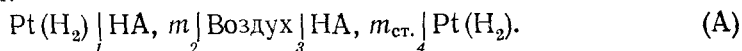
в которых необходимо сравнить. Изолированные растворы НА, в которые погружены два обратимых водородных электрода, соединенные друг с другом металлическим проводником, представляют собой систему, проницаемую только для ионов H^+ (рис. 1, а). Один из растворов НА будем считать стандартным, а второй — исследуемым. В результате контакта с помощью водородных электродов ранее электронейтральные растворы НА зарядятся друг относительно друга, а между их свободными поверхностями возникнет вольтова разность потенциалов. Контактное зарядание растворов обусловлено тем, что в силу различия в составе растворов электрохимические потенциалы ионов H^+ в них имеют разные значения. Благодаря равновесию $H^+ + e \rightleftharpoons \frac{1}{2} H_2$ между раствором и электродами, значения электрохимических потенциалов μ_e электронов в твердой фазе электродов также должны быть разными. Контакт между водородными электродами приводит к выравниванию μ_e , что вызывает смещение равновесия $H^+ + e \rightleftharpoons \frac{1}{2} H_2$. В результате из того раствора НА, где активность ионов H^+ выше, исчезнет некоторое количество этих ионов и столько же их появится в растворе, где активность H^+ ниже. С помощью потенциометра, включенного в цепь между водородными электродами (рис. 1, б), можно подобрать компенсирующее напряжение $\Delta\varepsilon$, которое сместит равновесие в системе так, что вольтова разность потенциалов $\Delta\phi$ между растворами станет равной нулю. Для данного конкретного случая уравнение (7) прини-

* Для измерения $\Delta\varepsilon$ в равной мере пригодны конденсаторный и ионизационный методы, а также методы вытекания. Для определения $\Delta\alpha_i$ до сих пор широко использовался метод Кенрика ⁴⁴. Техника измерений подробно описана в ⁴⁵.

мает вид:

$$\Delta\varepsilon = [\alpha_{\text{H}^+}(m) - \alpha_{\text{H}^+}(m_{\text{ст}})]/F, \quad (8)$$

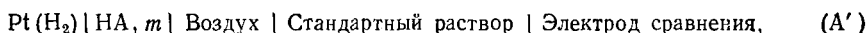
где $\alpha_{\text{H}^+}(m)$ и $\alpha_{\text{H}^+}(m_{\text{ст}})$ — реальные потенциалы ионов H^+ в исследуемом и стандартном растворах, соответственно. Символически электрохимическую систему, изображенную на рис. 1, а, принято обозначать следующим образом:



В отличие от обычных гальванических цепей такие системы будем называть вольт-цепями.

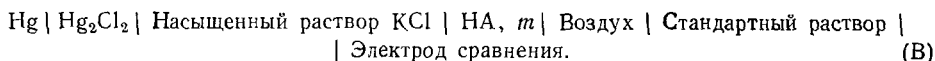
Согласно уравнениям (2) и (7), компенсирующее напряжение вольт-цепи (А) будет пропорционально разности химических потенциалов ионов H^+ в исследуемом и стандартном растворах в том случае, если разность значений скачков потенциала на границах раздела 2 и 3 в этой цепи равна нулю ($\Delta\chi=0$). Это условие реализуется тогда, когда сравниваемые растворы достаточно разбавлены, или когда их поверхностные потенциалы искусственно стабилизированы. По существу с помощью вольт-цепи (А) можно определить $\mu_{\text{H}^+} - \mu_{\text{H}^+}^\circ$ с точностью до неизвестного значения $F\Delta\chi$.

Приравнивание $F\Delta\chi$ нулю означает внутермодинамическое допущение равенства поверхностных потенциалов сравниваемых растворов. На практике вместо вольт-цепи типа (А) удобнее использовать вольт-цепь вида:



от значений $\Delta\varepsilon$ которой легко перейти к значениям $\Delta\varepsilon$ цепи типа (А) расчетным путем.

По существу вольт-цепь типа (А) на основе внутермодинамического допущения равенства поверхностных потенциалов позволяет экспериментально определить зависимость гальвани-потенциалов отдельных электродов от состава раствора электролита. Аналогичную зависимость для потенциалов жидкостного соединения дает возможность определить вольт-цепь типа:



Действительно, если скачок потенциала на границе раздела раствора HA с воздухом не меняется с изменением состава раствора, то изменение $\Delta\varepsilon$ вольт-цепи типа (В) будет обусловлено исключительно изменением потенциала жидкостного соединения ΔE_j на границе раздела раствора HA с насыщенным раствором KCl.

3. Понятия «реальная» активность ионов и «реальная» кислотность среды

Для дальнейшего изложения важно обсудить понятия «реальная» активность ионов в растворе⁴⁶ и «реальная» кислотность среды⁴⁷. Обычно активность индивидуальных ионов в растворе a_i , как и активность электронейтральных компонентов, определяют уравнением:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i = \mu_i^\circ + RT \ln m_i \gamma_i, \quad (9)$$

где μ_i° — химический потенциал ионов типа i в стандартном состоянии, γ_i — их химический коэффициент активности в исследуемом растворе, m_i — моляльность. Однако уравнению (9) трудно дать физическое тол-

кование, поскольку невозможно представить реальный процесс переноса заряженного компонента раствора из стандартного состояния в исследуемый раствор без пересечения границ раздела фаз. Рабинович с сотр.⁴⁶ предложили определять термодинамическую активность ионов в растворе следующим уравнением:

$$a_i = a_i^\circ + RT \ln a_i^p = a_i^\circ + RT \ln m_i \gamma_i^p, \quad (10)$$

где m_i , a_i^p и γ_i^p — моляльность, реальная активность и реальный коэффициент активности частиц типа i , соответственно. В частном случае ионов H^+ величину $\ln a_{H^+}^p = p a_{H^+}^p$ будем называть реальной кислотностью раствора (среды). Уравнению (10) соответствует реальный физи-

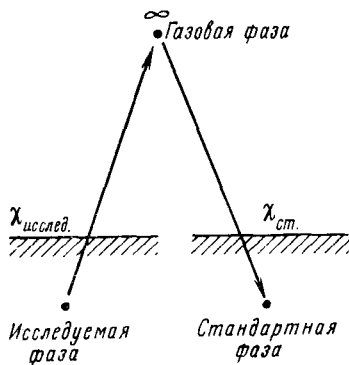


Рис. 2. Схема процесса переноса заряженного компонента раствора электролита из исследуемой фазы в стандартную через газовую фазу

ческий процесс: перенос грамм-иона заряженных частиц типа i из исследуемой электронейтральной фазы в стандартную (рис. 2). Ионы из исследуемой фазы переходят в точку в газовой фазе (или в вакууме) на бесконечном удалении от исследуемой, пересекая поверхность раздела между исследуемой фазой и воздухом; при этом они преодолевают энергетический барьер, обусловленный двойным слоем на этой поверхности и характеризуемый величиной χ -потенциала фазы. Для такого перехода необходимо затратить работу, равную реальной энергии сольватации частиц типа i в исследуемой фазе. Далее, из газовой фазы ионы поступают в стандартную фазу, также пересекая (на этот раз в обратном направлении) соответствующую границу раздела фаз. Этот переход сопровождается выигрышем в работе, равным величине реальной энергии сольватации частиц типа i в стандартной фазе. Таким образом, величины a_i^p и γ_i^p являются мерами изменения реальной энергии сольватации (реального потенциала) заряженных частиц при переносе из стандартного состояния в исследуемый раствор. Если процесс переноса протекает в условиях равенства поверхностных потенциалов фаз ($\Delta\chi = 0$), то в согласии с уравнениями (2) и (9) реальная активность и коэффициент активности совпадают с химическими.

Для реальных активностей и коэффициентов активности ионов применим тот же формализм, что и для ионных средних активностей и коэффициентов активности электролитов. Общий реальный коэффициент активности γ_i^p обращается в единицу только в водном растворе при бесконечном разбавлении. Для исследуемого растворителя при $m_i \rightarrow 0$ коэффициент γ_i^p стремится к предельному значению $\gamma_i^{p^\circ}$. Это значение мы назовем реальным растворительным коэффициентом активности. Величины γ_i^p и $\gamma_i^{p^\circ}$ связаны друг с другом соотношением:

$$\gamma_i^p = \gamma_i^{p^\circ} \gamma_i^{p^\circ}. \quad (11)$$

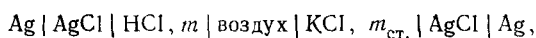
Коэффициент γ_i^{p*} , который мы назовем реальным концентрационным коэффициентом активности, становится равным 1 при бесконечном разбавлении в пределах данного растворителя. И, наконец, произведение реальных коэффициентов активности ионов электролита равно квадрату среднего ионного коэффициента активности:

$$\gamma_+^p \gamma_-^p = \gamma_{\pm}^2. \quad (12)$$

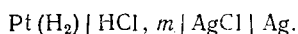
Коэффициенты активности γ_{\pm} , γ_{\pm}^* и γ_{\pm}° принято называть общим солевым и растворительным эффектами среды соответственно. Однако такая терминология неприменима для реальных коэффициентов активности, так как их численные значения, найденные из экспериментальных данных, зависят не только от состояния ионов в объеме раствора, но и от электрического состояния поверхностей сравниваемых растворов. Только в тех случаях, когда эксперимент выполнен в условиях равенства χ -потенциалов сравниваемых растворов, реальные коэффициенты активности могут быть интерпретированы как эффекты среды для индивидуальных ионов.

III. ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА СТАБИЛИЗАЦИИ ПОВЕРХНОСТНОГО ПОТЕНЦИАЛА

Эффект стабилизации χ -потенциала с помощью поверхностно-активных веществ был обнаружен в работе⁴⁸ для растворов HCl. Авторы определили реальные коэффициенты активности ионов H^+ и Cl^- в водных и спирто-водных растворах HCl, измерив компенсирующие напряжения вольта-цепи



и электрические напряжения гальванических цепей



Оказалось, что значения $\gamma_{H^+}^{p*}$ и $\gamma_{Cl^-}^{p*}$, которые в случае чистых растворов HCl резко отличаются друг от друга и от значений γ_{\pm}^* , сближаются и почти совпадают с γ_{\pm}^* для растворов, в состав которых введен 1% *n*-амилового спирта (табл. 1). Этому было дано следующее объяснение, оказавшееся, как показали дальнейшие работы, неточным. Молекулы амилового спирта, обладающие более высоким адсорбционным потенциалом на поверхности раздела раствор — воздух, вытесняют ионы и недиссоциированные молекулы HCl из поверхностного слоя раствора, в

ТАБЛИЦА 1

Реальные коэффициенты активности ионов H^+ и Cl^- в чистых водных растворах HCl (а) и в растворах HCl, содержащих 1 % *n*-амилового спирта (б); температура 25°C

Концентрация HCl, моль/л	а		б		а
	$\gamma_{H^+}^{p*}$	$\gamma_{Cl^-}^{p*}$	$\gamma_{H^+}^{p*}$	$\gamma_{Cl^-}^{p*}$	γ_{\pm}^*
0,01	0,82	0,99	0,90	0,94	0,90
0,02	0,79	0,98	0,87	0,92	0,88
0,05	0,74	0,94	0,82	0,88	0,83
0,10	0,70	0,89	0,78	0,86	0,80
0,20	0,71	0,82	0,73	0,85	0,77
0,50	0,98	0,59	0,72	0,85	0,76

результате чего электрические свойства поверхности растворов HCl изменяются для растворов разного состава.

Обнаруженный эффект стабилизации χ -потенциала водных растворов HCl использован затем в работе⁴⁹ для определения кислотности среды в системе $\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$ в полном интервале составов. Для измерений использовалась вольта-цепь типа (А'). Исследуемые смеси $\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$ насыщали поверхностно-активными спиртами и кислотами алифатического ряда. Авторы этой работы обнаружили, что найденные

ТАБЛИЦА 2
Сопоставление функций кислотности для растворов $\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$
по данным работы⁴⁹

Молярность HCl	$-\text{pH}$			$-\text{H}_0^*$ (чистые растворы HCl)
	чистые растворы HCl	растворы HCl , насыщенные гептиловым спиртом	растворы HCl , насыщенные нониловым спиртом	
0,5	-0,25	-0,26	-0,30	-0,28
1,0	0,36	0,13	0,11	0,07
2,0	1,30	0,50	0,50	0,50
3,0	2,16	0,81	0,81	0,83
4,0	2,96	1,12	1,14	1,15
5,0	3,73	1,47	1,47	1,48
6,0	4,45	1,75	1,75	1,77
7,0	5,23	2,06	2,03	2,06
8,0	6,05	2,35	2,34	2,36
10,0	7,37	2,92	2,89	2,88
12,0	8,75	3,50	3,40	3,37
14,0	9,90	4,16	4,01	3,86
16,0	10,91	4,85	4,65	4,35

* По данным работы⁵⁰.

из опыта значения реальной кислотности pH для растворов, стабилизированных гептиловым и нониловым спиртами, совпали с соответствующими значениями функции кислотности Гаммета H_0 ⁵⁰, в то время как значения pH для чистых растворов HCl резко отличны от значений H_0 (табл. 2). Как видно из табл. 2, значимые отклонения pH от H_0 для растворов с гептиловым спиртом наблюдаются для концентраций 12 моль/л и выше, а для растворов, насыщенных нониловым спиртом, — 14 моль/л и выше. Сближение значений pH и H_0 объяснено полным нивелированием χ -потенциалов растворов HCl при насыщении их поверхностно-активным агентом, молекулы которого вытесняют электролит (HCl) из поверхностного слоя. Совпадение значений кислотности среды, полученных принципиально различными методами, само по себе знаменательно, если вспомнить, что к настоящему времени для систем $\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$, $\text{HClO}_4-\text{H}_2\text{O}$ и $\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$ известно более десятка различных индикаторных шкал кислотности⁵¹, не совпадающих друг с другом. Это дает некоторое основание интерпретировать значения как pH , так и H_0 для растворов HCl как протонную активность среды pH .

Изучение стабилизации χ -потенциала для растворов сильных минеральных кислот продолжено в работе⁵², где с помощью вольта-цепи типа (В) определены сдвиги χ -потенциала для растворов HCl различной концентрации под действием поверхностно-активных спиртов. Рис. 3 и 4 и табл. 3 иллюстрируют результаты этой работы на примере сдвигов χ -потенциала, обусловленных адсорбцией нормального и нор-

мального перфторированного гептилового спирта. Если сдвиг χ -потенциала при переходе от чистого 0,1 моль/л раствора HCl к соответствующему раствору HCl, насыщенному *n*-гептиловым спиртом, составляет около 300 мВ, то этот сдвиг для 15 моль/л раствора HCl составляет около 550 мВ.

В работе⁵² это объяснено тем, что в концентрированных растворах HCl одновременно с образованием монослоя поверхностно-активного спирта на границе раздела раствор — воздух разрушается двойной слой,

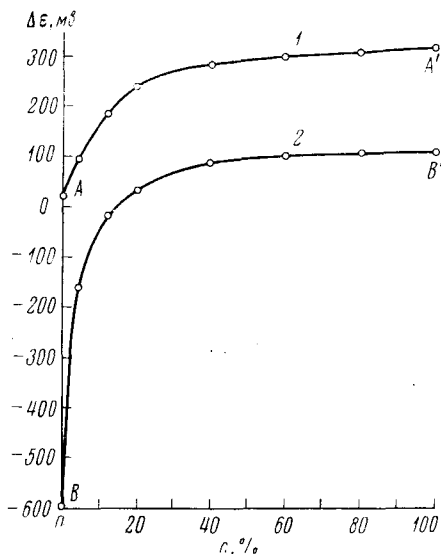


Рис. 3

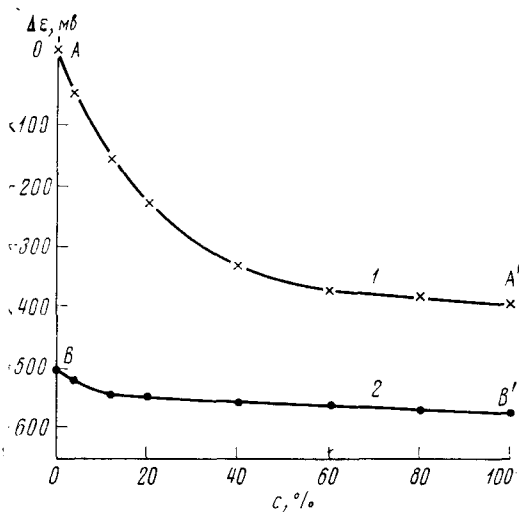


Рис. 4

Рис. 3. Адсорбционный сдвиг χ -потенциала растворов HCl при насыщении их *n*-гептиловым спиртом (1 — 0,32 моль/л HCl; 2 — 16,42 моль/л HCl). По оси абсцисс отложена концентрация поверхностно-активного агента s в процентах по отношению к его концентрации в насыщенном растворе

Рис. 4. Адсорбционный сдвиг χ -потенциала растворов HCl при насыщении их перфторированным гептиловым спиртом (1 — 0,3 моль/л HCl; 2 — 14,7 моль/л HCl). s — концентрация поверхностно-активного агента в процентах по отношению к его концентрации в насыщенном растворе

обусловленный адсорбцией HCl. Возможно и другое объяснение. Монослой молекул поверхностно-активного агента экранирует адсорбционный слой, образованный диполями HCl, в силу чего последний не оказывает влияния на внешний потенциал раствора. Поэтому при насыщении растворов HCl поверхностно-активным спиртом их χ -потенциал независимо от концентрации HCl будет обусловлен только монослоем молекул поверхностно-активного агента и, следовательно, одинаков для всех растворов HCl. Поскольку адсорбция *n*-гептилового спирта и адсорбция HCl вызывают сдвиги χ -потенциала воды в противоположных направлениях, эти эффекты складываются и суммарный сдвиг χ -потенциала для концентрированных растворов HCl принимает высокие значения.

В соответствии с изложенным выше длины отрезков $A'B'$ на рис. 3 и 4 можно интерпретировать как изменение компенсирующего напряжения цепи типа (B), обусловленное исключительно изменением потенциала жидкостного соединения ΔE_j на границе исследуемых растворов с насыщенным раствором KCl при изменении концентрации HCl. Дли-

ны отрезков AB на этих же рисунках отражают изменения $\Delta\epsilon$ цепи типа (В), обусловленные как сдвигом χ -потенциала воды при адсорбции HCl на поверхности раздела раствор — воздух, так и ΔE_j при изменении концентрации HCl . Если принять, что значения ΔE_j не зависят от присутствия в растворах HCl поверхностно-активного агента, то легко рассчитать изменение адсорбционного потенциала HCl ΔE_{HCl} на границе раздела раствор — воздух с изменением концентрации HCl . Под адсорбционным потенциалом HCl (ΔE_{HCl}) понимается составляющая $\Delta\epsilon$ вольта-цепи типа (В), обусловленная адсорбцией только HCl на границе раздела раствор — воздух. Численные значения ΔE_{HCl} равны разностям длин отрезков AB и $A'B'$ и представлены в табл. 3.

Кривые на рис. 4 представляют сдвиги χ -потенциала растворов HCl под действием перфторированного гептилового спирта, который смещает χ -потенциал воды в том же направлении, что и HCl . Поэтому суммарный сдвиг χ -потенциала с ростом концентрации HCl уменьшается и может показаться, что в концентрированных растворах HCl поверхностная активность перфторированного гептилового спирта снижается. Интересно, что при использовании нормального и нормально перфторированного гептилового спиртов получаются близкие значения ΔE_j и ΔE_{HCl} . Из рис. 3 и 4 видно также, что «хвостовые» участки кривых зависимости $\Delta\epsilon$ от концентрации поверхностно-активного агента почти параллельны.

Если найти зависимость ΔE_{HCl} от концентрации поверхностно-активного агента, то оказывается, что уже при относительной концентрации

ТАБЛИЦА 3

Функции кислотности $\text{ра}_\text{H}^\text{p}$ и H_0 , адсорбционные потенциалы HCl , потенциалы жидкостного соединения в цепи типа (В) и компенсирующие напряжения цепи типа (В) для водных растворов HCl при 25°C

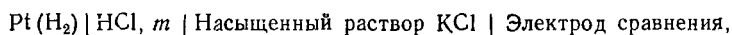
Мол. % HCl	$\text{-- ра}_\text{H}^\text{p}$		$-H_0$	$\Delta E_{\text{HCl}}^{**}, \text{ мВ}$	$\Delta E_j, \text{ мВ}$	$\Delta E^{***}, \text{ мВ}$
	чистые раство- ры	стабилизиро- ванные раство- ры *				
1	—0,10	—0,14	—0,13	12	2	14
2	0,52	0,24	0,27	22	6	28
3	1,08	0,49	0,51	35	10	45
4	1,56	0,71	0,74	50	16	66
5	2,00	0,92	0,96	64	23	87
6	2,55	1,14	1,16	83	28	111
7	3,08	1,36	1,36	102	35	137
8	3,60	1,58	1,57	119	45	164
9	4,13	1,80	1,76	138	53	191
10	4,60	2,01	1,94	153	67	220
12	5,74	2,44	2,20	195	82	277
14	6,83	2,85	2,68	235	95	330
16	7,90	3,24	3,07	276	114	390
18	8,90	3,62	3,44	312	141	453
20	9,83	3,98	3,80	346	169	515
22	10,73	4,30	4,14	380	197	577

* Усреднено для растворов, стабилизированных гептиловым, перфторированным гептиловым и изоамиловым спиртами.

** Положительный знак ΔE_j , ΔE_{HCl} и $\Delta\epsilon$ означает, что электрод сравнения в цепи типа (В), погруженный в стандартный раствор, делается положительнее за счет этих сдвигов потенциала по отношению к каломельному электроду, связанному с исследуемым раствором.

*** Отнесено к компенсирующему напряжению цепи типа (В) для чистого 0,01 молярного раствора HCl .

гептилового спирта, равной 4%, $\Delta E_{\text{НСI}}$ близка к нулю. Таким образом, уже при сравнительно низких концентрациях поверхностно-активного агента поверхность растворов приближается по электрическим свойствам к поверхности раствора, насыщенного поверхностно-активным спиртом. Как и ранее⁴⁹, значения ra_{H}^p , найденные на основе полученных значений ΔE , и экспериментальных данных для цепей с переносом типа



оказались весьма близкими к соответствующим значениям функции кислотности H_0 ⁵³.

В работе⁵⁴ представлены результаты опытов по стабилизации χ -потенциала концентрированных растворов НВг и HClO_4 . Расчет ra_{H}^p для растворов НВг из экспериментальных данных для цепей типа (В) и (Б) при допущении, что поверхностно-активный агент (гептиловый спирт) полностью нивелирует χ -потенциал растворов НВг, приводит к значениям ra_{H}^p , сильно отличающимся от соответствующих значений функций кислотности H_0 ⁵⁵ (табл. 4). Этот результат объясняется тем, что гептиловый спирт лишь частично стабилизирует χ -потенциал растворов НВг. Монослой молекул гептилового спирта, экранируя адсорбционный слой диполей НВг, не в состоянии быть преградой для электростатического поля, создаваемого ионами Br^- , специфически адсорбированными на поверхности раздела раствор — воздух.

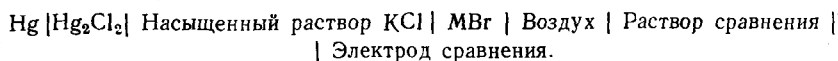
В соответствии с этим сдвиг χ -потенциала с изменением концентрации НВг можно представить в виде суммы изменений двух составляющих: адсорбционного потенциала, обусловленного адсорбированными недиссоциированными молекулами НВг ($\Delta E_{\text{НВг}}$), и адсорбционного потенциала, обусловленного специфически адсорбированными ионами Br^- (ΔE_{Br^-}). Значения ΔE_{Br^-} можно оценить приближенно по данным⁵⁶

ТАБЛИЦА 4

Функции кислотности ra_{H}^p и H_0 , адсорбционные потенциалы $\Delta E_{\text{НА}}$ и $\Delta E_{\text{А-}}$; изменения потенциала жидкостного соединения ΔE_j в цепи (В) и компенсирующие напряжения Δe цепи (В) для растворов НВг — H_2O при 25°C

Мол. % НВг	$-ra_{\text{H}}^p$			$-H_0$	$\Delta E_{\text{НА}}, \text{ мв}$	$\Delta E_{\text{А-}}, \text{ мв}$	$\Delta E_j, \text{ мв}$	$\Delta e, \text{ мв}$
	чистые растворы	растворы, насыщен- ные поверх- ностно-ак- тивным агентом	с учетом $\Delta E_{\text{А-}}$					
1	-0,09	-0,22	-0,32	-0,32	8	5	5	18
2	0,66	0,32	0,18	0,15	20	9	8	37
3	1,25	0,69	0,46	0,42	33	13	15	61
4	1,81	1,03	0,72	0,67	46	18	21	85
5	2,39	1,38	0,99	0,89	60	23	28	111
6	3,00	1,77	1,24	1,09	73	31	35	141
7	3,57	2,10	1,45	1,28	87	37	40	164
8	4,13	2,42	1,62	1,49	101	44	41	186
9	4,72	2,76	1,79	1,69	116	57	41	214
10	5,31	3,10	1,94	1,92	131	69	40	240
11	5,95	3,48	2,12	2,13	146	—	—	270
12	6,60	3,84	—	2,34	163	—	—	295
13	7,24	4,21	—	2,58	179	—	—	322
14	7,93	4,63	—	2,83	195	—	—	354
15	8,60	5,02	—	3,06	212	—	—	384
16	9,34	5,47	—	—	229	—	—	415

о сдвигах χ -потенциала воды под действием бромидов металлов, полученных с помощью вольта-цепи вида:



Хотя оценка $\Delta E_{\text{Br-}}$ для растворов НВг связана по крайней мере с двумя грубыми допущениями (а именно, что степень диссоциации НВг и бромидов металлов МВг одна и та же в эквимольных растворах и что потенциал жидкостного соединения в упомянутой выше вольта-цепи не меняется с концентрацией МВг) учет $\Delta E_{\text{Br-}}$ при расчете ра_{H^+} из экспериментальных данных приводит к хорошему согласию значений ра_{H^+} со значениями H_0 , как это видно из данных табл. 4. Точно такой же результат получен и для растворов HClO_4 (табл. 5).

Комментируя результаты работ ⁵² и ⁵⁴, необходимо отметить следующее. Полная стабилизация χ -потенциала неионогенными поверхностно-активными веществами (в частности, алифатическими спиртами) достигается только тогда, когда отсутствуют специфическая адсорбция заряженных компонентов раствора и образование заряженных монослоев на свободной поверхности растворов. Вопрос о стабилизации поверхностного потенциала растворов, на свободной поверхности которых специфически адсорбируются заряженные частицы, остается открытым, и представляется весьма желательным его дальнейшее исследование. Далее удастся расчленить изменения $\Delta \epsilon$ вольта-цепей типа (В) с изменением концентрации кислот на три составляющих, соответствующих изменениям потенциала жидкостного соединения ΔE_j , адсорбционного по-

ТАБЛИЦА 5

Функции кислотности ра_{H^+} и H_0 ; адсорбционные потенциалы ΔE_{HA} и $\Delta E_{\text{A-}}$, изменения потенциала жидкостного соединения ΔE_j в цепи (В) и компенсирующие напряжения $\Delta \epsilon$ цепи (В) для растворов $\text{HClO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C

HA, мол. %	— ра_{H^+}			— H_0	$\Delta E_{\text{HA}}, \text{ мв}$	$\Delta E_{\text{A-}}, \text{ мв}$	$\Delta E_j, \text{ мв}$	$\Delta \epsilon, \text{ мв}$
	чистые растворы	растворы, насыщен- ные поверх- ностно-ак- тивным агентом	с учетом $\Delta E_{\text{A-}}$					
1	—0,10	—0,20	—0,20	—0,20	5	4	20	29
2	0,90	0,60	0,36	0,40	16	14	35	65
3	1,60	1,15	0,72	0,68	26	25	42	93
4	2,20	1,55	0,96	0,92	38	35	48	121
5	2,80	1,98	1,20	1,16	50	45	51	146
6	3,40	2,38	1,41	1,40	63	55	55	173
7	4,00	2,72	1,61	1,63	76	66	60	202
8	4,50	3,03	1,74	1,83	89	76	63	228
9	5,05	3,35	1,84	2,04	102	88	68	258
10	5,65	3,70	2,03	2,26	115	100	73	288
11	6,25	4,10	2,30	2,49	128	112	79	319
12	6,85	4,48	—	2,74	141	—	—	—
13	7,45	4,82	—	2,97	154	—	—	—
14	8,00	5,16	—	3,22	168	—	—	—
15	8,60	5,25	—	3,47	183	—	—	—
16	9,20	5,85	—	3,73	—	—	—	—
17	9,75	6,18	—	3,99	—	—	—	—
18	10,40	6,50	—	4,25	—	—	—	—
19	11,00	6,83	—	4,55	—	—	—	—
20	11,65	7,23	—	4,86	—	—	—	—

тенциала ΔE_{HA} , обусловленного молекулярной адсорбцией кислот, и адсорбционного потенциала $\Delta E_{\text{A-}}$, обусловленного специфической адсорбцией ионов кислот.

Результаты работ⁵² и⁵⁴ дают новую информацию о структуре поверхности растворов сильных минеральных кислот. Рэндлс⁵⁷ для объяснения аномально высокого адсорбционного сдвига χ -потенциала, вызываемого сильными кислотами, предположил, что в поверхностном слое ионы H_3O^+ преимущественно ориентируются тремя атомами H в сторону жидкой фазы. Другое возможное объяснение — преимущественная ориентация ионных пар или недиссоциированных молекул кислот вблизи поверхности — он полагает маловероятным, так как HClO_4 и HI приводят к наибольшим сдвигам χ -потенциала, в то время как у их молекул дипольные моменты меньше, чем у молекул HCl . Результаты, представленные в табл. 3, 4 и 5 показывают, что, хотя величина $\Delta \epsilon$ цепи типа (B) и уменьшается в ряду $\text{HClO}_4 > \text{HBr} > \text{HCl}$, величина ΔE_{HA} в том же ряду растет, что согласуется с увеличением дипольного момента молекул при переходе от HBr к HCl (данные по дипольным моментам молекул HClO_4 отсутствуют). Таким образом, результаты эксперимента говорят в пользу предположения о преимущественной ориентации недиссоциированных молекул кислот в поверхностном слое.

То обстоятельство, что экспериментально (на основе внетермодинамического допущения о равенстве поверхностных потенциалов стабилизированных растворов) удается расчленить адсорбционный потенциал кислот на молекулярную и ионную составляющие (ΔE_{HA} и $\Delta E_{\text{A-}}$), наводит на мысль, что поверхностный слой растворов сильных кислот состоит из двух подслоев. В верхнем, прилегающем к газовой фазе, располагаются недиссоциированные молекулы кислот с преимущественной ориентацией диполей отрицательными полюсами в сторону газовой фазы. Возможно, эти молекулы гидратированы. В нижнем подслое с такой же ориентацией диполей располагаются ионные пары, расчлененные молекулами растворителя. Монослой молекул поверхностно-активного агента на поверхности раздела раствор — воздух экранирует поле, создаваемое диполями кислоты и растворителя в верхнем подслое. Однако этот монослой не представляет препятствия для электростатического поля, создаваемого ионными парами.

Стабилизация поверхностного потенциала концентрированных растворов NH_3 и N_2H_4 изучена в работах^{58, 59} тем же методом, что и в⁵². В качестве поверхностно-активных агентов использованы изоамиловый и гексиловый спирты, гексилламин и 1,1,3-тетраметилбутиламин. Использование этих агентов приводит к близким значениям ΔE_j и $\text{p}a_{\text{H}^+}$ (табл. 6). ΔE_j для растворов NH_3 — H_2O меняется не очень сильно (все-го на 35 мВ при переходе от разбавленного к 12 М раствору NH_3). Поэтому значения реальной кислотности для этих сред мало отличаются от значений pH. В литературе отсутствуют данные для функций кислотности H_0 или H_- растворов NH_3 — H_2O , что не позволяет сопоставить результаты электрометрического и индикаторного методов измерения кислотности среды.

Для растворов N_2H_4 — H_2O значения ΔE_j при низких концентрациях отрицательны: при концентрациях выше 10 М знак ΔE_j меняется. Как и в случае растворов NH_3 — H_2O , ΔE_j не достигает высоких значений (около 25 мВ для 20 М раствора), в силу чего значения pH и $\text{p}a_{\text{H}^+}$ близки. Они, однако, несколько отличны от значений H_- ⁶⁰. Авторы не отдают предпочтения какой-либо из этих шкал кислотности. Тем не менее, учитывая результаты работы⁵⁴, можно отметить следующее. Растворы NH_3 и N_2H_4 являются весьма благоприятными объектами для примене-

ния метода стабилизации поверхностного потенциала, поскольку ионизация аммиака и гидразина в объеме раствора, а значит и в поверхностном слое, незначительна. В силу этого весьма вероятно, что поверхностный потенциал этих растворов полностью нивелируется при насыщении их поверхностно-активными агентами. Это позволяет также утверждать, что шкала $ра_{Н}^P$ лучше всех отражает концентрационную зависимость кислотности среды для систем NH_3-H_2O и $N_2H_4-H_2O$.

Исследование стабилизации поверхностного потенциала концентрированных растворов гидроокисей лития, натрия и калия⁵⁹ дало менее отчетливые результаты из-за экспериментальных трудностей, обусловленных высаливанием поверхностно-активных веществ в концентрированных растворах щелочей и плохим смачиванием стекла растворами, насыщенными поверхностно-активным агентом. Тем не менее эксперимент показывает, что сдвиг χ -потенциала при добавках поверхностно-активных агентов к растворам щелочей уменьшается по абсолютной величине с ростом концентрации щелочи. Это свидетельствует о стабилизации поверхностного потенциала этих растворов, и можно предполагать, что эта стабилизация достаточно удовлетворительна, так как ионы OH^- менее других склонны к специфической адсорбции на границе раздела раствор — воздух. Кроме того, адсорбция ионов OH^- в известной мере должна компенсироваться специфической адсорбцией катионов. Сопоставление шкал $ра_{Н}^P$ и pH с известными значениями H_-^{61-65} для концентрированных растворов гидроокисей лития, натрия и калия (табл. 7) показывает, что индикаторный метод дает слишком высокие значения основности среды. Однако недостаток экспериментальных данных по кислотности и экспериментальные трудности при исследовании стабилизации χ -потенциала этих сред не позволяют пока отдать предпочтение какой-либо из упомянутых шкал кислотности.

Стабилизация χ -потенциала в системе $HCOOH-H_2O$ изучена в⁶⁶ и⁶⁷ с помощью вольта-цепи типа (A'). В качестве поверхностно-активных

ТАБЛИЦА 6.

Функции кислотности pH , $ра_{Н}^P$ и H_- , адсорбционные потенциалы, потенциалы жидкостного соединения в цепи (B) и компенсирующие напряжения Δe цепи (B) для растворов NH_3-H_2O и $N_2H_4-H_2O$ при 25°C

Концентрация	NH_3-H_2O					$N_2H_4-H_2O$					
	pH	$ра_{Н}^P$	Δe	ΔE_f	ΔE_{NH_3}	pH	$ра_{Н}^P$	H_-	Δe	ΔE_f	$\Delta E_{N_2H_4}$
0,01	9,90	9,90	0	0	0	9,26	9,26	—	—	0	0
0,05	10,50	10,50	2	0	2	9,83	9,82	—	0	-1	1
0,1	10,74	10,74	8	0	8	10,09	10,07	—	1	-2	3
0,5	11,39	11,42	38	1	37	10,67	10,60	—	6	-5	11
1,0	11,60	11,65	75	3	72	10,94	10,84	—	17	-8	25
2,0	11,86	11,94	118	6	112	11,18	11,03	—	41	-9	50
3,0	12,00	12,14	155	9	146	11,42	11,25	—	65	-9	74
4,0	12,13	12,30	192	11	181	11,66	11,51	10,87	93	-8	101
5,0	12,24	12,47	217	14	203	11,86	11,73	11,45	114	-7	121
6,0	12,35	12,63	241	17	224	12,05	11,95	11,95	139	-6	145
7,0	12,47	12,79	262	20	242	12,25	12,17	12,42	162	-5	167
8,0	12,58	12,95	280	23	257	12,44	12,39	12,87	185	-3	188
10,0	12,80	13,27	313	27	286	12,79	12,87	13,55	228	+2	226
12,0	13,00	13,59	349	34	315	13,12	13,27	14,12	270	7	263
14,0	—	—	—	—	—	13,40	13,65	14,55	302	14	288
16,0	—	—	—	—	—	13,75	14,05	—	328	20	308
18,0	—	—	—	—	—	14,10	14,50	—	352	24	328

ТАБЛИЦА 7

Шкалы основности H_- , pH и pa_H^p для водных растворов гидроокисей лития, натрия и калия при 25°C

Концен- трация щелочи, М	LiOH					NaOH					KOH			
	H_-^{61}	H_-^{62}	H_-^{63}	pH	pa_H^p	H_-^{61}	H_-^{64}	H_-^{65}	pH	pa_H^p	H_-^{61}	H_-^{64}	pH	pa_H^p
0,1	—	—	—	12,82	12,82	12,99	—	13,01	12,80	12,88	13,00	—	12,90	12,90
0,5	13,68	—	—	13,37	13,37	13,71	—	13,71	13,45	13,53	13,75	—	13,50	13,47
1,0	13,96	13,85	13,48	13,60	13,67	14,02	14,00	14,01	13,71	13,76	14,11	14,00	13,81	13,76
2,0	14,26	14,23	13,66	13,81	13,84	14,37	14,36	14,40	14,00	14,00	14,51	14,49	14,18	14,08
3,0	14,45	14,47	13,87	13,92	13,91	14,65	14,64	14,66	14,18	14,10	14,85	14,87	14,46	14,31
4,0	14,58	14,63	14,10	14,00	13,97	14,95	14,93	14,87	14,33	14,13	15,15	15,12	14,67	14,46
5,0	—	14,75	14,33	14,08	14,07	15,20	15,14	—	14,45	14,10	15,44	15,45	14,88	14,61
6,0	—	—	—	—	—	15,40	15,37	15,31	14,57	14,07	15,72	15,74	15,10	14,77
7,0	—	—	—	—	—	15,62	15,58	—	14,68	14,04	16,00	16,07	15,30	14,93

агентов были использованы капроновая и энантовая кислоты, поскольку применение спиртов нежелательно из-за возможного образования сложных эфиров. Как и растворы NH_3 и N_2H_4 , смеси $HCOOH-H_2O$ являются благоприятным объектом для применения метода стабилизации поверхностного потенциала, так как $HCOOH$ — кислота средней силы, и поэтому специфическая адсорбция анионов в поверхностном слое должна быть незначительной. Постоянная добавка капроновой и энантовой кислот (0,1 и 0,03 мол. % соответственно) стабилизирует χ -потенциал смесей $HCOOH-H_2O$, о чем свидетельствуют резко различающиеся значения функции кислотности pa_H^p , полученные для чистых смесей $HCOOH-H_2O$ и для этих же смесей, содержащих поверхностно-активный агент (табл. 8). В табл. 8 также приведены значения функций кислотности H_0^{68} и pH . Как видно из данных табл. 8, значения pa_H^p резко отличаются от соответствующих значений других функций, пока-

ТАБЛИЦА 8

Функции кислотности pa_H^p , pH и H_0 , компенсирующие напряжения цепи (В), адсорбционный потенциал муравьиной кислоты и потенциал жидкостного соединения в цепи (В) для растворов $HCOOH-H_2O$ при 25°C

Концентрация $HCOOH$, мол. %	$-pa_H^p$		$-pH$	$-H_0^*$	$\Delta\epsilon, мв$	$\Delta E_{HA}, яв$	$\Delta E_f, мв$
	чистые растворы $HCOOH$	растворы, насы- щенные поверх- ностно-актив- ным агентом					
0,5	-2,14	-2,14	-2,15	—	-1	0	-1
5,0	-0,78	-0,74	-1,47	-1,49	-41	3	-43
10,0	-0,22	0,63	-1,13	-1,39	-54	50	-104
15,0	0,18	1,98	-0,88	-1,13	-60	107	-167
20,0	0,62	3,22	-0,54	-0,98	-68	154	-222
25,0	0,96	4,30	-0,26	-0,85	-72	198	-270
30,0	1,22	5,22	0,00	-0,70	-72	237	-309
40,0	1,63	6,59	0,47	-0,43	-69	294	-362
50,0	1,96	7,42	0,89	-0,14	-63	323	-386
60,0	2,34	7,91	1,32	+0,19	-61	329	-390
70,0	2,81	8,28	1,77	0,50	-62	323	-385
80,0	3,41	8,76	2,30	0,84	-66	316	-382
90,0	4,12	9,49	2,92	1,22	-72	317	-389
100	4,89	10,47	3,67	2,19	-72	330	-402

* Интерполировано по данным⁶⁸.

зывая самый высокий уровень кислотности в среде по сравнению с тем, что дают значения других функций.

Комментируя данные табл. 8, отметим следующее. Известные значения⁶⁹ адсорбционных сдвигов χ -потенциалов воды, вызываемых алифатическими карбоновыми кислотами (от муравьиной до капроновой), представлены без поправки на изменение потенциала жидкостного соединения в цепи типа (В). Эти данные создают впечатление аномального поведения муравьиной кислоты, добавка которой к воде вызывает сдвиг χ -потенциала в отрицательную сторону (отрицательные значения $\Delta\epsilon$ для цепи типа (В) в табл. 8), тогда как добавки остальных кислот этого гомологического ряда приводят к соответствующему сдвигу в противоположном направлении. Результаты работ^{66, 67}, обобщенные в табл. 8, показывают, что адсорбционное поведение НСООН на границе раздела раствор — воздух не является аномальным: соответствующая ей функция $\Delta E_{\text{на}}$ принимает положительные значения, которые достигают почти 330 мВ, что весьма близко к соответствующим значениям этой функции для масляной, валерьяновой и капроновой кислот (349, 355 и 340 мВ соответственно)⁶⁹. Отрицательные значения $\Delta\epsilon$ вольта-цепи типа (В) обусловлены тем, что потенциал жидкостного соединения в этой цепи смещается в противоположном направлении и быстрее, чем $\Delta E_{\text{на}}$, достигает значения около 400 мВ для концентрированной муравьиной кислоты.

Характерно, что в области составов от 0 до 35 мол. % НСООН резко меняются как ΔE_{ϵ} , так и кислотность среды. Поэтому в цепи типа (Б) концентрационные изменения потенциала водородного электрода, обусловленные изменениями кислотности среды, частично компенсируются соответствующим изменением ΔE_{ϵ} . Вследствие этого измерения с использованием цепей типа (Б) приводят к низким значениям рН, неверно отражающим кислотность растворов НСООН—Н₂О. Для этих растворов обнаружены также низкие значения функции кислотности Гаммета H_0 ⁶⁸, причина чего точно не установлена. По-видимому, это обусловлено специфическими взаимодействиями индикаторного основания, используемого для измерений H_0 , с муравьиной кислотой, подобными тем, которые обсуждают Кольтгоф с сотр.⁷⁰

Стабилизация χ -потенциала 0,01 М растворов НСl в смесях уксусной кислоты с водой изучена в⁷¹. Результаты в обобщенном виде представлены в табл. 9. Значения для 100%-ной уксусной кислоты получены путем экстраполяции. Поверхностно-активный агент (капроновая кислота) стабилизирует поверхностный потенциал растворов (по крайней мере, в области низких содержаний СН₃СООН), о чем свидетельствуют резко отличающиеся значения ra_{H}^p для чистых растворов и для растворов, стабилизированных капроновой кислотой. Функция $\Delta E_{\text{на}}$ для уксусной кислоты принимает положительные значения, которые достигают приблизительно 320 мВ, что несколько ниже соответствующих значений для муравьиной^{66, 67}, масляной, валерьяновой и капроновой кислот⁶⁹.

Как и для смесей НСООН—Н₂О, для растворов НСl в смесях СН₃СООН—Н₂О характерно довольно резкое изменение кислотности среды и потенциала жидкостного соединения в цепи типа (В) в области малых содержаний СН₃СООН (до 10 мол. %). Как и в случае смесей НСООН—Н₂О, эти два эффекта частично компенсируют друг друга, в результате чего рН этих растворов, определенный с помощью цепей типа (Б), меняется медленнее с изменением состава растворителя, чем ra_{H}^p . По данным Шварценбаха и Стенсби⁷², еще медленнее меняется H_0 . При высоких содержаниях СН₃СООН значения рН перегоняют значения ra_{H}^p . Возможно, это связано с необычной зависимостью от состава

ТАБЛИЦА 9

Функции кислотности $\text{p}a_{\text{H}}^{\text{P}}$ и pH , адсорбционный потенциал уксусной кислоты, изменения компенсирующего напряжения цепи (В) и потенциала жидкостного соединения в цепи (В) для 0,01 М растворов HCl в смесях $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C

Концентрация CH_3COOH , мол. %	$\text{p}a_{\text{H}}^{\text{P}}$		pH	$\Delta\epsilon$, мВ	ΔE_{HA} , мВ	ΔE_j , мВ
	чистые растворы	растворы с добавкой энан- товой кислоты				
0	2,10	2,10	2,10	—	—	—
1	4,00	1,95	2,04	127	121	5
2	4,66	1,80	1,97	179	169	10
4	5,23	1,50	1,86	242	221	21
6	5,57	1,20	1,76	292	259	33
8	5,81	0,95	1,68	331	288	43
10	5,93	0,80	1,60	351	304	47
12	5,94	0,75	1,50	351	307	44
15	5,91	0,70	1,40	350	308	42
20	5,89	0,60	1,22	350	313	37
30	5,73	0,40	0,86	342	315	27
40	5,42	0,15	0,46	330	312	18
50	5,05	—0,15	0,02	318	308	10
60	4,66	—0,55	—0,50	311	308	3
70	4,18	—1,20	—1,15	315	318	—3
80	3,58	—1,90	—2,00	318	324	—6
90	2,84	—2,50	—2,85	295	316	—21
100 *	2,00	—3,25	—3,80	282	315	—33

* Найдено путем экстраполяции.

ва растворителя потенциала жидкостного соединения, который смещается в отрицательную сторону при низких содержаниях CH_3COOH , достигает экстремума при 10—15 мол.% CH_3COOH , а затем медленно смещается в положительную сторону при высоких концентрациях. Такое поведение ΔE_j кажется странным и может быть связано с экспериментальной ошибкой. На эту же мысль наводит и тот факт, что функция ΔE_{HA} для уксусной кислоты не достигает значений, характерных для капроновой и других карбоновых кислот, а кривая зависимости ΔE_{HA} от состава смеси $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}$ проходит через максимум. Вероятно, при высоких содержаниях CH_3COOH введение в состав растворов капроновой кислоты не приводит к достаточной стабилизации поверхностного потенциала. Вопрос о стабилизации χ -потенциала в системе $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}$ требует дальнейшего исследования.

Допущение постоянства поверхностного потенциала использовано для определения эффектов среды ионов H^+ при переходе от воды к метанолу в работе⁷³; для стабилизации поверхностного потенциала разбавленных растворов HCl в спирто-водных растворителях использован гептиловый спирт. Результаты иллюстрируются табл. 10. В отдельных чертах они сходны с результатами для смесей $\text{HCOOH} - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}$. В частности, в области малых содержаний CH_3OH в составе растворителя резко меняются как кислотность среды ($\text{p}a_{\text{H}}^{\text{P}}$), так и потенциал жидкостного соединения. Поэтому в цепи типа (Б) сдвиг потенциала водородного электрода, обусловленный изменением кислотности среды, перекрывается соответствующим более резким смещением ΔE_j , в силу чего значения pH , измеренные с помощью этой цепи, дают неправильную информацию о кислотности спирто-водных растворов HCl . В отличие от поведения смесей $\text{HCOOH} - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CH}_3\text{COOH} -$

ТАБЛИЦА 10

Компенсирующие напряжения цепи типа (В), потенциалы жидкостного соединения в цепи типа (В), адсорбционные потенциалы CH_3OH и $\log \gamma_{\text{H}^+}^{\text{op}}$ для водородных ионов разбавленных растворов HCl в смесях $\text{CH}_3\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C

Концентрация CH_3OH , мол. %	$\Delta\epsilon$, мв	ΔE_f , мв	$\Delta E_{\text{CH}_3\text{OH}}$, мв	$\log \gamma_{\text{H}^+}^{\text{op}}$	Концентрация CH_3OH , мол. %	$\Delta\epsilon$, мв	ΔE_f , мв	$\Delta E_{\text{CH}_3\text{OH}}$, мв	$\log \gamma_{\text{H}^+}^{\text{op}}$
2	107	7	100	0,12	40	344	58	286	1,12
4	168	13	155	0,20	50	353	66	288	1,25
6	201	17	184	0,29	60	360	73	287	1,31
8	230*	21	209	0,36	70	365	79	286	1,27
10	248	24	224	0,41	80	369	84	285	1,02
20	301	39	262	0,70	90	372	89	283	0,72
30	328	50	278	0,93	100	375	93	282	0,77

— H_2O малые добавки органического растворителя приводят не к увеличению, а к снижению кислотности среды, а потенциал жидкостного соединения смещается не в отрицательную, а в положительную сторону.

Отмеченные особенности, а также обсужденные ранее результаты для систем $\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$, $\text{HClO}_4-\text{H}_2\text{O}$, $\text{HBr}-\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$ и $\text{N}_2\text{H}_4-\text{H}_2\text{O}$ наводят на мысль, что существует по крайней мере качественная корреляция между изменениями кислотности среды и соответствующими изменениями величины потенциала жидкостного соединения: рост кислотности сопровождается смещением потенциала жидкостного соединения в отрицательную сторону, а снижению кислотности среды соответствует смещение ΔE_f в положительную сторону. Другими словами, со снижением основности среды тенденция ионов H^+ пересечь границу раздела исследуемый раствор — насыщенный раствор KCl проявляется в меньшей степени, чем для ионов противоположного знака. Количественной корреляции, однако, обнаружить не удается. Здесь уместно упомянуть, что мысль о связи кислотно-основных взаимодействий в растворах с аномальным механизмом переноса зарядов за счет иона H^+ уже высказывалась в литературе⁷⁴. Анализируя далее результаты экспериментов по стабилизации χ -потенциала спирто-водных растворов HCl , следует отметить, что имеется качественное согласование между результатами, полученными из анализа зависимости от состава спирто-водного растворителя функций $\log \gamma_{\text{H}^+}^{\text{op}}$, $\log \gamma_{\text{H}^+}$ и H_0 ^{8, 55}. Резкое снижение кислотности среды при небольших добавках метанола к воде согласуется с изменениями других объемных свойств электролитов в смесях спиртов с водой и с изменениями объемных свойств и самих смесей, что объясняется стабилизацией структуры воды в присутствии молекул спиртов^{75, 76}.

Известно, что добавка к воде минеральных солей обычно приводит к увеличению поверхностного натяжения образующихся растворов, в силу чего поверхностный слой таких растворов обеднен электролитом. По расчетам ряда авторов^{77, 78} толщина поверхностного слоя, лишенного электролита, для разбавленных водных растворов сильных электролитов составляет от 3 до 5 Å. Это позволяет предполагать, что поверхностный потенциал растворов электролитов, ионы которых проявляют слабую тенденцию специфически адсорбироваться на границе раздела раствор — воздух, не будет существенно отличаться от поверхностного потенциала чистой воды. То же справедливо и для достаточно разбавленных растворов слабых электролитов, не очень активных на поверх-

ности раздела раствор — воздух. Если сказанное справедливо, то вольта-цепи типа (А) или (А') могут быть применены для сравнения активностей индивидуальных ионов (в частности, кислотности среды) в таких растворах или для оценки ΔE , без введения в исследуемые растворы поверхностно-активных агентов для стабилизации поверхностного потенциала. Прямые указания на слабое влияние электролитов на поверхностный потенциал растворов имеются в работах^{79–81}. Сравнение кислотности стандартных буферных растворов без стабилизации χ -потенциала выполнено в работе⁸², где показано, что полученные с помощью вольта-цепи типа (А) значения $ра_{H^+}$ не отличаются от соответствующих значений $ра_H$ (в пределах 0,02). Исключение составил стандартный бифталатный буферный раствор по вполне ясной причине; по данным Каменьского с сотр.⁸³, как бифталат калия, так фталевые кислоты поверхностно-активны.

Сравнение кислотности слабых растворов HCl и стандартных буферных растворов на фоне высоких концентраций нейтральных солей выполнено в работах^{84, 85}. Основной результат этих работ состоит в том, что значения $ра_{H^+}$ и pH совпадают в довольно широких пределах концентраций солевого фона. Так, для 0,01 М HCl значения pH и $ра_{H^+}$ совпадают до концентрации LiCl — 3,5 М, NaCl — 3,0 М и KCl — 1,5 М. Расхождения между pH и $ра_{H^+}$ при более высоких содержаниях нейтральных солей естественно объяснить сдвигом χ -потенциала раствора, обусловленным появлением ионов электролита в поверхностном слое. При этом анионы, будучи слабее гидратированными, в среднем располагаются ближе к границе раздела раствор — воздух, чем катионы. Определенное суждение можно сделать о диффузионном потенциале на границе раздела концентрированных солевых растворов с насыщенным раствором KCl. Факт совпадения pH и $ра_{H^+}$ в довольно широком интервале концентраций нейтральных солей говорит о том, что диффузионный потенциал мало меняется с концентрацией соли и измерения pH солевых растворов в цепях с переносом достаточно надежны. Ожидать заметного влияния кислотности на ΔE , в концентрированных солевых растворах, подобного обнаруженному в обсужденных ранее системах, не приходится, так как перенос зарядов через жидкостное соединение осуществляется не ионами H^+ , а ионами солей.

В заключение отметим следующее. С помощью техники стабилизации поверхностного потенциала растворов можно получить информацию о термодинамических характеристиках индивидуальных ионов и потенциалах жидкостного соединения, находящуюся в хорошем согласии с данными, полученными с помощью других внутрермодинамических методов. В ряде случаев она дает возможность получить совершенно новые данные (например, для систем $HCOOH-H_2O$, $CH_3COOH-H_2O$, NH_3-H_2O , $N_2H_4-H_2O$), до сих пор недоступные другим методам. Техника стабилизации χ -потенциала растворов позволяет получить достаточно точные значения адсорбционных потенциалов ряда веществ (например, HCl, HBr, $HClO_4$, $HCOOH$, CH_3COOH , CH_3OH , NH_3 , N_2H_4) на границе раздела раствор — воздух, что до сих пор не удавалось сделать из-за смешиваемости этих веществ с водой и вследствие этого из-за влияния потенциалов жидкостного соединения. Знание адсорбционных потенциалов дает возможность построить шкалу χ -потенциалов для ряда растворителей и сред (если принять за нулевую точку отсчета χ -потенциал воды, об абсолютном значении которого пока нет надежной информации): CH_3OH (280—290 мв); $HCOOH$ (320—330 мв); CH_3COOH (320—350 мв); HCl— H_2O , 20 мол. % (около —350 мв); HBr— H_2O , 25 мол. % (около —210 мв); $HClO_4$ — H_2O , 10 мол. % (около —115 мв);

$\text{NH}_3\text{—H}_2\text{O}$, 10 мол. % (около 290 мв) и $\text{N}_2\text{H}_4\text{—H}_2\text{O}$, 18 мол. % (около 330 мв). Шкала χ -потенциалов может явиться полезной для получения информации о химических потенциалах индивидуальных ионов на основе экспериментальных данных по реальным потенциалам этих ионов.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. A. Guggenheim, J. Phys. Chem., 33, 842 (1929); 34, 1758 (1930).
2. Э. Гуггенгейм, Современная термодинамика, Гостехтеоретиздат, М.—Л., 1941.
3. Н. А. Измайллов, Электрохимия растворов, «Химия», М., 1966.
4. I. Oppenheim, J. Phys. Chem., 68, 2959 (1964).
5. M. Salomon, C. G. Enke, J. Chem. Phys., 43, 3989 (1965).
6. H. Strehlow, В сб. The Chemistry of Non-Aqueous Solvents, ed. J. J. Lagowski, Academic Press, New York, 1966.
7. Р. Бейтс, Определение pH. Теория и практика, «Химия», Л., 1972.
8. О. Попович, Crit. Rev. Anal. Chem., 1, 73 (1970).
9. A. J. Parker, R. Alexander, J. Amer. Chem. Soc., 90, 3313 (1968).
10. I. M. Kolthoff, Pure and Appl. Chem., 25, 305 (1971).
11. N. Bjerrum, E. Larsson, Z. phys. Chem., 127, 358 (1927).
12. I. I. Ojima, Sci. Rpt. Tohoku Univ., First Ser., 41, 129 (1957).
13. R. Alexander, A. J. Parker, J. H. Sharp, W. E. Waghorne, J. Amer. Chem. Soc., 94, 1148 (1972).
14. В. А. Плесков, Усп. химии, 16, 254 (1974).
15. H. Strehlow, H. M. Koepp, Z. Electrochem., 62, 373 (1958).
16. Н. А. Измайллов, ЖФХ, 34, 2414 (1960).
17. Н. А. Измайллов, ДАН, 126, 1033 (1959); 149, 884, 1103 (1963).
18. E. Grunwald, в сб. Electrolytes, Proceedings of an International Symposium, held in Trieste, June 1959, ed. B. Pesce, Pergamon Press, Oxford, London, New York, Paris, 1962, p. 62.
19. C. L. de Ligny, H. J. M. Denessen, M. Alfenaar, Rec. Trav. Chim., 90, 1265 (1971).
20. Solute-Solvent Interactions, Eds. J. F. Coetzee, C. D. Ritchie, Marcel Dekker, New York, 1969.
21. Р. Парсонс, Некоторые проблемы современной электрохимии, ИЛ, М., 1958, гл. III.
22. А. Н. Фрумкин, Тр. V физико-химической конференции по свойствам растворов электролитов, Л., 1930, стр. 205.
23. E. Lange, K. P. Miscenko, Z. phys. Chem., A149, 1 (1930).
24. O. Klein, E. Lange, Z. Electrochem., 43, 570 (1937).
25. N. S. Hush, Austr. J. Sci. Res., A1, 480 (1948).
26. К. П. Мищенко, Э. И. Квят, ЖФХ, 28, 1451 (1954).
27. J. E. B. Randles, Trans. Faraday Soc., 52, 1573 (1954).
28. N. H. Fletcher, Phil. Mag., 7, 74, 285 (1962).
29. А. Н. Фрумкин, З. А. Иофа, М. А. Герович, ЖФХ, 30, 1455 (1956).
30. J. E. B. Randles, D. J. Schiffrin, J. Electroanal. Chem., 10, 480 (1965).
31. B. Kamienski, Wiadomosci Chem., 49, 823 (1953).
32. E. J. W. Verwey, Rec. Trav. Chim., 61, 564 (1942); J. Amer. Chem. Soc., 48, 2589 (1926).
33. G. Passoth, Z. Electrochem., 60, 420 (1956).
34. H. F. Haffiwell, S. C. Nyburgh, Trans. Faraday Soc., 59, 1126 (1963).
35. J. A. Chalmers, F. Pasquill, Phil. Mag., 23, 88 (1937).
36. М. А. Измайллов, Ю. Ф. Рыбкин, Доповіді АН УРСР, вып. № 8, 1071 (1962).
37. B. Case, R. Parsons, Trans. Faraday Soc., 63, 1224 (1967).
38. B. Case, N. S. Hush, R. Parsons, M. E. Peover, J. Electroanal. Chem., 10, 360 (1965).
39. Z. Koczorowski, I. Zagórska, Roczniki Chem., 44, 911 (1970).
40. И. М. Ганшина, Б. Б. Дамаскин, Р. И. Каганович, Электрохимия, 8 (1972).
41. B. Jakuszewski, H. Scholl, Electrochim. Acta, 17, 1105 (1972).
42. В. А. Рабинович, ЖФХ, 38, 1331 (1964).
43. F. O. Koenig, Compt. rend. de la III Reunion CITCE, 1951, Manfredi, Milan, 1952, p. 299.
44. F. V. Kenrick, Z. phys. Chem., 19, 625 (1896).
45. Ю. Ф. Рыбкин, РЖХим., 18Б1015, 1973; депонировано в Черкасском отделении НИИТЭХИМ, 1973, № 10/73, деп.
46. В. А. Рабинович, А. Э. Никеров, В. П. Ротштейн, П. Н. Соколов, Вестн. Ленингр. ун-та, 4, вып. 1, 101 (1960).
47. Ю. Ф. Рыбкин, Тр. 2-й Респ. научно-техн. конф. по современным проблемам рН-метрии, СКБ АП, Тбилиси, 1968, стр. 22.
48. М. А. Измайллов, Ю. Ф. Рыбкин, Доповіді АН УРСР, вып. № 1, 69 (1962).

49. Ю. Ф. Рыбкин, Н. Ф. Шевченко, *Электрохимия*, 1, 46 (1965).
50. М. И. Винник, Р. Н. Круглов, Н. М. Чирков, *ЖФХ*, 30, 827 (1956).
51. С. Н. Rochester, *Organic Chemistry, A Series of Monographs*, vol. 17, Academic Press, London, New York, 1970.
52. Ю. Ф. Рыбкин, М. Г. Карпенко, *Электрохимия*, 6, 1805 (1970).
53. E. M. Arnett, G. W. Mach, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1177 (1966).
54. Ю. Ф. Рыбкин, М. Г. Карпенко, Сб. Адсорбция и двойной электрический слой в электрохимии, «Наука», М., 1972, стр. 87.
55. R. H. Boyd, см. 20.
56. А. Н. Фрумкин, Тр. Физ. хим. ин-та им. Карпова, вып. 2, 106 (1924).
57. J. E. B. Randles, *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, New York, John Wiley and Sons, Inc., 1962, p. 1.
58. Б. Г. Заславский, Ю. Ф. Рыбкин, В. М. Ведмеженко, *Электрохимия*, 6, 491 (1970).
59. Б. Г. Заславский, Ю. Ф. Рыбкин, *Электрохимия*, 6, 687 (1970).
60. R. Schaal, P. Favrier, *Bull. Soc. Chim. France*, 1959, 2011.
61. G. Yagil, *J. Phys. Chem.*, 71, 1034 (1967).
62. В. И. Лазарев, Ю. В. Мусеев, *ЖФХ*, 39, 445 (1965).
63. R. Stewart, J. P. O'Donnell, *Can. J. Chem.*, 42, 1681, 1694 (1964).
64. G. Schwarzenbach, R. Sulzberger, *Helv. Chim. Acta*, 27, 348 (1944).
65. J. T. Edward, I. C. Whang, *Can. J. Chem.*, 40, 399 (1962).
66. Yu. F. Rybkin, M. G. Karpenko, *Electrochim. Acta*, 11, 1135 (1966).
67. Ю. Ф. Рыбкин, М. Г. Карпенко, *Электрохимия*, 3, 672 (1967).
68. R. Stewart, T. Mathews, *Can. J. Chem.*, 36, 602 (1960).
69. А. Н. Фрумкин, Труды Физ. хим. ин-та им. Карпова, вып. 3, 3 (1924).
70. M. K. Chantooni, I. M. Kolthoff, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 7025 (1970).
71. Ю. Ф. Рыбкин, М. Г. Карпенко, см. 47, стр. 27.
72. G. Schwarzenbach, P. Stensby, *Helv. Chim. Acta*, 42, 2342 (1959).
73. Ю. Ф. Рыбкин, Т. Н. Середенко, *Электрохимия*, 8, 41 (1972).
74. В. П. Басов, Ю. А. Карапетян, А. Д. Крысенко, *Укр. хим. ж.*, 39, 1064 (1973).
75. К. П. Мищенко, Г. М. Полторацкий, Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов, «Химия», Л., 1968, стр. 250.
76. Г. А. Крестов, Термодинамика ионных процессов в растворах, «Химия», Л., 1973, стр. 145—146, 226, 230.
77. W. D. Harkins, E. C. Gilbert, *J. Amer. Chem. Soc.*, 48, 604 (1926).
78. A. K. Goard, *J. Chem. Soc.*, 1925, 2451.
79. J. E. B. Randles, *Disc. Faraday Soc.*, No. 24, 194 (1957).
80. Р. И. Каганович, А. Н. Фрумкин, *Электрохимия*, 9, 1338 (1973).
81. В. А. Рабинович, Т. Е. Алексеева, *ДАН*, 210, 1136 (1973).
82. Н. Ф. Шевченко, Ю. Ф. Рыбкин, В. В. Александров, *ЖАХ*, 20, 26 (1965).
83. B. Kamienski, H. Marczevska-Chromowa, B. Siwek, *Bull. Acad. polon. sci. Ser. chim. géolog., géography.*, 9, 355 (1961).
84. Ю. Ф. Рыбкин, Н. Ф. Шевченко, В. В. Александров, *Электрохимия*, 6, 1083 (1970).
85. Н. Ф. Шевченко, В. В. Александров, Тр. II Всес. конф. по теории растворов, Алма-Ата, 1971, стр. 344.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
монокристаллов, сцинтилляционных материалов
и особо чистых химических веществ, Харьков