

ZJAWISKA ELEKTRYCZNE NA GRANICACH FAZOWYCH ZILUSTROWANE PRZYKŁADEM RTĘCI W ROZTWORACH ETYLOKSANTOGENIANU POTASU I BROMKU DODECYLO-TRÓJMETYLO-AMONIOWEGO

1. WPROWADZENIE

U podstaw zrozumienia wszystkich zjawisk i procesów elektrochemicznych zachodzących na granicach fazowych leży poznanie struktury tzw. podwójnej warstwy elektrycznej.

W ostatnich latach badania doświadczalne i opracowania teoretyczne z tej dziedziny nauki przeżywają swój wielki renesans i бурлиwy rozwój. Przez ogromnej liczby prac oryginalnych pojawia się dużo artykułów przeglądowych oraz opracowań monograficznych. Szczególnie cennym i krytycznym przeglądem obecnego stanu wiedzy i perspektyw dalszych badań jest książka Delahay'a [1], zawierająca blisko tysiąc odnośników literaturowych. Również monografie ogólniejsze, dotyczące zjawisk powierzchniowych [2], zarówno w swych częściach ogólnych, jak i szczegółowych, przypisują zjawiskom elektrycznym zasadniczą rolę. Na pierwsze miejsce wysuwa się i tu badania struktury warstwy podwójnej oraz decydującą w wielu przypadkach rolę tej warstwy przy interpretacji procesów powierzchniowych.

W tej sytuacji, zamiast własnego ujęcia, celowe będzie omówienie jednego z lepszych przeglądów problematyki dotyczącej podwójnej warstwy elektrycznej, a mianowicie pracy Sparnay'a [3]. Sparnay sugeruje, że najrozmaitsze układy w których powstaje p.w.e. wykazują wiele zasadniczych podobieństw, a różnice są często tylko pozorne.

Podwójną warstwę elektryczną można zawsze uproszczyć do obrazu dwu równoległych płaszczyzn obsadzonych nośnikami przeciwnych ładunków elektrycznych. Utworzenie się podwójnej warstwy elektrycznej wymaga obecności dostatecznie ruchliwych nośników ładunków w graniczących fazach. Skutkiem powstania podwójnej warstwy elektrycznej jest utworzenie jakby kondensatora elektrycznego o określonych parametrach fizycznych, a w szczególności o określonej pojemności. Pojemność ta i związane z nią parametry oraz ich zmiany, a zwłaszcza wpływ adsorpcji substancji powierzchniowo aktywnych, daje możliwość mierzenia i interpretowania przebiegu wielu zjawisk występujących na granicach fazowych. Zakres badań w układach zwanych idealnie polaryzowalnymi można znacznie rozszerzyć, wymuszając zmianami zewnętrznej polaryzacji zmiany gęstości powierzchniowego ładunku σ w przewodniku.

Przyczyny powodujące separację ładunków na granicach faz, a więc powodujące powstanie podwójnej warstwy elektrycznej, mogą mieć bardzo rozmaity charakter.

Jak na przykład:

- polaryzacja zewnętrzna elektrod metalowych w roztworach, w których nie mogą zachodzić procesy elektrodowe zmienia gęstość powierzchniową elektronów w metalu i pociąga utworzenie w przylegającym do elektrody elektrolicie podwójnej warstwy elektrycznej w postaci kompensującego ładunku przestrzennego.
- wspólne jony sieci krystalicznej ciała stałego i otaczającego go roz-

- tworzenia elektrolitu, ulegając wbudowaniu w powierzchnię w stopniu uzależnionym od aktywności w roztworze, pociągając zmianę gęstości powierzchniowej ładunku, potencjału powierzchni i budowę podwójnej warstwy elektrycznej.

- utlenienie i "zakwaszenie" powierzchni półprzewodnika prowadzi do separacji elektronów, defektów i pojawienia się naładowanych stanów powierzchniowych, leżących u podstaw budowy podwójnej warstwy elektrycznej w półprzewodnikach graniczących czy to z fazą gazową, czy roztworem.

- każda specyficzna, adsorpcja wybiórcza jednego gatunku jonów na powierzchni - czy to anionów elektrolitu nieorganicznego na powierzchni rtęci, czy długocząsteczkowych organicznych kationów lub anionów na rtęci, lub na swobodnej powierzchni roztworu, musi być przyczyną zmiany gęstości powierzchniowej ładunku i powstania podwójnej warstwy elektrycznej.

- dla tak podstawowej i rozpowszechnionej w przyrodzie substancji - jak woda, sama orientacja powierzchniowa jej dipoli /obdarzonych znacznym momentem, około 1,8 D/ musi być przyczyną powstawania podwójnej warstwy elektrycznej.

Pomimo tak różnych przyczyn i mechanizmów powstawania podwójnej warstwy elektrycznej ogólne prawidłowości i konsekwencje termodynamiczne dla granic fazowych dają się ująć krótko w języku "nadmiarowych" funkcji termodynamicznych.

Niech układ składa się z dwóch faz /1 i 2/ ciągłych i homogenicznych aż do płaszczyzn rozdziału S, zawierającej cały obszar graniczny o własnościach odmiennych od graniczących faz jednorodnych. Energię swobodną powierzchni F^S można zdefiniować jako różnicę energii swobodnej całego układu F i sumy energii swobodnych faz homogenicznych F_1 i F_2 .

$$F^S = F - /F_1 + F_2/. \quad /1/$$

Podobnie definiuje się entropię powierzchniową S^S i molarne nadmiary powierzchniowe składników m_i^S . Warunkiem równowagi w układzie jest równość potencjałów elektrochemicznych składników wspólnych wszystkim fazom.

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + q_i \psi \quad /2/$$

Ogólne zależności termodynamiczne dają na potencjał termodynamiczny powierzchni wyrażenia :

$$G^S = F^S - \gamma A \quad /3/$$

$$G^S = \sum \mu_i m_i^S \quad /4/$$

gdzie γ jest napięcie powierzchniowe

A - pole powierzchni.

Podstawowe dla teorii elektrokapilarności równanie Lippmanna i wyrażenie na nadmiary powierzchniowe składników dają się wyprowadzić z wyrażenia Gibbsa

$$dF^S = -S^S dT + \gamma dA + \sum \bar{\mu}_i dm_i^S \quad /5/$$

Rozpatrując odwracalne przejście układu ze stanu w którym $\sigma = 0$ i $\psi = 0$ / punkt ładunku zerowego powierzchni, potencjał ładunku zero-

wego, maksimum krzywej elektrokapilarnej/, do stanu o określonej gęstości ładunku σ i potencjale ψ , parametry odnoszące się do stanu wyjściowego oznaczono indeksami o. / γ_o , F_o^s , G_o^s , μ_{io} itp/.

Wstawiając równanie /2/ do równania /4/ i rozpisując dla różnicy stanów, otrzymuje się

$$G^s - G_o^s = \sum_i \mu_{io} / m_i^s - m_{io}^s / + A \psi \quad /6/$$

zaś całkując równanie 5 dla $T = \text{const}$ i $A = \text{const}$ oraz rozpisując dla różnicy stanów otrzymujemy równanie

$$F^s - F_o^s = \sum_i \mu_{io} / m_i^s - m_{io}^s / + A \int_0^\psi d\psi \quad /7/$$

Wstawiając równania /6/ i /7/ do równania /3/ rozpisanego już dla różnicy stanów, otrzymuje się w końcu całkową formę równania Lippmanna

$$\gamma - \gamma_o = - \int_0^\psi \sigma d\psi \quad /8/$$

Równanie to ma dla wszystkich układów² podwójną warstwę elektryczną określony sens termodynamiczny. Można je też traktować jako człon w wiralnym równaniu stanu warstwy monomolekularnej.

Do scałkowania równania /8/ przy opisie konkretnych układów zawierających podwójne warstwy elektryczne potrzebny jest każdorazowo model takiego układu.

Najprostszy, ale i najpełniejszy w obecnej chwili, model podwójnej warstwy elektrycznej wynika z cyklu bardzo konsekwentnych prac Grahame'a. W modelu tym obszar warstwy podwójnej podzielony jest dwoma płaszczyznami równoległymi do powierzchni granicznej. Pierwsza płaszczyzna bliższa granicy faz, nosi nazwę wewnętrznej płaszczyzny Helmholtza, druga - zewnętrznej płaszczyzny Helmholtza. Położenie wewnętrznej płaszczyzny Helmholtza wyznaczają środki ciężkości anionów przy ich największym zbliżeniu do granicy faz, położenie zewnętrznej - odpowiednio - środki kationów. Od zewnętrznej płaszczyzny Helmholtza ku roztworowi rozciąga się część dyfuzyjna podwójnej warstwy elektrycznej. Aniony znacznie łatwiej tracą swą otoczkę hydratacyjną, ulegając często specyficznej, silnej adsorpcji, nawet na ujemnie naładowanych powierzchniach. Konsekwencją specyficznej silniejszej adsorpcji anionów w porównaniu z kationami jest zmiana potencjału zerowego ładunku ze stężeniem elektrolitu, zwana efektem Jesina - Markowa.

Dalszym ulepszeniem modelu było uwzględnienie faktu, że jony występują w płaszczyznach Helmholtza jako ładunki zlokalizowane, nie zaś rozmyte ze średnią gęstością. Skomplikowało to ujęcie matematyczne i doprowadziło do rozwinięcia metody obliczeń za pomocą wielokrotnych odbić zwierciadlanych. W wielu przypadkach gdy specyficzna adsorpcja jest słaba, wystarczy do opisu podwójnej warstwy elektrycznej dawniejsze przybliżenie modelu Sterna, łączące ujęcie wg Gouy'a rozkładu potencjału w dyfuzyjnej części podwójnej warstwy elektrycznej ze skończoną wielkością przeciw-jonów i ich zlokalizowaną adsorpcją w zwartej części podwójnej warstwy elektrycznej /izoterma typu Langmuira/. Do opisu struktury części dyfuzyjnej podwójnej warstwy elektrycznej stosuje się stale ujęcie Gouy'a /równania Poissona i Boltzmanna/, modyfikując je w kierunku korekcji zbyt upraszczających założeń wprowadzenia klasycznego.

Dla podwójnej warstwy elektrycznej pomyślanej jako płasko-równo-

legły kondensator o odległości płytek równej odległości l największego zbliżenia jonów do powierzchni

$$C_1 = \frac{A \epsilon}{4 \pi l} \quad /9/ \quad \left(c = \frac{d \sigma}{d \psi} \right. \quad \left. \begin{array}{l} \text{pojemność} \\ \text{różniczkowa} \end{array} \right)$$

gdzie ϵ stała dielektryczna ośrodka.

Gdy do warstwy zwartej przylega warstwa dyfuzyjna, wtedy pojemność całkowita C związana jest z pojemnością warstwy zwartej C_1 i warstwy dyfuzyjnej C_d zależnością

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_d} \quad /10/$$

W przypadku specyficznej adsorpcji można pomyśleć, że całkowita gęstość powierzchniowa ładunku przeciw-jonów $-\sigma$, podzielona została na gęstość powierzchniową ładunku specyficznie zaadsorbowanego $-\sigma_a$ w odległości l od powierzchni i gęstość ładunku pozostałą - w warstwie dyfuzyjnej $-\sigma_d$ wtedy:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_a + C_d} \quad /11/$$

W przypadku roztworów dostatecznie stężonych, /gdy charakterystyczna odległość Debye'a $\frac{1}{k}$ staje się bardzo mała/ można pominąć udział pojemności części dyfuzyjnej podwójnej warstwy elektrycznej w pojemności całkowitej.

Wykonując pomiary pojemności w roztworach zawierających dostatecznie stężony elektrolit podstawowy, można - baktując pojemność mierzoną jako pojemność warstwy zwartej - związać w dobrym przybliżeniu obserwowane zmiany pojemności ze stopniem pokrycia adsorpcyjnego powierzchni θ /przy ustalonym potencjale lub ładunku powierzchni/.

$$C_1 = \theta C_1^A + (1 - \theta) / C_1^0 \quad /12/$$

gdzie C_1^0 pojemność właściwa podwójnej warstwy elektrycznej mierzona w roztworze elektrolitu podstawowego,

C_1^A - pojemność właściwa podwójnej warstwy elektrycznej przy pełnym pokryciu adsorpcyjnym powierzchni badaną substancją.

Uściśleniu, a zwłaszcza ustaleniu potencjałowej zależności termodynamicznego odpowiednika wyrażenia /12/ poświęcono szczególnie dużo prac, wywodzących się ze szkoły Frumkina. Przegląd prac tej szkoły dał niedawno Damaskin [4] .

2. Część doświadczalna

W pracy niniejszej przedstawione zostaną wyniki pomiarów tensammetrycznych na rtęci w roztworach mieszanin etyloksantogenianu potasowego /EtXK/ [6] i bromku dodecylo-trójmetyloamonniowego /DTAB/ [7] a także wyniki doświadczeń dotyczących flotacji rtęci w roztworach tych odczynników.

Opierając się na wcześniejszych badaniach przeprowadzono pomiary wpływu obecności DTAB na przebiegi krzywych tensammetrycznych roztworów EtXK o takich stężeniach, aby:

- przebiegów nie komplikowała reakcja faradaiczna,
- zachodziła tylko reakcja odpowiadająca polarograficznej fali ksantogenu [6,8]
- zachodziły wszystkie charakterystyczne dla ksantogenu reakcje elektrodowe.

Na rys.1 zestawiono wyniki pomiarów dla mieszanin $3 \cdot 10^{-5} \text{M}$ EtXK z $1 \cdot 10^{-5} \text{M}$, $3 \cdot 10^{-5} \text{M}$ i $9 \cdot 10^{-5} \text{M}$ DTAB z wynikami uzyskanymi dla tych samych roztworów DTAB, ale przy nieobecności EtXK, aby móc prześledzić jak identyczny dodatek EtXK wpływa na przebiegi obniżenia adsorpcyjnych pojemności pochodzące od DTAB o stężeniu trójkrotnie niższym (krzywa 1 i 2, równym (krzywa 3 i 4) i trzykrotnie wyższym (krzywa 5 i 9).

W celu zbadania wpływu zmiany częstości sygnału pomiarowego zmierzono przebiegi krzywych tensammetrycznych w roztworach $7 \cdot 10^{-5} \text{M}$ EtXK, $7 \cdot 10^{-5} \text{M}$ DTAB oraz w mieszaninie tych odczynników, przy częstościach 20 i 710 Hz (Rys. 2).

Porównanie przebiegu krzywych 2,3 i 5 oraz 6 i 7 wskazuje, że maksimum wywołane reakcją elektrodową jonu EtX^- jest w obecności DTAB większe, a obniżenie adsorpcyjnej pojemności silniejsze. Dowodzi to, że obecność DTAB sprzyja nie tylko adsorpcji jonów EtX^- na rtęci, ale także adsorpcji produktu powstającego w reakcji elektrodowej. Na rys.3 pokazano wpływ wzrastającego stężenia DTAB / $1 \cdot 10^{-5} \text{M}$ krzywa 2, $5 \cdot 10^{-5} \text{M}$ krzywa 3/ na krzywe tensammetryczne w roztworach $2 \cdot 10^{-4} \text{M}$ EtXK.

Porównanie przebiegu krzywych tensammetrycznych /rys.4/ wykonanych w $1 \cdot 10^{-3} \text{M}$ EtXK (krzywa 1) i mieszaninie o stężeniu $1 \cdot 10^{-3} \text{M}$ EtXK i $6 \cdot 10^{-4} \text{M}$ DTAB (krzywa 3) wskazuje na wyraźne zbliżenie się potencjałów reakcji ksantogenu odpowiadających falom polarograficznym α i β , praktyczną niezmienną fali γ i wyraźne przesunięcie anodowego maksimum adsorpcyjno - desorpcyjnego M_a ku potencjałom bardziej ujemnym, jako skutek oddziaływania odczynników.

Na rys. 4 przedstawiono ponadto krzywe wykonane w roztworze $0,5 \text{M}$ KCl (krzywa 0) i $6 \cdot 10^{-4} \text{M}$ DTAB (krzywa 2).

W osobnej serii pomiarów, zilustrowanych na rys. 5, stwierdzono liniową zależność pseudopojemności faradaicznej mierzonej przy potencjale maksymalnym od stężenia roztworu EtXK /w zakresie stężenia 5 do $14 \cdot 10^{-5} \text{M}$ / w samym EtXK oraz jego mieszaninach z DTAB o ustalonym stężeniu.

Na znaczenie zjawisk i procesów elektrochemicznych w układach flotacyjnych zwrócił uwagę w swoich pracach Kamiński [9 do 14]. Z uwagi na zaobserwowany wcześniej [15] silny wpływ DTAB na sorpcję ksantogenu przez proszki metali oraz stwierdzone pomiarami tensammetrycznymi wzajemne ułatwianie adsorpcji na rtęci przebadano, korzystając ze specjalnej aparatury [16 do 18], wpływ tych odczynników na flotację rtęci.

Z dwóch badanych substancji tylko DTAB zmienia napięcie powierzchniowe wody a zatem przy porównywaniu ich działania flotującego, napięcie powierzchniowe roztworów ksantogenu doprowadzano dodatkami alkoholu etylowego do tej samej wartości jaką wykazują roztwory DTAB o analogicznych stężeniach.

Wyniki wydajności wyniesienia flotacji rtęci w zależności od stężenia EtXK i stężenia DTAB przedstawiają rys. 6 i 7. Na rys. 6 krzywa 1 przedstawia zależność wydajności flotacji rtęci od stężenia ksantogenu, krzywa 2 - od stężenia równomolekularnych mieszanin EtXK i DTAB, a krzywa 3 ilustruje wyniki pomiarów przeprowadzonych

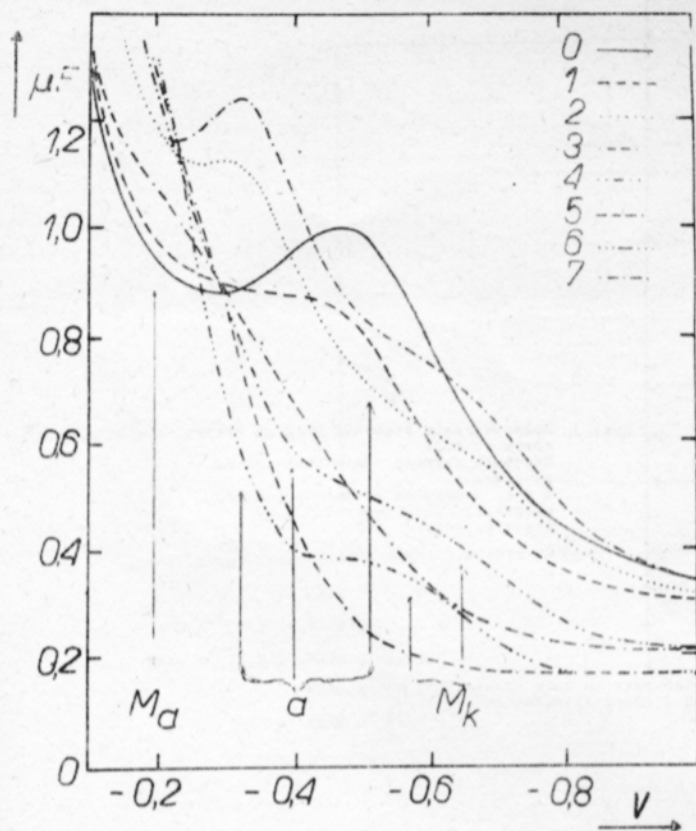
w $3 \cdot 10^{-5} \text{m}$ roztworze DTAB (punkt na osi W) i jego mieszaninach z małymi ilościami EtXK.

W doświadczeniach przeprowadzonych w roztworach DTAB, zależnie od zaliczenia rtęci, która w skutek hydrofobizacji ulega przylepieniu do ścian aparatu, do części wyflotowanej lub niewyflotowanej, otrzymuje się różne wyniki zobrazowane na rys. 7 krzywymi 1 i 1A. Krzywa 2 na tym rysunku jest identyczna z krzywą 2 z rys. 6, krzywa 3 natomiast odnosi się do wyników pomiarów przeprowadzonych w roztworze EtXK o stężeniu $4 \cdot 10^{-5} \text{m}$ (punkty na osi W) i jego mieszaninach z małymi dodatkami DTAB.

Uzyskane wyniki potwierdzają pogląd, że DTAB ułatwia adsorpcję ksantogenu na powierzchni rtęci, tak że już małe jego stężenia w roztworze wystarczają w tych warunkach do wysycenia adsorpcyjnego powierzchni, lub że wysycenie to występuje po krótszym czasie.

Literatura cytowana

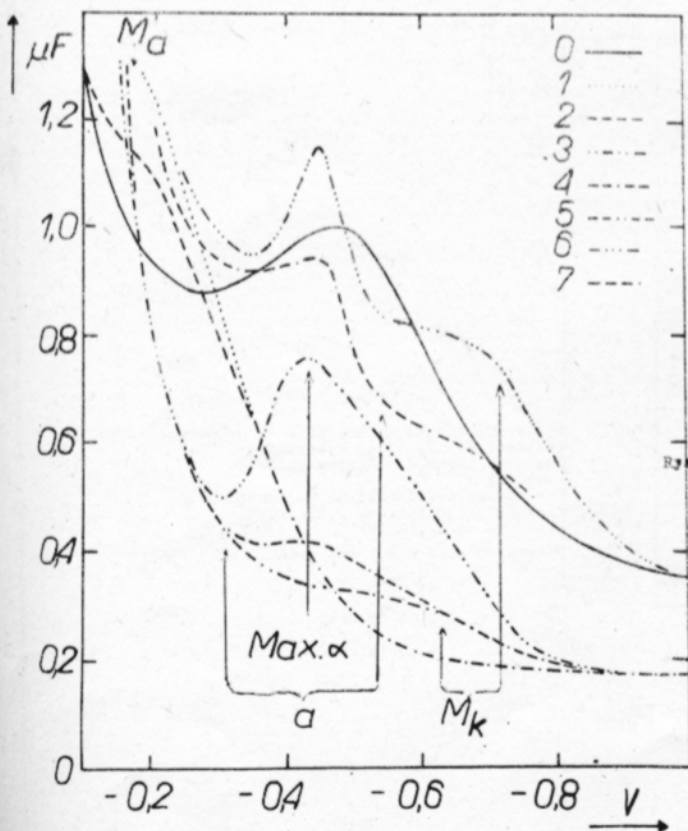
1. P. Delahay; Double Layer and Electrode Kinetics, New York 1965.
2. J.F. Danielli; Pankhurst K.G.A., Riddiford A.C., Recent Progress in Surface Science, New York 1964.
3. M.J. Sparnay; Original Lectures 3rd Intern. Congress of Surface Activity, Cologne 1960, Vol. 2, 232.
4. B.B. Damaskin; Electrochim. Acta, 9, 231, 1964.
5. H.H. Bauer B. Breyer; Alternating Current Polarography and Tensammetry, New York 1963.
6. A. Pomianowski; złożona do druku w Rocznikach Chem.
7. A. Pomianowski; materiały: III Intern. Vortragstagung für Grenzflächen Akt. St., Berlin 1966.
8. A. Pomianowski; Zeszyty Nauk. U.J., Prace chem., Z. 8, 87, 1963.
9. B. Kamiński; Przemysł Chem., 15, 201, /1931/.
10. B. Kamiński; Congres International d'Electricité, Paris 1932, 7-e Sect., Comm. No O-C.
11. B. Kamiński; Nature 129, 59, /1932/.
12. B. Kamiński, K. Karczewski; Roczniki Chem., 14, 375, 394, 1934.
13. B. Kamiński, L. Benis; Roczniki Chem., 17, 89, 1937.
14. B. Kamiński, A. Pomianowski; Bull. Acad. Polon. Sci. cl. III, 2, 81, 85, 89 /1954/.
15. A. Pomianowski, J. Leja, Trans. S.M.E., 307, Sept. 1964.
16. A. Pomianowski; Proc. 2nd Intern. Congress of Surface Activity, London 1957, vol. 3, 332.
17. A. Pomianowski, R. Liszka; Roczniki Chem., 34, 713, 717, 1960.
18. A. Pomianowski, R. Liszka; Zeszyty Nauk., Prace Chem., Z. 7, 13, 1962.



Rys. 1 Wpływ stałego dodatku EtXK na krzywe tensammetryczne w roztworach DTAB.

Częstość sygnału pomiarowego 20 Hz
kapilara B,
D = 7, /wartości średnie pojemności/
elektrolit podstawowy In KC1
Stężenia odczynników:

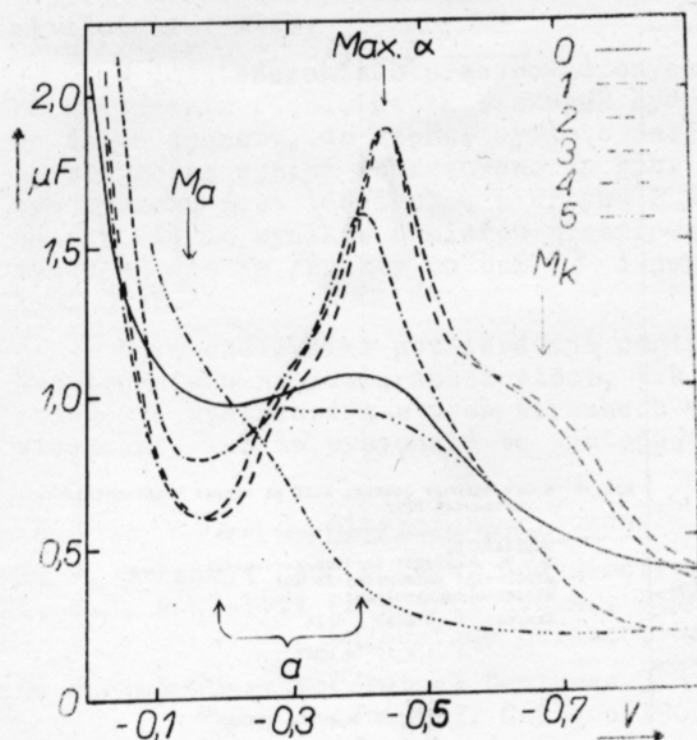
- Krzywa: 0 0 DTAB i EtXK
1 1×10^{-5} M DTAB
2 1×10^{-5} M DTAB, 3×10^{-5} M EtXK
3 3×10^{-5} M DTAB, 3×10^{-5} M EtXK
4 3×10^{-5} M DTAB, 3×10^{-5} M EtXK
5 9×10^{-5} M DTAB
6 9×10^{-5} M DTAB, 3×10^{-5} M EtXK
7 3×10^{-5} M EtXK



Rys. 2 Wpływ częstości sygnału pomiarowego na krzywe tensammetryczne roztworów DTAB i EtXK

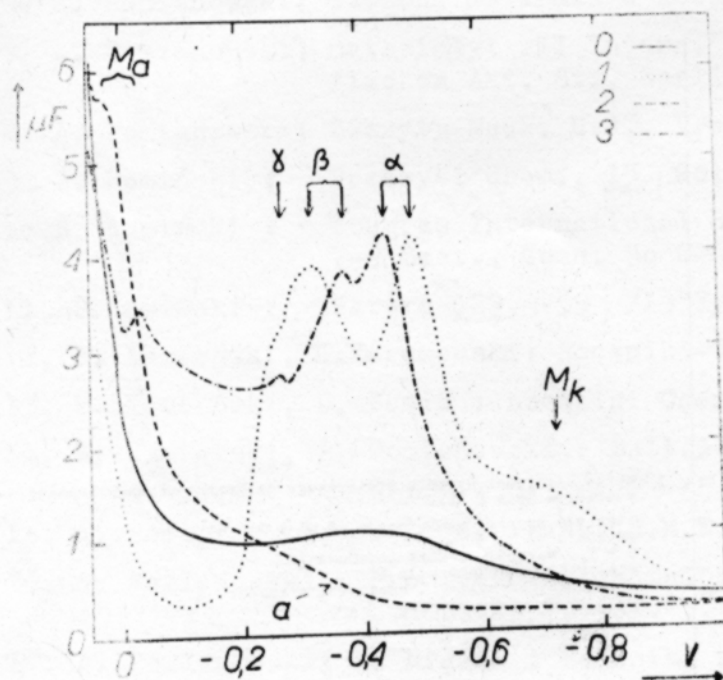
Częstość sygnału pomiarowego 20 Hz i 710 Hz
kapilara B
D = 7, /wartości średnie pojemności/
elektrolit podstawowy In KC1
stężenia odczynników i częstości sygnału:

- Krzywa: 0 0 DTAB i EtXK, 20 Hz
1 7×10^{-5} M DTAB 20 Hz
2 7×10^{-5} M DTAB 710 Hz
3 7×10^{-5} M DTAB, 7×10^{-5} M EtXK, 20 Hz
4 7×10^{-5} M DTAB, 7×10^{-5} M EtXK, 710 Hz
5 jak 4 lecz po odjęciu oszacowanej pseudopojemności reakcji
6 7×10^{-5} M EtXK, 20 Hz
7 7×10^{-5} M EtXK, 710 Hz



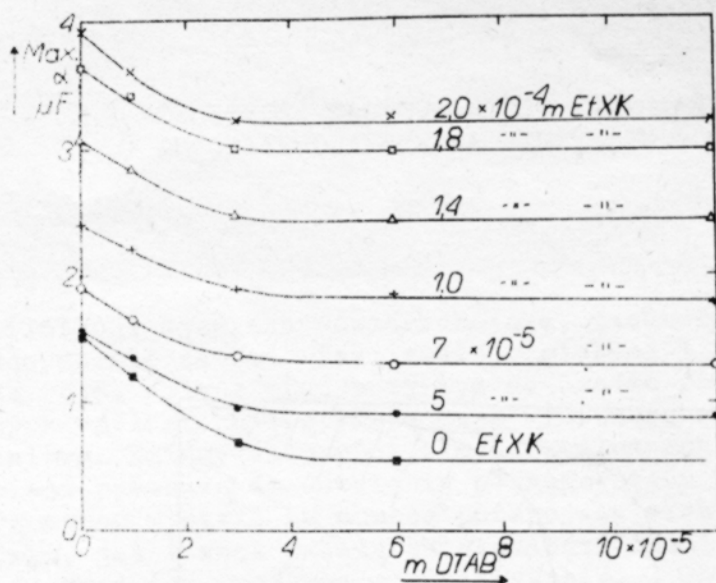
Rys. 3 Wpływ wzrostu stężenia DTAB na krzywą tensametryczną roztworu EtXx
Częstość sygnału pomiarowego 31 Hz
Kapilara 1
D = 6, /wartości średnie pojemności/
elektrolit podstawowy 0,5 M KCl
Stężenia odczynników:
Krzywa: 0 0 DTAB i EtXx 0,1 M KCl
bez dodatku ciec./

- 1 2×10^{-4} M EtXx
- 2 2×10^{-4} M EtXx, 1×10^{-3} M DTAB
- 3 2×10^{-4} M EtXx, 5×10^{-4} M DTAB
- 4 1×10^{-3} M DTAB
- 5 5×10^{-4} M DTAB

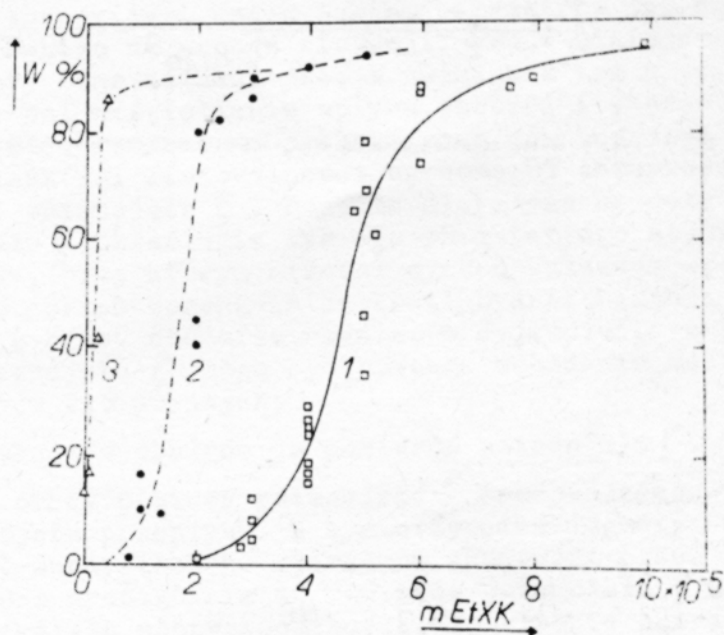


Rys. 4 Wpływ stężenia DTAB i EtXx na przebieg krzywych tensametrycznych przy wyższym stężeniu
Częstość sygnału pomiarowego 31 Hz
Kapilara 1
D = 6, /wartości średnie pojemności/
elektrolit podstawowy 0,5 M KCl
Stężenia odczynników:
Krzywa: 0 0,5 M KCl bez dodatku DTAB i EtXx

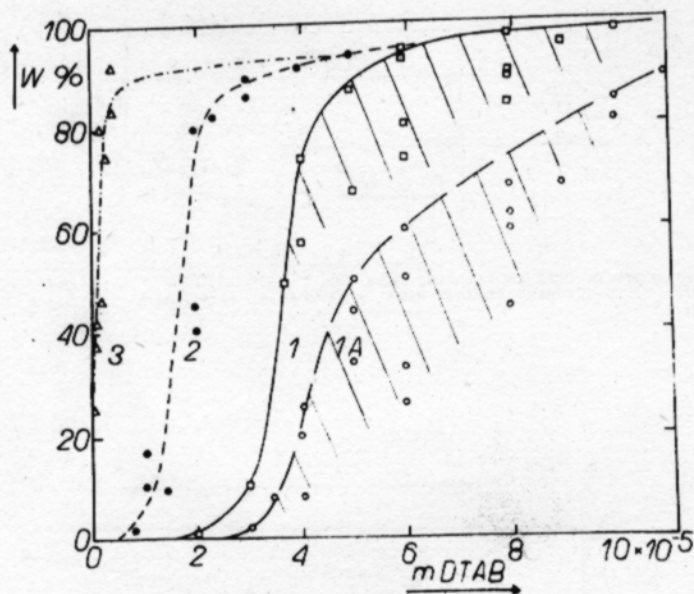
- 1 1×10^{-3} M EtXx
- 2 6×10^{-4} M DTAB
- 3 1×10^{-3} M EtXx, 6×10^{-4} M DTAB



Rys. 5 Wpływ stężenia DTAB na wysokość maksimum pseudopojemnościowego reakcji Max przy różnych stężeniach EtXK



Rys. 6 Wpływ dodatku EtXK na wydajność flotacji rtęci w roztworach DTAB



Rys. 7 Wpływ dodatków DTAB na wydajność flotacji rtęci w roztworach EtXX