

1995-08-28

Coadsorption of Para-toluene Sulfamide and 1.4-Butynediol at Mercury Electrode

Shukun Huang

Naixian Xie

De Gao

Qiang Liu

Recommended Citation

Shukun Huang, Naixian Xie, De Gao, Qiang Liu. Coadsorption of Para-toluene Sulfamide and 1.4-Butynediol at Mercury Electrode[J]. *Journal of Electrochemistry*, 1995 , 1(3): 313-318.

DOI: 10.61558/2993-074X.1300

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol1/iss3/12>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

对甲苯磺酰胺和1,4-丁炔二醇 在汞电极上的共吸附^①

黄树坤* 谢乃贤 高德 刘强

(湖南大学化学化工系,长沙 410082)

摘要 用电毛细曲线、微分电容曲线、Stuart模型和自洽场分子轨道法(CNDO/2)研究对甲苯磺酰胺和1,4-丁炔二醇在汞电极上的共吸附特性.此共吸附本质上是一种物理吸附.在其最大的吸附电位附近,二者分别以侧卧与平卧方式吸附于汞表面,并在共吸附层中表现出静电斥力作用.当两者的浓度相等时,1,4-丁炔二醇的吸附占优势.

关键词 共吸附, CNDO/2法, 对甲苯磺酰胺, 1,4-丁炔二醇

电镀时在镀液中同时加入初级光亮剂与次级光亮剂方可得到光亮镀镍层.一般认为光亮镀层与这两类光亮剂在电极上的共吸附密切相关.但迄今未见这两类光亮剂共吸附方面的研究报导.本文采用电毛细曲线、微分电容曲线、Stuart(CPK)分子几何结晶模型和近十多年来的量子化学方法,对镀镍初级光亮剂(对甲苯磺酰胺(PTS)),次级光亮剂(1,4-丁炔二醇(BD))在汞电极上的共吸附特性作了研究.

1 实验方法

用改装的883笔录式极谱仪摄取电毛细曲线.由XFD-7A信号源、阻容电桥和SBT-5示波器组合摄取微分电容曲线.研究溶液为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + (0 \sim 20) \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ BD}$ (A液)、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + (0 \sim 20) \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ PTS}$ (B液)和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ PTS} + (0 \sim 20) \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ BD}$ (C液),用 H_2SO_4 调节pH至4.6,汞和各试剂皆为AR级.用二次蒸馏水配制溶液,使用前溶液用高纯氮除氧.测定温度为 $22 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.由电毛细曲线与微分电容曲线分别求得BD、PTS的吸附平衡常数 B 、吸附自由能 $-\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$ 和吸附作用系数 $a^{[1,2]}$,并在BD、PTS的最大吸附电位 $E_{\text{max}} \approx -0.5 \text{ V (vs. SCE)}$ 测定了它们的吸附分覆盖度 θ_1 、 θ_2 、总覆盖度 $\theta (\theta = \theta_1 + \theta_2)$ 以及二种吸附分子间的相互作用系数 $a_3^{[3]}$.

用CNDO/2法^[4]计算了BD、PTS分子中各原子上的电荷分布,前线轨道能量差 $\Delta E_{\text{L-H}}$,BD中炔键、PTS中芳环上的 π 电荷密度 Q_{pr}^{π} ,BD分子中的OH基团、PTS分子中 SO_2NH_2 基团上O、N原子的超离域度 S_{O} 、 S_{N} ,BD与PTS分子中定域在OH、 NH_2 基团上的总电荷量 $Q_{\text{tot,OH}}$ 与 $Q_{\text{tot,NH}_2}^{[5,6]}$

① 本文1994-06-03收到,1995-01-10收到修改稿

和二分子的偶极矩 μ 等结构参数. 建立Stuart即CPK分子几何结晶模型, 采用的键长与键角数据取自^[7].

2 结果与讨论

2.1 共吸附特性

表1 为由A、B、C三种溶液中的电毛细曲线与微分电容曲线得到的BD、PTS的诸吸附参量: B 、 a 、 $-\Delta G_{ads}^0$ 、 S_m 和 S_c . S_m 为由饱和吸附量 Γ_m 求得的吸附分子的表观实测面积($S_m = \frac{10^{16}}{\Gamma_m \times 6.02 \times 10^{23}}$), S_c 则为按CPK模型计算出的吸附分子面积. BD与PTS共吸附时, 其总吸附覆盖度、分吸附覆盖度以及BD与PTS吸附分子间的作用系数由A、B、C三液的微分电容曲线求得. PTS浓度一定时 Q 、 Q_1 、 Q_2 、 a_3 和BD浓度的关系示于图1.

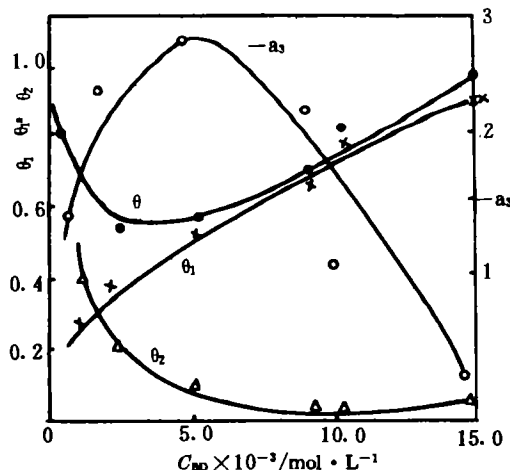


图1 共吸附层中BD与PTS的吸附覆盖度和吸附分子间的作用系数($C_{PTS} = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

Fig. 1 Coverages and interaction coefficient between BD and PTS in their coadsorption layer

表1 $E_{max} = -0.50 \text{ V (vs. SCE)}$ 时BD与PTS的吸附参数

Tab. 1 Some adsorption parameters of BD and PTS at $E_{max} = -0.50 \text{ V (vs. SCE)}$

吸附物	$B/L \cdot \text{mol}^{-1}$	a	$-\Delta G_{ads}^0 / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S_m \times 10^{-6} / \text{cm}^2$	$S_c \times 10^{16} / \text{cm}^2$
PTS(溶液B)	326	0.44	24.3	43.7	61 (flat) 21 (vertical)
BD(溶液A)	39.4	1.40	19.0	36.0	32
BD(溶液C)	28.5	0.97	18.2		

注:用电毛细曲线与微分电容曲线测量的相对误差约 $\pm 10\%$

电毛细曲线表明,在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 底液中,零电荷电位(PZC)为 -0.50 V ,加入PTS后PZC负移 $20 \sim 40 \text{ mV}$,加入BD后PZC正移 $40 \sim 70 \text{ mV}$,这与文献报导的芳族化合物使PZC负移、脂族化合物使PZC正移一致.而在一定浓度的PTS溶液加入BD后,则PZC从 -0.55 V 正移到 -0.50 V ,说明有BD自溶液本体进入PTS吸附层,发生BD和PTS的共吸附现象.

从表1和图1的结果可看出,BD、PTS在汞电极上有以下的共吸附特性:

(1)BD、PTS的吸附自由能 $-\Delta G_{ads}^0 < 30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,可知其单组分吸附与共吸附都不是化学吸附,而是一种物理吸附,它们在电极表面的吸附强度并不大.

(2)与BD、PTS单组分吸附层分子间存在引力作用($a > 0$)不同,在两者的共吸附层中,在BD与PTS分子间存在相互斥力($a < 0$).

(3)BD、PTS既可共吸附于电极表面,又可各自单独吸附,因此两者的共吸附并非诱导共吸附,而是一种平行共吸附^[8].

(4)在共吸附层中BD的吸附强度与其单组分吸附时的相近,而PTS的则有所减弱.当BD、PTS的溶液浓度相等时,BD在共吸附层中的吸附占优势.

2.2 共吸附层结构

从CPK模型(图2)计算的分子面积 S_c 与实测的分子面积 S_m 比较可知(表1),在BD、PTS的最大吸附电位时,BD以平卧(船式)、PTS以侧卧(椅式)吸附于汞表面.可以根据CNDO/2计算的分子中电荷分布(图3)对此进行解释.即BD分子中,其电荷呈对称均一分布, $-C\equiv C-$ 骨架

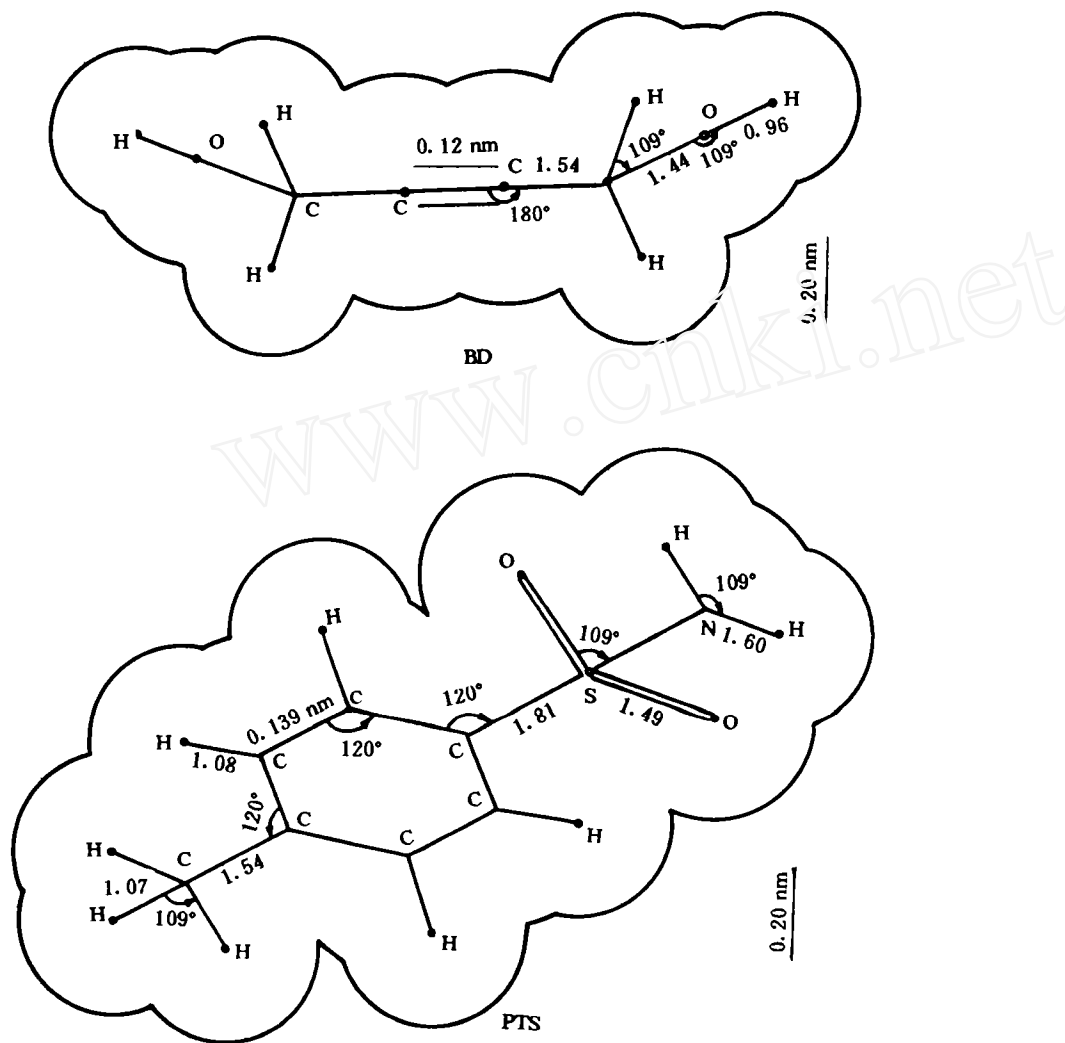


图2 BD与PTS分子的CPK模型

Fig. 2 CPK models of BD and PTS

表2 用CNDO/2法计算的BD与PTS分子的结构参数
Tab. 2 Structural indexes of BD and PTS computed by CNDO/2

分子	$\Delta E_{L-H}/\text{Hartree}$	$\Delta Q_{\text{par}}/e$	$S_o/e \cdot \text{ev}^{-1}$	$S_N/e \cdot \text{ev}^{-1}$	$Q_{\text{tot, OH}}/e$	$Q_{\text{tot, NH}_2}/e$	$\mu \times 10^{30}/\text{C} \cdot \text{m}$
BD	0.698 8	-0.028 8	-0.585 8		-0.106 8		9.9
PTS	0.507 5	-0.021 4(Pz)		-0.540 2		-0.103 9	34.1

上的 π 电子与汞表面的极化效应使BD倾向于平卧,其两个亲水性的OH端基则使之以一定的角度对称地朝向溶液本体.如再考虑到叁键的刚性较大以及OH基对 π 电子的活化效应,则BD分子将比其他偶数碳的二醇分子,如丁二醇^[9]更容易以Zig-Zag形式或船式平卧于汞表面.但在PTS分子中,其电荷则呈不对称分布.一方面PTS芳环 π 电子的极化效应和 $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4-$ 的憎水性有使芳核平卧于汞表面的倾向,另一方面 $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ 基团的亲水性及 CH_3- 、 $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ 对芳环 π 电子极化的去活化效应却有利于PTS直立于汞表面,其综合的效应即表现为芳环平卧,而 $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ 则以树枝状斜向溶液本体,或者说PTS以侧卧或椅式吸附于汞表面.

BD的 $Q_{\text{tot, OH}}$ 、PTS的 $Q_{\text{tot, NH}_2}$ 皆有较大负值,BD与PTS难以通过OH与 SO_2NH_2 基团产生诱导共吸附.但这两个分子的 Q_{par} 相近,有可能通过极化效应而平行吸附于汞表面.此外,PTS吸附分子间引力小(表1),横向结合较为松弛,同时侧卧吸附时邻近二分子间空隙较大,这两因素都使较小的BD分子易从溶液本体进入PTS吸附层的空隙,形成许多PTS-BD-PTS并列的吸附层.

2.3 共吸附作用力的本质

汞原子的核外电子构型为 $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}s^2$,且无空f或空d轨道可与BD、PTS分子中O、N上的孤对电子形成共价力的化学吸附.汞的零电点为 $-0.45 \text{ V}(\text{vs. SCE})^{[10]}$,故在BD、PTS最大吸

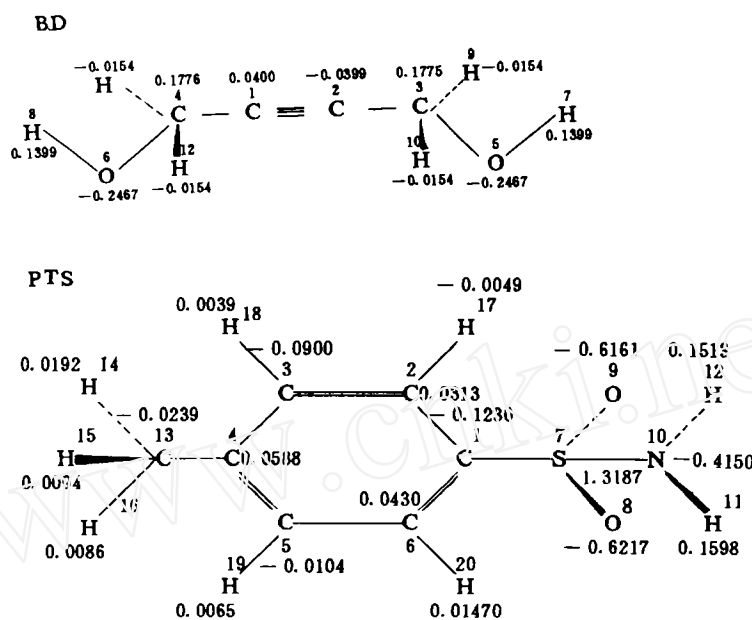


图3 BD和PTS分子中的电荷分布(单位:e)
Fig. 3 Charge distribution in molecules BD and PTS(unit: e)

附电位 -0.50 V (vs. SCE)附近,电极表面基本不荷电,从而BD、PTS与汞的偶极效应也较小.但BD、PTS都有一定的 π 电荷密度 Q_{par}^{π} ,可通过仑敦力而物理吸附于汞表面,其相应的吸附强度也不大.此外PTS的吸附自由能 $-\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$ 较BD的为大,这可能与PTS的 $E_{\text{L.E}}$ 较小有关^[3].

BD、PTS吸附分子间作用力与它们和汞表面的作用力不同.在BD和PTS的单组分吸附层中,一方面BD、PTS分子中O、N原子的超离域度为 $-0.55\sim-0.58\text{ e}\cdot\text{eV}^{-1}$,易受到亲核试剂攻击,二分子OH、NH₂基团间(或通过水分子搭桥)可形成OH \cdots O、NH \cdots N氢键.另一方面BD、PTS分子中OH、NH₂的总电荷密度 $Q_{\text{tot,OH}}^{\circ}$ 、 $Q_{\text{tot,NH}_2}^{\circ}$ 均约 -0.10 e ,在紧密排列的BD与PTS偶极子吸附层中,“头对头”的偶极子间静电斥力已趋显著.上述二种效应将同时对单组分吸附层分子间作用力作出贡献.现以BD吸附层分子间作用力为例作如下估算:对BD吸附分子OH基团间氢键键能值取 $21\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ^[11],而BD吸附偶极子间静电排斥能为^[12]

$$\bar{\omega} = \frac{\mu^2}{2\gamma^3}$$

对BD分子,其偶极矩 $\mu\approx 9.9\times 10^{-30}\text{ C}\cdot\text{m}$ (表2),偶极子间作用距离 $\gamma\approx 8\times 10^{-10}\text{ m}$ (图2),则得 $\bar{\omega}=9\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,即氢键效应可大于静电斥力效应,BD吸附层分子间呈现引力作用.PTS吸附分子与此类似,只是由于N-H \cdots N氢键较H-O \cdots H氢键弱,而其偶极矩又比BD的大,因此相应的吸附分子间引力作用也较弱.在BD与PTS共吸附层中,分子间作用力与单组分吸附层中的有所不同.由图2看出BD平卧、PTS侧卧时,SO₂NH₂与OH基团间H \cdots O或H \cdots N间距超过 0.2 nm ,且H原子不可能正好面向O或N原子,这将不利于BD和PTS两个吸附分子间形成氢键,即共吸附层将呈现两种偶极子间“头对头”的静电斥力作用.

在共吸附层中,BD偶极子受到两边PTS偶极子的静电斥力均衡,BD仍以键键紧贴汞表面的Zig-Zag形式平卧于汞表面,因此其在共吸附层中的吸附强度与其单组分吸附层的相近.而PTS受到BD的静电斥力不均衡,在SO₂NH₂端受到OH的静电斥力较大,这将迫使PTS以一定角度直立排布取向,削弱了芳环 π 电子的极化效应.因而易被BD分子和水分子排挤出吸附层,即在共吸附竞争中BD比PTS占优势.

本文承蒙厦门大学化学系田中群教授、吴辉煌教授评阅,并提出了宝贵意见,特此致谢.

Coadsorption of Para-toluene Sulfamide and 1,4-Butynediol at Mercury Electrode

Huang Shukun Xie Naixian Gao De Liu Qiang

(*Depart. Chem. Chem. Eng., Hunan Univ., Changsha 410082*)

Abstract The coadsorption characteristics of para-toluene sulfamide and 1,4-butynediol at mercury electrode have been studied by means of electrocapillary curve, differential capacity curve, Stuart model and the SCFMO method (CNDO/2). The coadsorption is a physical adsorption occurring

naturally. Lateral and flat orientations in the two adsorbates close to their maximum adsorption potential were considered respectively. Unlike attractive interactions of their own, there was a repulsive interaction at their coadsorption layer. A preferred adsorption of 1,4-butanediol occurred when they were at the same volume concentration.

Key words Coadsorption, CNDO/2 method, Para-toluene sulfamide, 1,4-butanediol

References

- 1 Partridge L, Tansley A, Porter A. The adsorption of Coamarin at a mercury electrode and its effect on metal deposition potentials. *Electrochim. Acta*, 1966, 11:517
- 2 Нестеренко, А, Балаханов К, Лошкарев М. Совместная адсорбция третбутиламина и третбутанола на амальгамном электроде. *электрохимия*, 1977, 13: 1 253
- 3 Боровая Н, Ламаскин Б. О совместной адсорбции спиртов и кислот жирного ряда. *Электрохимия*, 1972, 8: 416
- 4 黄树坤, 刘强, 谢乃贤等. 1,4-丁二醇在汞电极上的吸附特性. *湖南大学学报*, 1993, 20: 53
- 5 Andredli R, Barbieri L, Bendetti L et al. Adsorption of N-dansylglycine at the mercury-aqueous solution interface. *J. Electroanal. Chem.*, 1988, 251: 201
- 6 Quartieri S, Andredli R, Battistuzzi G et al. A theoretical study of the role of the substituents on a common molecular framework. *J. Electroanal. Chem., Bioelectrochemistry and Bioenergetics*. 1984, 12: 543
- 7 唐有祺编著. 结晶化学. 北京: 高等教育出版社, 1957: 284
- 8 田中群. 表面增强拉曼光谱研究电化学中的共吸附现象. *物理化学学报*, 1988, 4: 344
- 9 Moncelli M, Guidelli R. Trends in the electroadsorption of terminal glycols at the mercury/water interface. *J. Electroanal. Chem.*, 1990, 295: 239
- 10 Л·安德罗波夫著, 吴仲达等译. 理论电化学. 北京: 高等教育出版社, 1982: 274
- 11 Л·鲍林著, 卢嘉锡等译. 化学键的本质. 上海: 上海科学技术出版社, 1984: 461
- 12 В·德鲁斯著, 北京大学有机催化教研室译. 多相催化理论. 北京: 中国工业出版社, 1963: 92