

液-液界面电化学

● P·Vany-sek·著

● 罗颖华译

● 汪尔康审校

吉林大学出版社

液-液界面电化学

P. Vanýsek 著

吉林大学出版社

Lecture Notes in Chemistry
Electrochemistry on Liquid/Liquid Interfaces

P. Vanýsek

Springer—Verlag, 1985.

液—液界面电化学

P. Vanýsek 著

罗颖华 译

汪尔康 审校

*

吉林大学出版社出版 长春市第四印刷厂印刷

吉林省新华书店发行

*

850×1168 大32开 4.75印张 117 000字

1987年11月 第1版 1987年11月 第1次印刷

印数: 1—864册

ISBN 7—5601—0064—3/O·12

统一书号: 13323·31 定价: 0.95元

译 序

《液-液界面电化学》系《化学演讲札记》第三十九分册。

《化学演讲札记》是 Springer-Verlag 出版的一套丛书，主编是 Gaston Bethier 教授（法国巴黎大学生物物理化学研究所）、Michael J. S. Dewar 教授（美国得克萨斯大学化学系）、Hanns Fischer 教授（瑞士苏黎士大学物理化学研究所）、Kenichi Fukui 教授（日本东京大学烃化学部）、George G. Hall 教授（英国诺丁汉大学数学系）、Jürgen Hinze 教授（西德比勒费尔德大学化学系）、Hans H. Jaffe 教授（美国辛辛纳提大学化学系）、Joshua Jortner 教授（以色列拉特维夫大学化学研究所）、Werner Kutzelnigg 教授（西德波鸿大学理论化学教研室）、Klaus Ruedenberg 教授（美国衣阿华州立大学化学系）、Jacopo Tomasi 教授（意大利比萨大学化学化工系）。出版这套丛书之目的，在于迅速、高水平地报导化学研究和教学的最新进展，促进化学研究与教学。

《液-液界面电化学》一书，是美国北伊利诺斯大学化学系 P. Vanýsek 博士的一部关于液-液界面电化学的总结性的著述。该书参考了 500 多篇文献，概括了一九八五年前国际有关液-液界面电化学方面的最新成果，涉及了世界上各重要研究组的工作，是从事液-液界面电化学研究和教学的一部难得的引导性著述。

液-液界面又称油-水界面或两不互溶电解液界面。液-液界面电化学是七十年代中期开始发展的电化学新领域，是一种新的电分析化学方法。与医学、生物学以及工业生产有潜在的密切关系。翻译此书之宗旨，就是将此书推荐给国内有关专业

的教师、科研人员以及大学生和研究生，供他们在教学、科研或学习时参考，以促进国内液-液界面电化学的研究和教学。

由于时间仓促，误译或疏漏在所难免，望有关专家和广大读者批评指正。

罗颖华

1986年10月

符 号

a	活度
A	面积
AC	交流电
b	背向, 本底 (下标)
Bu	丁基
c	浓度
C	电容
D	扩散系数
DC	直流电
E	电位, 能量
Et	乙基
f	前向
f	频率
F	法拉弟常数
G	Gibbs 转移能
i	离子
i	电流
I	电流强度
I	虚数 (下标)
IR	电压降
ITIES	两种不相混溶电解质溶液间的界面
j	电流密度, 流量
k	速率常数
K	平衡常数
L	电感
L/L	液/液

m	卷积
Me	甲基
n	非水溶液
n	交换电子数
nb	硝基苯
o	油 (非水溶液)
ϕ	予前指数函数因子
p	苯基
Pe	戊基
Pr	丙基
PTC	相转移催化
PZC	零电荷电位
r	半径
R	电阻, 气体常数
R	有效值 (下标)
t	时间
tr	转移
T	绝对温度
TBA	四丁基铵
TEA	四乙基铵
TMA(TMeA)	四甲基铵
TPAs	四苯伸
TPB	四苯硼酸盐
U	电位
V	电位
w	水, 水相
z	传输离子电荷
Z	阻抗
α	电荷转移系数

β	$1 - \alpha$
Δ	差数
ϵ	介电常数
μ	化学位
$\tilde{\mu}$	电化学位
ϵ	过渡时间, 时间常数
ϕ	伽伐尼(内)电位, 静电电位, 相位角
ω	角频率

目 录

第一章	绪 言	(1)
第二章	理 论	(8)
2.1	平衡条件	(8)
2.2	Nernst 电位	(10)
2.3	单离子Gibbs 转移能	(11)
2.4	理想可极化L/L界面	(23)
2.5	氧化还原体系的平衡	(24)
第三章	实验装置	(26)
3.1	电极的构形	(26)
3.2	准参比电极	(27)
3.3	参比电极	(28)
3.4	四电极恒电位仪	(29)
3.5	惯用符号	(30)
3.6	实验装置	(31)
3.7	电解液滴电极	(31)
3.8	稳态界面	(35)
3.9	计时电位法	(36)
3.10	循环伏安法	(42)
第四章	L/L界面双电层	(44)
第五章	流过界面的电流	(57)
第六章	媒介性质	(69)
第七章	阻抗测量	(85)
7.1	交流电桥法	(91)
7.2	Lissajous图示法	(91)
7.3	相敏检测	(92)
第八章	相转移催化	(95)
	参考文献	(98)

第一章 绪 言

穿过两种不相混溶液体媒介的界面的电荷转移，在自然过程中以及人为设计的应用中，起着重要的作用。穿过生物膜的离子转移，带液膜和类似传感器的离子选择电极的行为，萃取过程，相转移催化，以及电分析化学的许多应用，均可视为这方面的例子。

现在人们对两种不相混溶电解质间的界面（液-液 或 L/L 界面）的兴趣，起源于Koryta 的思想（Koryta, Vanýsek, B' rezima, 1976），即不相混溶液体间的界面，可以取作为与周围电解质接触的半个生物膜的简单模型。正是 Koryta，首先使用了 ITIES（Interface between Two Immiscible Electrolyte Solutions，即两种不相混溶电解质溶液间的界面）这个简称。总体来说，这个简称包括了本书所讨论的各种现象。生物物理研究和电化学研究，已经有了很好的实践。1791年，Luigi Galvani 在利用青蛙腿进行的经典实验中，发现了电、神经和肌肉之间的关系。正如 Koryta 和 Stulik（1983）在他们的一本书的引言中所概括的那样，在几十年的时间内，电生物物理现象的研究，并没有取得长足的进步，只不过进行了一些实验而已。例如，M. Faraday（Williams, 1965）研究了一种能发电的鱼所产生的电；Du Bois-Reymond（1848）曾指出，生物形成的界面具有类似于原生电池的某些性质。然而，在第一个电化学概念提出之前，无法解释生物膜的性质。Gibbs（1928）在1875年推导出了膜平衡热力学关系式。至于电解质溶液理论，提出得更晚，直到1887年才由 Arrhenius 创立。Nernst（1888和1889）和Plank（1890a-b）

对电解质溶液中传递的研究，可以视为一个重大的进展。Nernst和Riesenfeld (1902) 首次提出了一个有关L/L界面的实验。图1给出了取自这篇论文的电解池示意图。他们解决了恒定电流通过体系，即体系保持稳定的浓度梯度时的扩散-迁移的界面问题。此后，Riesenfeld (1902 a-b)又发表了两篇论文。上面提到的论文均局限于有支持电解质的情况。Sand (1901)

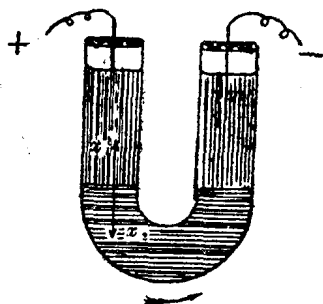


图4 Nernst和Riesenfeld液-液
(苯酚-水)界面电化学实验

导出了一个与之有关的解，其结果被用来测定非水溶液相中的传递数 (Nernst, Riesenfeld, 1902; Riesenfeld, 1902 a)。当然，早期人们很可能为不相混溶界面所吸引，甚至为其电性质所迷惑。例如，Krouchkol 在1886年就发表了一篇论文，阐述了液-液界面的电毛细现象。

严格说来，膜电化学开始于Ostwald (1890) 的工作。本世纪初，Overton (1902) 和Bernstein (1902) 提出了有关细胞和组织的膜理论，其原理直到今天仍然正确。

在许多年内，液-液界面的研究，一直局限于不同电解液存在下，水和非水相之间的平衡或稳态电位差 (Baur, Kronman, 1917; Beutner, 1913a-b, 1918; Cremer, 1906; Haber, Klemensiewicz, 1909; Riesenfeld, 1902b; Riesenfeld, Reinhold, 1909)。Kandidow (1911, 1913) 研究了硝酸双氧铀存在下水-乙醚界面的电毛细现象。Bell (1982) 第一次给出了液/液界面氧化还原反应速率的处理。关于喹啉/水体系中化学和电化学平衡的确切的热力学叙述是由Bonhoeffer, Kahlweit 和 Strehlow (1953, 1954) 做出的。更详细的工作是由Karpfen和Randles (1953), Kahlweit和Strehlow (1954)。

以及Sollner和Shean (1964) 完成的。

L/L界面的新实验直到50年代中期才开始。当时, Dupeyrat 和 Guastalla (1956) 研究了电流通过水/硝基苯界面对界面电位差的影响。Guastalla (1956, 1957) 也开始了对电吸附的研究。在溴化乙酰基三甲基铵在水和硝基苯体系中, 他观察了电流通过界面时界面张力的变化。Blank和 Feig(1963), Dupeyrat (1964a-b), Dupeyrat和Michel (1967, 1969) 及 Watanabe等(1967), 也研究了类似的体系。Blank(1966) 分析了这些结果, 进而指出电吸附效应是由于界面上表面活性物质的聚集和消耗而引起的。这些研究导致了界面运动的发现。对界面运动, 有些人已进行了研究, 本书将在有关电流的一章中加以讨论。

Boguslavskii 和 Gugeshashvili(1972) 测量了氯化钾和苦味酸钾存在下水-异戊醇界面的Volta电位。他们在另一篇文章中, 提出了特制盐桥这一实际可行的办法, 来消除水-硝基苯-水体系中的接触电位 (Gugeshashvili, Lozhkin, Boguslavskii, 1974)。Gavach (1973), Gavach 和 Savajols (1974) 分别测量了水和硝基苯间存在于两相中的各种离子的平衡电位的响应。

Gavach, Mlodnicka 和Guastalla (1968) 第一次尝试测量两个不相混溶电解质界面的极化曲线。他们将体系搅拌, 从而得到一个稳定的数值。Guastalla(1970)测量了在外加三角形电压扫描时流过L/L界面的电流。由于没有采用稳压控制, 所得曲线严重畸形, 不然的话, 应是一些循环伏安图形。不过, 在这篇论文中, 引入水溶液相的亲水性盐桥(KCl)和非水溶液相的疏水性盐桥(十四烷基三甲基苦味酸化合物), 这是一个重要贡献。Gavach和他的合作者最先记录出计时电位图 (Gavach, Seta, Henry, 1974; Gavach, 1969; Gavach, d'Epenoux, 1974; Gavach, Henry, 1972, 1974)。

Hung (1980, 1983) 和Koczorowski 讨论了L/L界面的平衡态和伽伐尼电位差。电化学平衡原理一直以可以分析评价和比较的方式,普遍地应用于界面体系 (Buck, 1978a-c, 1979, 1981a-b; Buck, Hackleman, 1977) 。 Rais (1971) 给出了从分部测量得到不同离子在水和硝基苯间单离子转移的标准吉布斯能量, 后来这些数据被总结在一本 IUPAC的出版物中 (Marcus, 1983) , 最新的搜集资料列在表 1 中。

L/L 界面双电层的性质已有许多早期的工作(Kahlwit, Strehlow, 1954;Guastalla, 1973;Gavach, Henry, Sandeaux, 1974; Gavach, Seta, d'Epenoux, 1977; Schuhman, Seta, 1979, 1980; Gros, Gromb, Gavach, 1978; Seta, d'Epenoux, Gavach, 1979; Boguslavskii 等, 1976, 1977; d'Epenoux 等, 1979; Dupeyrat, Nakache, 1977)。继 Samec, Mareček 和 Homolka (1981) 关于水-硝基苯界面电容阻抗测量的报道后, 又发表了一系列关于双电层的论文。Reid, Melroy 和 Buck (1983), 一直采用滴压法研究在硝基苯和水可逆分配电解质溶液间L/L界面上的界面张力。Reid, Vanýsek 和 Buck (1984a) 还测量了硝基苯-水的护住界面的微分界面电容。最近 Mareček 和 Samec (1983a, 1985) 采用恒电流脉冲法测量了欧姆电压降和界面电容。

利用适当实验装置, 可以使两个不相混溶的电解质溶液的界面与金属电极/电解质溶液的界面相似 (Koryta, Vanýsek, Březina, 1977; Koryta等, 1978, 1980; Koryta, 1980, 1981; Koryta, Vanýsek, 1981)。因此可以用类似于那些研究金属电极的方法来研究L/L界面。

然而, 离子穿过不相混溶的电解质/电解质界面的传输, 在许多方面不同于发生在电解质/金属界面的过程 (Melroy, 1982) 。

1. 必须考虑到扩散-迁移遵循于Nernst-Planck方程, 而

不是 Fick 的第一定律。

2. 因为盐的分配平衡关系，必须考虑到相反符号的离子的界面传输。

3. 分配平衡是一种非线性离子化过程，会导致不可解的方程。

最广泛应用的实验方法是计时电位法、电解质溶液滴极谱法、循环伏安法和阻抗测量法。在讨论这些方法的有关章节中，本书均列出了大量的参考文献。由于研工作开展得越来越多，液-液界面领域的其他实验方法也正在逐渐形成。例如，Albery, Choudheri 和 Fisk (1984) 提出了壁式喷射电极法 (Wall jet electrode approach)，Girault和Schiffirin(1984c) 利用束流喷射电极 (Streaming jet electrode) 测量了零电荷 L/L 电势。对可能用来分解水的重要的光敏剂的研究，Samec 等 (1983) 做出了实际贡献，他们研究了 3-(2, 2'-双吡啶) 钉 (II)，甲基紫精和庚基紫精在水和硝基苯、1, 2-二氯乙烷和 2 氯甲烷之间的转移。Kakutani, Osakai和Senda (1983) 采用电位阶跃的计时电位法，而 Osakai, Kakutani 和 Senda (1984) 采用交流极谱法研究了水-硝基苯界面。Koczorowski 和 Kotowski (1978)，Koczorowski, Kalinska 和 Figaszewski (1982) 以及 Kotowski, Kalinska 和 Koczorowski (1982)，研究了界面受机械干扰的电响应。

穿过有机相和水溶液相边界的转移也可以应用于电合成。溶解在二氯甲烷中的荧光素转换就是一个例子 (Feess, Wendt, 1981)。这一转换所涉及的过程，并非仅仅是电极表面上有机相基底的电化学反应。电极上有机溶剂的液滴与周围水相之间的离子转移，在电合成时亦起着显著的作用。本书将以简短的一章专门讨论相转移催化。相转移催化是一种有机化学过程，与通常的液-液电化学过程有许多相似之处。

ITIES 电化学研究，越来越受到人们的注意。几年前，人

们还可以列出仅有的几个 ITIES 电 化学研究小组，不会遗漏任何一个。然而今天，由于对这个课题获得了更多的新知识，越来越多的科学家发现，试验几种他们自己有关液-液界面的想法，还是必要的。而且，越来越多的生物研究小组，也日益对此感兴趣。不过，人们仍然可以说出液-液界面电化学最重要的研究集团的名字。在这方面，应该提到 A. N. Frumkin 的一些工作 (Boguslavskii, Frumkin, Gugeshashvili, 1974; Frumkin, Boguslavskii, Manvelyan, 1976)。近年来，莫斯科的研究小组断续地发表了一些有关 ITIES 的文章 (Manvelyan, Neugodova, Boguslavskii, 1976a—b; Manvelyan, Boguslavskii, 1976a—b; Kornyshev, Volkov, 1984; Kharkats, Volkov, 1985)。下面列出了一些对 ITIES 研究较多的电 化学研究小组：

Buck 小组 (查珀尔希尔，美国)，Freiser 小组 (图森，美国)，Gavach 小组 (蒙彼利埃，法国)，Hundhammer 小组 (梅泽堡，西德)，Kihara 小组 (东海，日本)，Koczorowski 和 Figaszewski 小组 (Figaszewski, Koczorowski, Geblewicz, 1982) (华沙，波兰)，Koryta 小组 (布拉格，捷克斯洛伐克)，Samec 小组 (布拉格，捷克斯洛伐克)，Senda^a 小组 (Senda, Kakutani, 1980) (京都，日本)，Schiffrin 小组 (南安普顿，英国)，Solomon 小组 (亚的斯亚贝巴，埃塞俄比亚)，Vanýsek 小组 (迪卡布，美国)。

研究液-液界面的动力，来自理论和实际应用的需要，其应用范围将非常广泛，可能会引起人们更大的关注。Vanýsek 和 Buch (1984) 提出的应用课题是：

- (1) 模拟生化过程，尤其是生物膜模型中的生化过程；
- (2) 解释液膜离子选择电极中发生的过程；
- (3) 在电分析化学中的应用；
- (4) 传感器的设计；
- (5) 分析相转移催化 (PTC) 发生的过程；

(6) 分析乳化离子传递系统过程;

(7) 受电流控制的萃取;

(8) 材料科学中新体系的设计。

本书以下各章,总结了1985年5月以前发表的有关液-液界面电化学研究的进展。如果说本书概括了撰稿时已经发表的有关ITIES的全部文献,可能有些过分,但是,撰写本书时,确曾试图将作者在当时所知道的有关资料全部收进此书。尽管本书是迄今为止最全面的关于 ITIES的书,读者最好还是参考一些其他的资料。Koryta 和 Vanýsek (1981), Samec等 (1980), Koryta (1979, 1983, 1984), Vanýsek和Buck (1984a-b), 发表了另外一些有关L/L界面现象的评论。新文章可能会发表在各种刊物上,尤其是发表在电化学、表面科学或分析化学方面的刊物上。最经常刊登有关L/L界面研究结果的,是《电分析化学和界面电化学》杂志 (J. of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry)。Trasatti和Parsons (1983) 发表了描述液-液界面的命名法。

第二章 理 论

2.1 平 衡 条 件

首先我们将讨论平衡条件下的界面。图 2 给出了处于平衡的液-液界面与电解质-电极界面的类似情况相比较的示意图。

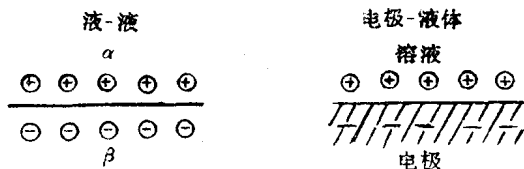


图2 平衡界面 (取自Koryta和Vanýsek, 1981)

在液-液平衡中, 认为两相是相接触的, 而且它们的电化学位相等。平衡条件引进了活度、化学位和两种不相混溶相间内部电位之间的关系。相电位差的关系式与Nernst 方程相类似。

在相接触的两种不相混溶溶剂间, 溶质分配的平衡条件是接触的两相电 化学 位 $\tilde{\mu}$ 相等。

$$\tilde{\mu} = \mu + zF\phi = \mu^\circ + RT \ln a + zF\phi \quad (1)$$

如果一种非离子性溶质溶解在两种相互接触的不相混溶的液体中, 那么, 从该溶质在两相中的化学位相等这一条件出发, 则可得关系式

$$\frac{a_1}{a_2} = \exp \frac{1}{RT} (\mu_1^\circ - \mu_2^\circ) \quad (2)$$

其中, 标准化学势之差等于标准的 Gibbs 转移能 ΔG_i° 。这个