

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ВЛИЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА КИНЕТИКУ РАЗРЯДА ИОНИЗАЦИИ МЕДИ

В. Е. ГОРДОВЫХ, О. С. СТЕПАНОВА, Н. Г. БРОННИКОВА

(Представлена научно-методическим семинаром ХТФ)

О механизме влияния добавок поверхностно-активных веществ органического происхождения на электродные процессы в опубликованных работах нет единого мнения. Большинство исследователей считает, что влияние органических веществ на электродные процессы во многих случаях связано с их адсорбцией на границе раздела электрод-раствор электролита. Но влияние этой пленки адсорбированного органического вещества может быть обусловлено разными причинами [1].

Во-первых, замедленным проникновением ионов сквозь адсорбированную пленку поверхностно-активного вещества к поверхности электрода [2], во-вторых, замедленным процессом разряда-ионизации [3].

Целью данной работы является изучение механизма влияния поверхностно-активных веществ на кинетику разряда-ионизации меди полярографическим методом.

Стромберг А. Г. [3] предлагает использовать полярографический метод для изучения механизма влияния поверхностно-активных веществ (п. а. в.) на электродные процессы. Поверхностно-активные вещества могут влиять как на стадию доставки вещества к электроду, так и на стадию разряда-ионизации. По Стромбергу [3] следует, что если п. а. в. влияют на стадию доставки вещества к электроду, то предельный ток должен уменьшаться и оставаться постоянным при постоянном заполнении (Θ). При потенциалах десорбции волны должны скачком достичь начального значения без поверхностно-активных веществ. Потенциалы полуволны должны оставаться постоянными при всех значениях.

Если же п. а. в. влияют на электрохимическую стадию, т. е. на стадию разряда-ионизации, то увеличивается необратимость электродного процесса и меняется форма анодно-катодной волны. Значение предельного тока не меняется, а потенциалы полуволны сдвигаются. Замедляющее влияние п. а. в. на кинетику разряда-ионизации должно проявляться через уменьшение тока обмена под влиянием п. а. в.

Методика эксперимента

Для изучения влияния п. а. в. на кинетику разряда-ионизации меди был применен метод полярографии с линейно-меняющимся потенциалом. Исследования проводились последовательно с применением трех электродов: ртутного капельного $\tau=2,3$ сек, стационарной ртутной капли $r=0,04$ см, твердого медного $l=3$ мм, $d=0,5$ мм. Исследования проводили на полярографе ОН-101 в электролитической ячейке со вставными кварцевыми стаканчиками.

Из исследуемого раствора очищенным азотом тщательно удалялся кислород.

Фоном служил раствор $1\text{MNa}_2\text{SO}_4$. Стандартные растворы меди готовились из соли CuSO_4 марки «сл.ч.». В качестве п. а. в. были выбраны камфора и *n*-амиловый спирт. Выбор указанных п. а. в. определялся тем, что и камфора и *n*-амиловый спирт относятся к п. а. в. молекулярного типа и, как следует из литературных данных [1—3], оказывают сильное влияние на электродные процессы. Кроме того, *n*-амиловый спирт и камфора восстанавливаются на ртутном электроде при очень отрицательных потенциалах и в изученном нами интервале потенциалов (от $+0,1$ в до $-0,9$ в) не принимают участия в электродном процессе. Опыты проводились в растворе состава: $n \cdot 10^{-3}\text{MCuSO}_4$; $1\text{MNa}_2\text{SO}_4$; x (в долях насыщения) п. а. в. при $t=20-22^\circ\text{C}$. Электродом сравнения служил ртутно-сульфатный электрод.

При работе со стационарным электродом потенциал накопления составлял $-0,9$ в.

Время электролиза $\tau=2$ мин.

Полученные результаты и их обсуждение

Изучалась зависимость катодного и анодного токов и потенциалов пиков и полувольт меди от концентрации *n*-амилового спирта и камфоры в растворе $1\text{MNa}_2\text{SO}_4$.

Полученные данные представлены в табл. 1 и 2 и рис. 1. Как видно, катодный и анодный ток меди уменьшается с увеличением концентрации

Таблица 1

Влияние *n*-амилового спирта и камфоры на ток и потенциал катодного пика меди на стационарном медном электроде ($C_{\text{Cu}^{2+}}=1 \cdot 10^{-4}$ моль/л)

Добавка $\text{H}-\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ моль/л	I_{pka}	$-\varphi_{\text{п}}, \text{В}$	Добавка камфоры моль/л	I_{pka}	$-\varphi_{\text{п}}, \text{В}$
—	72	0,55	—	70	0,55
$2,7 \cdot 10^{-2}$	60	0,55	$1,12 \cdot 10^{-3}$	65	0,55
$5,4 \cdot 10^{-2}$	58	0,55	$2,24 \cdot 10^{-3}$	59	0,55
$8,1 \cdot 10^{-2}$	56	0,55	$3,37 \cdot 10^{-3}$	48	0,55
$10,8 \cdot 10^{-2}$	52	0,55	$4,48 \cdot 10^{-3}$	40	—
$16,2 \cdot 10^{-2}$	52	0,55	$5,6 \cdot 10^{-3}$	32	—
$21,6 \cdot 10^{-2}$	50	0,55			
$27 \cdot 10^{-2}$	50	0,55			

Таблица 2

Влияние *n*-амилового спирта и камфоры на ток и потенциал анодного пика меди на стационарной ртутной капле ($C_{\text{Cu}^{2+}}=1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $\tau=2$ мин, $\varphi_0=-0,9\text{В}$)

Добавка $\text{H}-\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ моль/л	$I, \mu\text{ka}$	$-\varphi_{\text{п}}, \text{В}$	Добавка камфоры моль/л	$I, \mu\text{ka}$	$-\varphi_{\text{п}}, \text{В}$
—	5,2	0,34	—	1,82	0,34
$0,54 \cdot 10^{-2}$	4,48	0,34	$1,12 \cdot 10^{-4}$	1,65	0,34
$1,08 \cdot 10^{-2}$	4,02	0,34	$2,24 \cdot 10^{-4}$	1,38	0,34
$1,62 \cdot 10^{-2}$	3,78	0,34	$3,36 \cdot 10^{-4}$	1,32	0,34
$2,16 \cdot 10^{-2}$	3,30	0,34	$4,48 \cdot 10^{-4}$	1,32	0,34
$2,70 \cdot 10^{-2}$	3,20	0,34	$5,6 \cdot 10^{-4}$	1,32	0,34
$3,34 \cdot 10^{-2}$	3,20	0,34			
$3,38 \cdot 10^{-2}$	3,00	0,34			

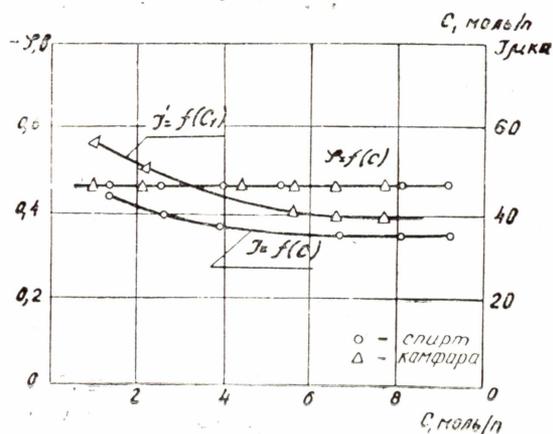


Рис. 1. Влияние н-амилового спирта и камфоры на предельный ток и потенциал полуволны меди. \circ — добавка амилового спирта; Δ — добавка камфоры

п. а. в. в электролите, а потенциалы пиков и потенциалы полуволны остаются постоянными.

Опытные данные, полученные на ртутном капельном электроде, обрабатывались по уравнению обратимой полярографической волны

$$\varphi = \varphi_{1/2} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{i}{I-i}, \quad b = \frac{0,059}{2}.$$

Из графической зависимости $\lg \frac{i}{I-i} - \varphi$ определялся угол наклона прямой

$$\left(b = \frac{2,3 \cdot RT}{zF} = \frac{0,059}{z} = \sim 0,03, \text{ при } z=2 \right).$$

Значение углового коэффициента «b» в уравнении обратимой полярографической волны не меняется для меди в чистом растворе и в присутствии п. а. в., что позволяет сделать вывод о том, что п. а. в. не оказывают влияния на обратимость электродного процесса.

Для установления потенциалов десорбции н-амилового спирта и камфоры были сняты электрокапиллярные кривые на ртути в растворе $1M Na_2SO_4$ (рис. 2).

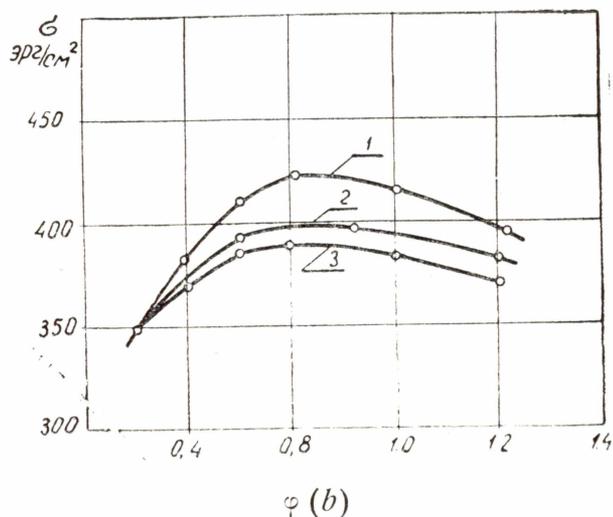


Рис. 2. Электрокапиллярные кривые
1 — $1M Na_2SO_4$;
2 — $1M Na_2SO_4$; $5,6 \cdot 10^{-3} M$ камфоры;
3 — $1M Na_2SO_4$ и $0,27 M$ н-амилового спирта

На основании полученных данных и теоретических предпосылок можно сделать предположение, что н-амиловый спирт и камфора при разряде-ионизации меди влияют на стадию доставки или отвода ионов меди.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Н. Кабанов. Электрохимия металлов и адсорбция. Изд. «Химия», М., 1966.
 2. М. А. Лошкарев, А. А. Крюкова. Журнал физической химии, 23, 209, 1949.
 3. М. А. Лошкарев, А. А. Крюкова. Журнал физической химии, 23, 221, 1949.
 4. М. А. Лошкарев, А. А. Крюкова. Журнал физической химии, 26, 731, 1952.
 5. А. Г. Стромберг, Л. С. Загайнова. Журнал физической химии, 31, 1042, 1957.
 6. А. Г. Стромберг. Доклад на Всесоюзной Электрохимической конференции, Днепропетровск, 1967.
-