

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

В. Е. ГОРОДОВЫХ, О. С. СТЕПАНОВА и А. А. ОВЧАРЕНКО

(Представлена научно-методическим семинаром ХТФ)

Ранее [1] нами указывалось на актуальность исследования механизма влияния п. а. в. на кинетику разряда-ионизации металлов. В настоящей работе приводятся экспериментальные данные по изучению механизма влияния п. а. в. на электродный процесс с участием ионов цинка. Эта тема приобретает практическое значение, так как электролитическое осаждение цинка из простых электролитов нашло широкое применение в гальваностегии, а для улучшения качества покрытия, для получения осадков с мелкокристаллической структурой в электролит вводят добавки п. а. в. До сих пор добавки п. а. в. выбираются эмпирически.

Целью нашей работы является выяснение механизма влияния таких п. а. в., как камфора и *n*-амиловый спирт, на кинетику разряда-ионизации цинка.

Исследования проводились по методике, описанной в [1], в электролите состава $10^{-5} \div 10^{-3}$ моль/л ZnSO_4 , 1 моль/л Na_2SO_4 и x $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ или $\text{H}-\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ при $t=20^\circ\text{C}$. Добавки камфоры и *n*-амилового спирта брались в долях насыщения.

Механизм влияния п. а. в. на кинетику разряда-ионизации цинка изучался на ртутном капельном электроде $\tau=2-3$ сек, на стационарной ртутной капле $\tau=0,04$ см, на амальгамном цинковом капельном электроде $\tau=3$ сек и на твердом цинковом электроде. Последний электрод получался электролитическим путем на платиновом микрокатоде с площадью $2,5 \text{ мм}^2$.

При снятии поляризационных кривых на указанных типах электродов получены следующие результаты (табл. 1, 2, 3, 4).

Установлено, что с увеличением содержания п. а. в. в электролите изменяется потенциал полуволны или потенциал пика цинка, причем так, что в катодном процессе значение потенциала становится более отрицательным, а в анодном — более положительным. Ток же остается практически неизменным на ртутном капельном и твердом цинковом электродах.

Ток окисления цинковой амальгамы на стационарной ртутной капле уменьшается с увеличением добавок камфоры и спирта. Аналогичная картина наблюдается и при снятии вольтамперной кривой на амальгамном цинковом капельном электроде (табл. 4).

Исследовалась степень обратимости электродного процесса восстановления цинка в растворе $1\text{MNa}_2\text{SO}_4$ и в растворе $1\text{MNa}_2\text{SO}_4$ с добавками камфоры и *n*-амилового спирта по уравнению обратимой полярографической волны [2].

Таблица 1

Зависимость тока и потенциала полуволны от добавок камфоры и н-амилового спирта
на ртутном капельном электроде
 $C_{Zn^{2+}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Добавка $C_5H_{11}OH$, мл	$-\varphi_{1/2}$, В	$I \cdot 10^5$, а	Добавка $C_{10}H_{16}O$, мл	$-\varphi_{1/2}$, В	$I \cdot 10^5$, а
0,0	1,65	0,8	0	1,65	0,8
0,4	1,72	0,8	0,2	1,69	0,8
0,6	1,74	0,8	0,6	1,71	0,8
0,8	1,75	0,8	0,8	1,72	0,8
1,0	1,75	0,8	1,0	1,72	0,8

Таблица 2

Зависимость тока и потенциала анодного пика от добавок камфоры
и н-амилового спирта на стационарной ртутной капле
($C_{Zn^{2+}} = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $\varphi_9 = -1,65$ в, $\tau = 3$ мин)

Добавка $C_{10}H_{16}O$, мл	$-\varphi_p$, В	$I \cdot 10^6$, а	Добавка $H-C_5H_{11}OH$, мл	$-\varphi_p$, В	$I \cdot 10^6$, а
0,00	1,340	1,46	0,0	1,340	1,46
0,15	1,320	1,30	0,3	1,315	1,30
0,30	1,270	1,28	0,6	1,251	0,82
0,50	1,245	0,97	0,9	1,240	0,60
0,70	1,200	0,67	1,1	1,230	0,30
0,80	1,200	0,67	1,3	1,230	0,30

Таблица 3

Зависимость тока и потенциала катодного пика от добавок камфоры
и н-амилового спирта на твердом цинковом электроде
 $C_{Zn^{2+}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Добавка $C_{10}H_{16}O$, мл	$-\varphi_p$, В	$I \cdot 10^7$, а	Добавка $H-C_5H_{11}OH$, мл	$-\varphi_p$, В	$I \cdot 10^7$, а
0,0	1,63	1,05	0,0	1,63	0,9
0,2	1,64	0,90	0,2	1,63	1,2
0,4	1,72	1,05	0,4	1,66	1,2
0,6	1,74	1,05	0,6	1,68	1,2
0,8	1,74	1,05	0,8	1,72	1,2
1,0	1,74	1,05	1,0	1,73	1,2

Таблица 4

Зависимость тока и потенциала полуволны
от добавки н-амилового спирта
на амальгамном цинковом электроде
 $C_{Zn^{2+}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Добавка $H-C_5H_{11}OH$, мл	$-\varphi_{1/2}$, В	$I \cdot 10^6$, а
0,0	1,15	8,00
0,2	1,26	3,00
0,4	1,26	2,00
0,6	1,26	1,77
0,8	1,26	1,77

$$\varphi = \varphi_{1/2} - b \lg \frac{i}{I-i},$$

где $b = 2,3 \cdot \frac{RT}{zF} = \frac{0,059}{2}$, угловой коэффициент полярографической волны при $t = 20^\circ\text{C}$.

Из графика в координатах $\lg \frac{i}{I-i} - (-\varphi)$ ясно, что процесс разряда ионов цинка из чистого раствора сернокислого натрия является необратимым ($\theta = \text{ctg}\theta = 0,13$), а в присутствии п. а. в. «b» еще в большей степени отличается от теоретического значения, т. е. процесс разряда ионов цинка становится еще более необратимым. Зная значение углового коэффициента, можно оценить коэффициент переноса α :

$$\text{ctg}\theta = \frac{0,059}{\alpha z}.$$

Так « α » меняется от 0,210 до 0,188 в зависимости от содержания камфоры в электролите.

Для оценки области адсорбции и установления потенциалов десорбции п. а. в. были сняты электрокапиллярные кривые на ртути из растворов 1 моль/л Na_2SO_4 и 1 моль/л Na_2SO_4 с добавками камфоры и амилового спирта (рис. 1).

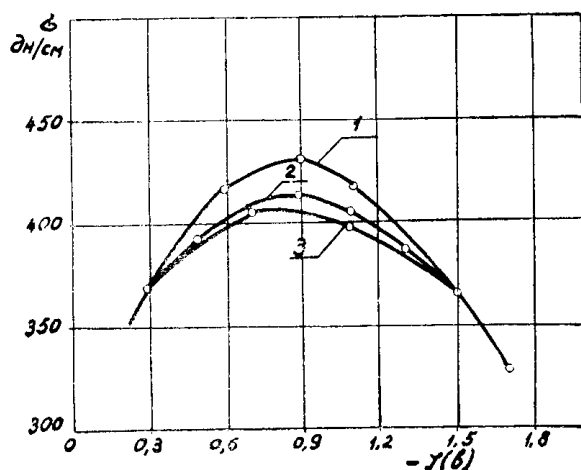


Рис. 1. Электрокапиллярные кривые
1 — 1М Na_2SO_4 ;
2 — 1М Na_2SO_4 и 0,6 мл $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$;
3 — 1М Na_2SO_4 и 0,6 мл $\text{H}-\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$

Таким образом, на основании экспериментальных данных следует, что п. а. в. влияют на электрохимическую стадию электродного процесса, т. е. на разряд-ионизацию цинка, а также и на доставку и отвод ионов цинка (для случая процесса ионизации на стационарном ртутном электроде и разряда ионов цинка на амальгамном цинковом электроде). По-видимому, п. а. в. меняют строение двойного электрического слоя, в результате чего изменяется значение пси-прим потенциала и увеличивается необратимость электродного процесса [3].

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Е. Городовых, О. С. Степанова, М. Г. Бронникова. Известия ТПИ. Настоящий сборник.
2. Я. Гейровский, Я. Кута. Основы полярографии, М., 1965, стр. 118.
3. А. Г. Стромберг, Л. С. Загайнова. Журнал физической химии, 31, 1042, 1957.