

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. И. ЛЕВИН, Е. А. УКШЕ и В. С. КОЛЕВАТОВА

**О ВЛИЯНИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ
НА ЭЛЕКТРОДНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 9 IX 1952)

Вопрос о механизме действия поверхностно-активных веществ на электродные процессы стал за последнее время одной из актуальных теоретических проблем. Некоторый свет на разрешение последней могло бы, по нашему мнению, пролить изучение влияния поверхностно-активных веществ на электронные потенциалы в отсутствие тока.

Помимо различных соединений, известных как поверхностно-активные, нами были изучены с этой точки зрения также незначительные добавки комплексообразующих веществ с целью выяснения приложимости к этим веществам адсорбционной теории электроосаждения из комплексных веществ на электродные потенциалы в отсутствие тока.

Изучаемый вопрос рассматривался Н. А. Изгарышевым^(2, 3), который считает, что адсорбция играет решающую роль в создании скачка потенциала на границе фаз. Им выведена формула для расчета электродных потенциалов, получаемая из уравнения Нернста и изотермы адсорбции Фрейндлиха:

$$E = E^0 + \frac{RT}{dzF} \ln C_{\text{Me}}$$

Однако элементарные термодинамические соображения показывают, что «суммарное значение потенциала, которое мы фиксируем, исходя из требований термодинамики при наличии равновесия между обеими фазами, конечно, от адсорбционных явлений не зависит». Влияние адсорбции на равновесный потенциал, по Фрумкину, можно наблюдать лишь в том случае, «если условия равновесия неосуществимы»⁽⁴⁾.

В нашем исследовании изучалось влияние очень небольших добавок различных веществ на величину электродного потенциала цинка и меди в строго определенных условиях.

Потенциалы измерялись прямым компенсационным методом с помощью потенциометра «Рапс» и стрелочного нуль-гальванометра. Электродом сравнения служил насыщенный каломельный полуэлемент. Растворы готовились из реактивов марки ХЧ на дважды перегнанной воде. Электроды были получены электролитическим осаждением меди и цинка на платиновой пластинке. Вся установка термостатировалась, и отклонения температуры не превышали $\pm 0,2-0,3^\circ$ от заданной. Кроме того, в случае цинка измерения велись в атмосфере водорода. Каждому измерению соответствовали контрольные измерения в совершенно чистом растворе. Результаты полностью воспроизводимы и отклонения не превышали десятых долей милливольты.

Полученные данные представлены в табл. 1 и 2 и на рис. 1.

Влияние добавок поверхностно-активных и комплексообразующих веществ на потенциал медного электрода при 27,5°

Добавка в г/100 см ³	Изменение потенциала в мв через						
	2 мин.	0,5 ч.	1 ч.	1,5 ч.	2 ч.	3 ч.	20 ч.
0,5 М раствор CuSO ₄							
Нет	Потенциал +0,290 в						
Трилон Б 0,004	3,5	3,2	2,6	2,3	2,2	2,1	2,2
0,010	12,0	7,3	6,0	4,8	4,0	4,0	4,0
Сульфосалициловая к-та 0,020	3,5	2,0	1,5	1,0	0	0	—
Антралиловая к-та, насыщ. р-р	4,2	1,5	1,2	1,2	—	—	—
Салициловая к-та, насыщ. р-р	3,6	0,0	0,0	0,0	—	—	—
Пирофосфат натрия 0,018	1,5	0,0	0,0	0,0	—	—	—
Оксалат натрия 0,012	1,0	0,0	0,0	0,0	—	—	—
Иодистый калий 0,006	4,0	0,0	0,0	0,0	—	—	—
Тетрабутиламмоний-йодид 0,010	0,0	0,0	0,0	0,0	—	—	—
0,020	6,0	0,0	0,0	0,0	—	—	—
Триметилфениламмоний-йодид 0,010	6,0	0,0	0,0	0,0	—	—	—
Октанол, насыщ. р-р	2,5	0,0	0,0	0,0	—	—	—
Изоамиловый спирт, насыщ. р-р	2,5	3,0	-1,0	-1,0	—	—	—
Камфора, насыщ. р-р	4,0	0,0	0,0	0,0	—	—	—
0,05 М раствор CuSO ₄							
Нет	Потенциал +0,285 в						
Трилон Б 0,050	15,5	9,0	9,5	9,9	9,0	8,5	8,8

Полученные результаты показывают, что незначительные добавки (50—100 мг/л) различных соединений по-разному сказываются на величине электродного потенциала. В случае меди заметное изменение потенциала в сторону более положительных значений наблюдается в присутствии трилона Б (двузамещенная натриевая соль этилендиаминотетрауксусной кислоты), сульфосалициловой и антралиловой кислот, дающих в растворе поверхностно-активные анионы. Добавки поверхностно-активных катионов и нейтральных молекул, а также анионов типа J', P₂O₇^{'''}, C₂O₄^{''} не дают эффекта. Было также отмечено, что поверхность электрода в процессе измерений довольно сильно окислялась. Это окисление шло гораздо медленнее в присутствии сульфосалициловой и антралиловой кислот и вовсе прекращалось в присутствии трилона Б.

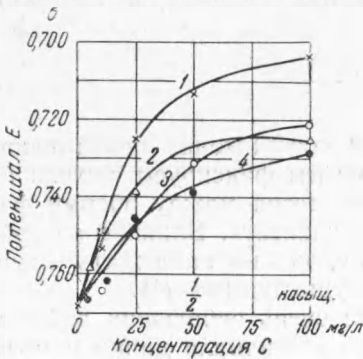


Рис. 1. 1 — тетрабутиламмоний, 2 — изоамиловый спирт, 3 — октанол, 4 — камфора

Потенциал цинкового электрода изменялся в сторону более положительных значений в присутствии поверхностно-активных катионов (тетрабутиламмоний) и нейтральных молекул (октанол, камфора). Поверхностно-активные анионы совсем не влияют на величину потенциала.

Следует отметить, что изменение потенциала, вызванное присутствием поверхностно-активных веществ, с течением времени уменьшается и в конце концов полностью исчезает. Таким образом, присутствие поверхностно-активных веществ как бы замедляет установление равновесия.

Таблица 2

Влияние добавок поверхностно-активных веществ на потенциал цинкового электрода в растворе 1 M ZnSO₄ при 30°

Добавка в г/100 см ³	Изменение потенциала в мв через					
	0,25 ч.	0,5 ч.	1 ч.	2 ч.	3 ч.	4 ч.
Без добавок	Потенциал — 0,783 в					
Тетрабутиламмоний-иодид 0,001	3	2	1	0	0	0
То же 0,005	9	4	2	1	0	0
„ 0,010	13	7	3	1	1	0
„ 0,020	13	6	3	0	0	0
Октанол, 1/4 насыщ.	6	1	0	0	—	—
„ 0,5 насыщ.	9	4	1	0	—	—
„ насыщ. р-р	10	8	5	1	0	0
Камфора, 1/4 насыщ.	4	1	0	0	0	—
„ 0,5 насыщ.	6	3	1	0	0	—
„ насыщ. р-р	7	4	3	1	0	—
Гексаметилендиамид жирной к-ты, насыщ. р-р	17	14	7	3	2	0
Сульфосалициловая к-та 0,010	1	0,5	0	0	—	—
Сульфонафталиновая к-та 0,010	0	0	0	0	—	—
Трилон Б 0,010	0	0	0	—	—	—

Наблюдавшиеся изменения потенциала ни в коей мере не могут быть объяснены образованием в растворе комплексов, поскольку в последнем случае потенциал должен был изменяться в сторону более отрицательных значений. К тому же добавка ионов, заведомо способных к комплексообразованию, не дает никакого эффекта (P₂O₇⁴⁻, C₂O₄²⁻).

Обнаруженный эффект замедления установления равновесия может быть обусловлен только адсорбцией. Последнее подтверждается тем, что в наших условиях на цинке, нулевая точка которого лежит около —0,63 в^(5, 6), возможна адсорбция поверхностно-активных молекул и катионов, но ни в коем случае не могут адсорбироваться анионы. Точка нулевого заряда меди неизвестна, но можно предполагать, что она лежит отрицательнее, чем +0,290 в.

В пользу высказанного предположения говорит также представленная на рис. 1 зависимость изменения потенциала от концентрации поверхностно-активных добавок. Последняя, как легко видеть, напоминает по форме адсорбционную изотерму.

Тот факт, что далеко не все анионы изменяют потенциал меди, также свидетельствует в пользу высказанной точки зрения и находится в согласии с указанием М. А. Лошкарева и А. А. Крюковой на сравнительно легкую проницаемость большинства анионных адсорбционных пленок для ионов меди⁽⁷⁾.

Одна из наиболее плотных пленок по Лошкареву и Крюковой получается при адсорбции одновалентного аниона сульфосалициловой кислоты ((SO₃C₆H₃(OH)COOH)⁻). Это подтверждается и нашими измерениями, особенно если учесть малую концентрацию этого аниона в наших условиях (высокие pH).

Наконец, тот факт, что одновременно с изменением потенциала прекращается окисление поверхности медного электрода, свидетельствует о наличии адсорбции. Адсорбционная пленка, повидимому, стабилизирует электродную поверхность, затрудняя ход коррозионных процессов⁽⁸⁾.

Одновременно, очевидно, нарушается ионный обмен между электродом и раствором, затрудняется построение двойного электрического слоя и, как следствие, изменяется величина потенциала.

В пользу такого толкования найденного эффекта говорит также обнаруженное В. А. Плесковым и Н. Б. Миллером торможение токов обмена при наличии адсорбционных пленок (9).

Уральский политехнический институт
им. С. М. Кирова
Свердловск

Поступило
8 IX 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Т. Ваграмян, Электроосаждение металлов, изд. АН СССР, 1950.
- ² Н. А. Изгарышев, Электрохимия и ее технические применения, 1932.
- ³ Н. А. Изгарышев, С. В. Горбачев, Курс теоретической электрохимии, 1951.
- ⁴ А. Н. Фрумкин, Труды II конференции по коррозии металлов, 1940, стр. 15.
- ⁵ Б. В. Эршлер, Усп. хим., 21, 237 (1952).
- ⁶ Б. Н. Кабанов, Доп. к книге Глестона Введение в электрохимию, 1950.
- ⁷ М. А. Лошкарев, А. А. Крюкова, ЖФХ, 26, 737 (1952).
- ⁸ А. И. Левин, Рефераты докладов на Всесоюз. совещ. по электрохимии, изд. АН СССР, 1950.
- ⁹ В. А. Плесков, Н. Б. Миллер, там же, 1950.