

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Е. А. УКШЕ и А. И. ЛЕВИН

**ВЛИЯНИЕ АДСОРБЦИИ КАТИОНОВ НА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ МЕДИ
ИЗ ПИРОФОСФАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 24 VII 1953)

В работе А. Н. Фрумкина (1) было показано, что если скорость катодного процесса на чистой электродной поверхности определяется скоростью разряда, то адсорбционный слой может приводить к снижению последней и к увеличению катодной поляризации при заданной плотности тока за счет изменения ψ_1 -потенциала или увеличения толщины двойного слоя. Подробный анализ показывает, что при этом можно представить себе четыре различных случая действия поверхностно-активных веществ.

1. Если на катоде происходит разряд катионов ($n > 0$), то скорость катодного процесса определяется уравнением

$$i = kC e^{-\frac{\alpha F n (E - \psi_1)}{RT}} e^{-\frac{nF}{RT} \psi_1}, \quad (1)$$

где C — объемная концентрация разряжающихся ионов; i — плотность тока; α, k — постоянные коэффициенты; ψ_1 — скачок потенциала на расстоянии одного ионного радиуса от поверхности катода; n — валентность разряжающихся ионов.

Если при этом потенциал катода более отрицателен, чем потенциал нулевого заряда, что $\psi_1 < 0$, адсорбция поверхностно-активных катионов делает ψ_1 более положительным и, согласно уравнению (1), уменьшает скорость процесса. Подобный эффект был экспериментально установлен З. Иофа, Б. Кабановым, Е. Кучинским и Ф. Чистяковым (2) при изучении действия ионов тетрабутиламмония на перенапряжение водорода.

2. Если потенциал катода лежит положительнее потенциала нулевого заряда металла, то ψ_1 -потенциал тоже положителен, а на поверхности электрода адсорбируются главным образом анионы, сдвигающие ψ_1 -потенциал в отрицательную сторону, т. е. при $n > 0$ увеличивающие скорость процесса. В работе (2) этот эффект также был обнаружен — поверхностно-активные анионы $\text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{J}^-$ снижали перенапряжение водорода в определенном интервале потенциалов.

3. В случае, когда на катоде происходит электровосстановление анионов, т. е. когда $n < 0$, очевидно, должны иметь место обратные явления. А именно, при положительном заряде поверхности катода, когда ψ_1 -потенциал положителен, следует ожидать адсорбции анионов, приводящей к торможению процесса.

4. При отрицательном заряде поверхности катода, когда $\psi_1 < 0$, наиболее вероятной становится адсорбция катионов, приводящая к

сдвигу ψ_1 -потенциала в положительную сторону, а значит (при $\lambda < 0$), к ускорению процесса, т. е. к уменьшению катодной поляризации.

В наших предыдущих работах (3,4) было показано, что при электроосаждении меди из пиррофосфатных электролитов имеет место непосредственное восстановление комплексных анионов:

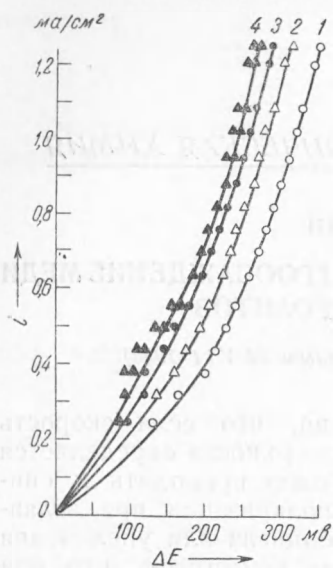
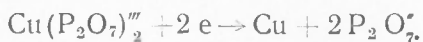


Рис. 1. Влияние добавки сульфата тетрабутиламмония на катодную поляризацию меди при осаждении ее из раствора $0,20M \text{CuSO}_4 + 0,45M \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. 1— без добавок; 2—4— добавка $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4]_2\text{SO}_4$: 2—0,03 мг-ион/л, 3—0,06 мг-ион/л, 4—0,09, 0,15 и 0,30 мг-ион/л

Кроме того, было найдено, что при этом имеет место весьма значительная химическая поляризация, вызванная замедленностью разряда (4), и что разряд идет при потенциалах, лежащих отрицательнее точки нулевого заряда меди (3).

В этих условиях следовало ожидать, что добавление поверхностно-активных катионов в пиррофосфатный электролит приведет к некоторому уменьшению катодной поляризации. Однако соответствующие измерения катодных потенциалов меди в присутствии добавки иодистого тетрабутиламмония привели нас к обратному результату— такая добавка увеличивала, а не уменьшала поляризацию.

Подобное действие примеси $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$ было отнесено нами на счет адсорбции катионов $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$ (5).

В дальнейшем мы продолжили исследование катодной поляризации при осаждении меди из пиррофосфатных растворов, содержащих различные поверхностно-активные добавки. Измерения потенциалов

производились при помощи катодного вольтметра ЛЛУ-1 конструкции мастерских УНИХИМ'а. Показания катодного вольтметра несколько раз проверялись обычным компенсационным методом. Электролитом служил раствор $0,20M \text{CuSO}_4 + 0,45M \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ при 25° .

Результаты измерений представлены в табл. 1 и на рис. 1 и 2.

Таблица 1

Влияние добавок поверхностно-активных веществ на катодную поляризацию (в мВ) при осаждении меди из раствора пиррофосфата

Добавка	Конц. мг-ион/л	$E_{i=0}$ мВ	Плотность тока в ма/см ²								
			0,25	0,38	0,44	0,64	0,76	0,88	1,02	1,20	1,25
Нет	0	+55	130	200	215	260	280	300	320	350	355
$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$	0,03	+40	98	160	176	226	243	266	281	306	321
"	0,06	+35	97	119	145	200	224	245	262	290	295
"	0,30	+30	90	107	120	193	210	230	247	270	275
J'	0,06	+40	380	460	477	512	522	530	535	545	547

Из опытных данных следует, что повышение поляризации меди, отмеченное нами ранее (5), вызвано не катионами тетрабутиламмония, а ионами иода J'. Добавление к пиррофосфатному электролиту очень небольших количеств иодистого калия давало почти такой же эффект, как добавление иодистого тетрабутиламмония.

Наоборот, при испытании действия добавок сульфата тетрабутиламмония $[(C_4H_9)_4N]_2SO_4$ было обнаружено заметное снижение поляризации. Это понижение поляризации асимптотически возрастает с увеличением концентрации добавки. Последнее обстоятельство свидетельствует о том, что в данном случае мы имеем дело с адсорбционным эффектом.

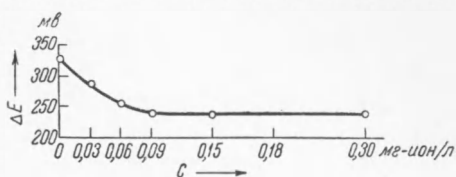


Рис. 2. Влияние концентрации тетрабутиламмония на катодную поляризацию меди.
 $\Delta E = f(C_{доп})$ при $\lg i = 0$

Об этом же говорит форма поляризационных кривых в логарифмических координатах. Как видно из уравнения замедленного разряда при электровосстановлении анионов:

$$E = \frac{RT}{\alpha F n_k} \ln k + \frac{RT}{\alpha F n_k} \ln c - \frac{RT}{\alpha F n_k} \ln i + \frac{n_a + \alpha}{\alpha} \psi_1, \quad (2)$$

где n_k — заряд центрального иона меди, n_a — заряд комплексного аниона, в том случае, если поляризация изменяется только за счет изменения ψ_1 -потенциала, наклон поляризационных кривых в координатах $\Delta E - \lg i$ не должен изменяться, что и наблюдается в действительности (см. рис. 3).

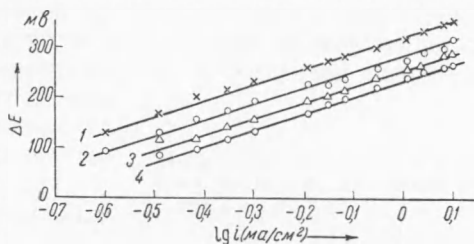


Рис. 3. Катодная поляризация при осаждении меди из раствора $0,20 \text{ M CuSO}_4 + 0,45 \text{ M Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. 1—без добавок, 2—4—добавка $[(C_4H_9)_4N]_2SO_4$: 2—0,03 мг-ион/л, 3—0,06 мг-ион/л, 4—0,30 мг-ион/л

Причина увеличения поляризации при добавлении к пиррофосфатному электролиту ионов иода пока остается неясной. Это увеличение может быть связано с адсорбцией ионов иода на катоде при небольших зарядах поверхности, но возможно также, что оно связано с какими-либо процессами в объеме электролита, например с осаждением мало растворимой иодистой меди.

Уральский политехнический институт
 им. С. М. Кирова
 Свердловск

Поступило
 10 VII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Н. Фрумкин, ДАН, 85, 373 (1952). ² З. Иофа, Б. Кабанов, Е. Кучинский, Ф. Чистяков, ЖФХ, 13, 1105 (1939). ³ А. И. Левин, Е. А. Укше, Н. С. Брылина, ДАН, 88, 697 (1953). ⁴ Е. А. Укше, А. И. Левин, ЖФХ, 27, в. 8 (1953). ⁵ А. И. Левин, Е. А. Укше, ДАН, 89, 1045 (1953).