

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. З. КИРЬЯКОВ

**ПОВЕРХНОСТНАЯ АКТИВНОСТЬ ФЕНОЛОВ И АМИНОВ
НА ЭЛЕКТРОДАХ ИЗ ЦИНКА И СВИНЦА**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 22 XII 1953)

Поверхностная активность органических соединений на электродах связывается с их электрохимическими и химическими свойствами, учитывается склонность к комплексообразованию, но уделяется мало внимания строению органического соединения и взаимосвязи величины адсорбции со строением адсорбируемого вещества и кристаллической структурой катода.

Количественная теория, объясняющая зависимость адсорбции органических веществ от потенциала, дана А. Н. Фрумкиным (1). Представление об электродной поверхности как неоднородной поверхности, обладающей активными центрами (2), также приводит к определенным выводам в отношении поверхностно-активных веществ. Адсорбция проходит в первую очередь на активных центрах, а величина и характер адсорбции должны определяться не только электрохимическими свойствами адсорбируемого соединения, но и соотношением строения и размера молекул соединения с кристаллической структурой электрода.

С целью выяснения общих закономерностей нами исследовано влияние некоторых органических соединений, главным образом из класса фенолов и аминов, на кинетику электродных процессов и качество осадков при электролизе кислых растворов сульфата свинца и сернокислых растворов цинка.

В сульфаминовокислых растворах свинца испытано влияние фенолов, состоящих из нескольких конденсированных ядер (β -нафтол, ализарин рот) и с заместителями в ядре (фенол, резорцин, гидрохинол, тимол). Кроме того, испытан анилин, имеющий в противоположность фенолам основные свойства. Количество добавок менялось в широком интервале концентраций от нескольких миллиграмм до нескольких грамм. В отдельных случаях в электролит добавлялась желатина (3).

Сходные по химическим свойствам фенол, резорцин и гидрохинон поляризуют катодные процессы на свинце по-разному. Фенол на катоде в общем более поверхностно-активен, чем резорцин и гидрохинон. Уменьшение поляризационного эффекта у резорцина и гидрохинона следует отнести, главным образом, за счет 2-й гидроксильной группы и ее расположения в бензольном кольце (см. рис. 1). Потенциал анода в присутствии фенолов меняется мало. При переходе от фенола к β -нафтолу и производным ализарина поляризующий эффект в ряду фенол, β -нафтол, ализарин рот уменьшается. Изменение адсорбционных свойств и в этом случае связано в первую очередь с изменением строения молекулы, в данном случае с усложнением углеродного скелета. Все эти закономерности, справедливые для свинцовой поверхности, при переходе к другим металлам могут совершенно измениться, что и наблюдалось нами на цинковом катоде.

Наибольшее торможение катодных процессов из всех испытанных добавок оказывает фенол. Крутой подъем кривой после достижения определенной плотности тока свидетельствует о достижении предельной адсорбции, и дальнейшее повышение плотности тока сопровождается обычным поляризационным эффектом (см. рис. 2).

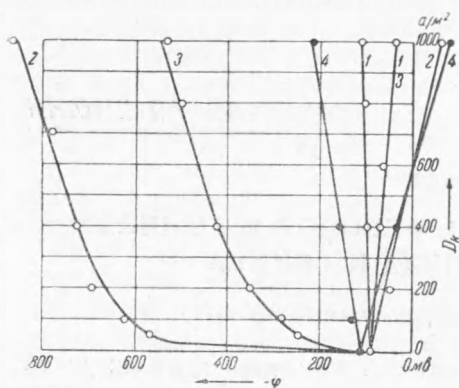


Рис. 1. Катодная и анодная поляризация при осаждении свинца из сульфаминовокислого электролита. 1 — чистый электролит; 2 — электролит с добавкой 1 г/л желатины и 20 г/л фенола; 3 — электролит с добавкой 1 г/л желатины и 20 г/л резорцина; 4 — электролит с добавкой 1 г/л желатины и 20 г/л анилина

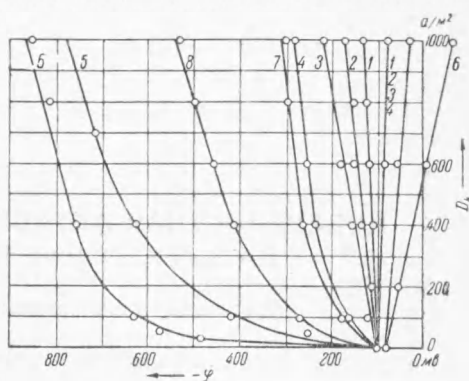


Рис. 2. Катодные и анодные потенциалы свинца в сульфаминовокислых растворах, содержащих 1 г/л желатины и меняющееся количество фенолов. 1 — 1 г/л фенола; 2 — 2 г/л фенола; 3 — 3 г/л фенола; 4 — 5 г/л фенола; 5 — 10 г/л фенола; 6 — 20 г/л фенола; 7 — 10 г/л резорцина; 8 — 20 г/л резорцина

Качество катодного осадка свинца не находится в прямой связи с величиной поляризации катода. Хорошие осадки свинца образуются в присутствии анилина, фенола и резорцина. Тимол, β -нафтол и ализарин рот, несмотря на значительную поляризацию катода, не улучшают качества осадка свинца, а тимол резко ухудшает его.

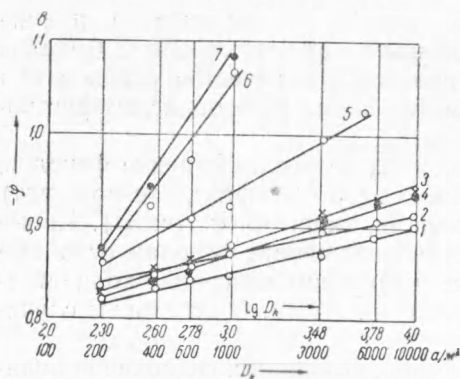


Рис. 3. Поляризация катода при осаждении цинка из сульфатных сернокислых растворов в чистом электролите и с добавками в количестве 15 мг/л. 1 — чистый электролит; 2 — желатина; 3 — фенол; 4 — анилин; 5 — тимол; 6 — резорцин; 7 — амидол

Важно не общий рост поляризации, а выведение из строя определенных наиболее активных центров кристаллизации, что способствует равномерному росту осадка. С возникновением новых активных центров они выводятся из строя адсорбцией поверхностно-активного вещества. Такого рода избирательная адсорбция связана в первую очередь со строением адсорбируемого вещества и кристаллической структурой поверхности электрода.

При электролизе в сернокислых растворах сульфата цинка были испытаны те же поверхностно-активные вещества, что и со свинцом: резорцин, фенол, тимол, ализарин рот, анилин и, кроме того, амидол, паратолуидин, пара-ализарин и др. Выбирая эти поверхностно-активные

вещества, мы стремились проверить закономерности, полученные на свинцовом катоде. Все испытанные соединения в водных сернокислых растворах сульфата цинка поверхностно-активны и характеризуются одним общим свойством — торможением электрокристаллизации цинка в

большей степени, чем разряд водородных ионов. В связи с этим выход водорода по току растет с ростом поляризации катода. В присутствии амидола, наиболее резко тормозящего катодные процессы, выход водорода по току достигал 60—70%.

Повышение температуры снижало эффективность поляризации. Все испытанные соединения улучшали качество катодного осадка цинка. Величина поляризации цинкового катода значительно меняется с изменением строения вводимого соединения. Так, анилин и фенол в одинаковой степени повышают катодный потенциал; при усложнении молекулы за счет заместителей в бензольном ядре тормозящий эффект увеличивается. Резорцин, амидол и тимол значительно сильнее поляризуют цинковый катод (см. рис. 3). Такого рода эффект наблюдается только при заместителях в мета- и орто-положениях, так как пара-толуидин и пара-ализарин мало отличаются от анилина по действию на электродные процессы.

Институт химических наук
Академии наук Каз.ССР

Поступило
22 XII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Н. Фрумкин, ДАН, 85, 373 (1952). ² В. В. Стендер, А. Г. Печерская, ЖПХ, 24, № 9 (1950). ³ М. А. Лошкарев, И. Марк, ЖПХ, 21, 589 (1948).