

9. Жаринова Т. А., Гноевой В. А., Дейнега Ю. Ф. Исследование светорассеяния углеродородных растворов диалкилдитиофосфата бария в электрическом поле.— Электрон. обработка материалов, 1982, № 3, с. 66—68.
10. Рычков Ю. М., Стишков Ю. К. Напряженность электрического поля и объемный заряд в технических жидких диэлектриках.— Коллоидн. журн., 1978, 40, № 6, с. 1204—1206.
11. Heilweil I. J. Association studies of metal-O,O-dialkylphosphorodithioates.— American Chemical Society—Preprints. Division of Petroleum Chemistry, 1965, 10, N 4, p. 19—31.

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А. В. Думанского АН УССР

Поступила
26 апреля 1982 г.

УДК 621.357.7

ИЗМЕРЕНИЕ pH ПРИКАТОДНОГО СЛОЯ В ПОЛИЛИГАНДНЫХ СИСТЕМАХ МЕТОДОМ КАТОДНО-АНОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ

В. В. Орехова, Ф. К. Андрющенко, Н. Д. Сахненко

Для измерения pH прикатодного слоя (pH_s) предложен [1] метод катодно-анодной поляризации, в котором используется существующая прямолинейная зависимость между pH и потенциалом электрода E' , определяемым точкой перехода катодной ветви поляризационной i — E -кривой в анодную. В полилигандных системах такая зависимость может быть получена только на инертных электродах и в отсутствие ионов металлов-комплексобразователей. Мы предположили, что если располагать зависимостью pH_s от i в системах, не содержащих комплексобразователей, и данными выходов по току (ВТ) при различных плотностях тока i в условиях осаждения металлов, то, определив из зависимости ВТ — i парциальную долю тока, расходуемую на выделение водорода, можно вычислять величины pH_s при катодном выделении металлов. При этом, чтобы исключить при 100 %-ном значении ВТ возможность подщелачивания прикатодного слоя за счет нарушения протонных равновесий вследствие изменения концентрации комплексобразователя, следует поддерживать большой избыток лиганда и применять низкие (в сравнении с предельными) значения катодной плотности тока.

Для проверки высказанных предположений была выбрана система $M^{2+} - P_2O_7^{4-} - H_2P_2O_7^{2-}$, предложенная для получения покрытий оловом, кадмием, некоторыми сплавами [2, 3]. Катодное выделение металлов сопровождается единственной побочной реакцией — выделением водорода. В зависимости от величины pH в системе образуются смешанные комплексы, содержащие протонированные и депротонированные группы лиганда [4]. Поэтому знание pH необходимо для выбора оптимальных исходных значений pH рабочих электролитов.

Поляризационные кривые снимали в потенциодинамическом режиме при помощи потенциостата П-5827М и двухкоординатного самописца ПДП-4 со скоростью развертки потенциала 2,4 В/мин.

Поскольку на платиновом электроде результаты отличались плохой воспроизводимостью, в качестве рабочего был выбран золотой электрод [5], представляющий собой пластину Au 99,999 поверхностью 1 см². Вспомогательным электродом служила платиновая сетка, электродом сравнения — хлорсеребряный полуэлемент. Значения потенциалов пересчитаны по стандартному водородному электроду. Для измерения pH в объеме раствора использовали прибор pH-121. Выходы по току определяли при помощи весового серебряного кулометра. Электролиты готовили на бидистилляте с применением солей марки «ос. ч.». В качестве буферных растворов применяли образцовые буферные растворы для pH-метрии. Комплексобразователи вводили в виде серноокислых солей (0,25 М), лиганды — в виде смеси $K_4P_2O_7$

и $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Общее содержание $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ составляло 1 М, содержание $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ определяли по величине рН.

В буферных растворах величины E' приобретают постоянные значения после 30—40 с предварительной катодной поляризации (рис. 1). Эти значения укладываются на прямую, описывающую теоретическую зависимость потенциала водородного электрода от рН (рис. 2, кривая 1), которая, следовательно, может быть использована в качестве калибровочной прямой при нахождении рН_s. Результаты двух измерений E' полностью совпадают. Для сравнения в тех же буферных

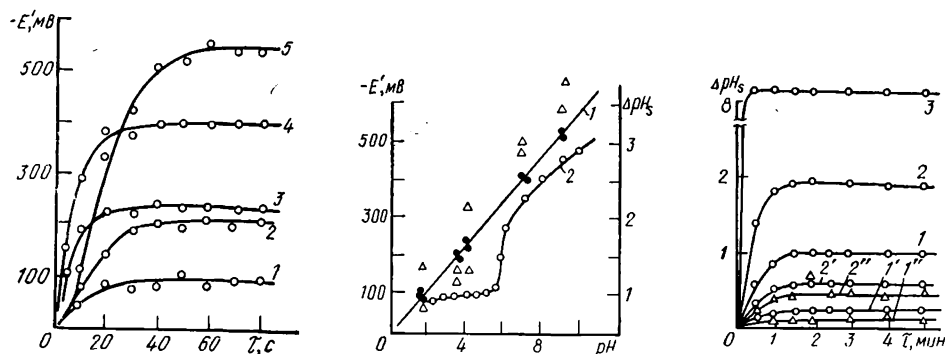


Рис. 1. Зависимость E' от продолжительности катодной поляризации в буферных растворах при рН: 1—1,68; 2—3,56; 3—4,01; 4—6,86; 5—9,18.

Рис. 2. Зависимость E' в буферных растворах (1) и ΔpH_s в системе $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{—H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (2) от исходного рН. Кривая 1—теоретическая зависимость E' —рН (сплошная линия) и экспериментальные значения, полученные методом катодно-анодной поляризации (●) и по [6] (Δ).

Рис. 3. Влияние продолжительности катодной поляризации на ΔpH_s в системах $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{—H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (1, 2), $\text{M}^{z+}\text{—K}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{—H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (1', 1'', 2', 2'') при выделении олова (1', 1'') и кадмия (2', 2'') и в 1 М растворе Na_2SO_4 (3). Плотность тока 1 А/дм² (1, 3) и 4 А/дм² (1', 1'', 2', 2''); исходный рН растворов—5.

растворах были проведены измерения рН_s по методу, описанному в [6]. По полученным значениям вычислены величины потенциала водородного электрода, которые нанесены на тот же график. Эти значения отличаются бóльшим разбросом и заметно отклоняются от теоретической прямой.

Сопоставление результатов, полученных в буферных растворах обоими методами, дало основание заключить, что метод катодно-анодной поляризации приводит к более точным значениям рН_s. При его осуществлении из общей продолжительности катодной поляризации нужно вычитать время, затрачиваемое на установление равновесного потенциала водородного электрода (см. рис. 1).

В системе $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{—H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ продуктом катодной реакции является только водород, и изменение рН прикатодного слоя (ΔpH_s), за счет его подщелачивания, максимально. При одинаковых условиях катодной поляризации ($i=1$ А/дм²) величина ΔpH_s существенно зависит от исходного рН раствора (рис. 2, кривая 2). Характер полученной зависимости можно объяснить, учитывая ионный состав системы при различных рН.

Представим исходную концентрацию лиганда как сумму концентраций всех фосфорсодержащих частиц: $C_{\text{исх}} = [\text{P}_2\text{O}_7^{4-}] + [\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}] + [\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}] + [\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_7] + [\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7]$. Если выразить концентрации протонсодержащих частиц через константы образования σ_i соответствующих ионов $[\text{H}_i\text{P}_2\text{O}_7^{i-4}] = \sigma_i [\text{H}^+]^i [\text{P}_2\text{O}_7^{4-}]$, то $C_{\text{исх}} = [\text{P}_2\text{O}_7^{4-}] + \sum_1^4 \sigma_i [\text{H}^+]^i [\text{P}_2\text{O}_7^{4-}]$ и, следовательно,

$$[\text{H}_i\text{P}_2\text{O}_7^{i-4}] = \left\{ \sigma_i [\text{H}^+]^i C_{\text{исх}} \right\} / \left\{ 1 + \sum_1^4 \sigma_i [\text{H}^+]^i \right\}, \text{ где } \sigma_i \text{ определяются из конс-}$$

тант ионизации пирофосфорной кислоты, найденных экстраполяцией их концентрационных зависимостей [7]. Полученное уравнение позволяет рассчитать ионный состав системы при любом значении рН.

Споставление данных рис. 2 (кривая 2) и результатов расчета ионных равновесий показывает, что в области рН, при которых координационные группы содержат по несколько протонов, изменение рН прикатодного слоя незначительно, причем при $2,5 < \text{pH} < 5,7$, когда лиганд в растворе присутствует в основном в виде $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ -ионов, величины ΔpH_s практически постоянны. Поэтому указанный интервал рН можно выбрать как оптимальный. Когда в растворе начинают преобладать частицы $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$ и $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, буферные свойства системы ухудшаются и прикатодный слой быстро подщелачивается. Некоторое замедление роста ΔpH_s при более высоких значениях рН связано с гидролизом групп $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$: $\text{P}_2\text{O}_7^{4-} + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{PO}_4^{3-} + \text{H}_2\text{O}$, что является нежелательным, поскольку приводит к убыли основного лиганда.

Таким образом, если на основе системы $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{—H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ будут разрабатываться электролиты, предназначенные в связи с технологическими особенностями для эксплуатации в щелочной области, то в их состав следует ввести дополнительные лиганды, обладающие буферными свойствами. Если же для процесса выделения металла или сплава предпочтительнее кислая область, то для предотвращения подщелачивания прикатодного слоя достаточно буферного действия самой системы. В выбранном интервале рН ΔpH_s возрастает в первые 2 мин катодной поляризации (рис. 3, кривая 1), после чего его величина сохраняется постоянной. Даже при повышении i в 4 раза значения ΔpH_s относительно невелики (кривая 2), что особенно заметно при сопоставлении с ΔpH_s , например, в 1 М растворе Na_2SO_4 (кривая 3).

Для вычисления ΔpH_s в системе $\text{M}^{z+}\text{—P}_2\text{O}_7^{4-}\text{—H}_i\text{P}_2\text{O}_7^{i-4}$ (где М—Sn или Cd) были использованы зависимости $\text{VT—}i$, построенные для каждого металла, и зависимость $\Delta\text{pH}_s\text{—}i$, полученная в отсутствие комплексообразователей. При выделении олова (рис. 3, кривая 1') и кадмия (рис. 3, кривая 2') ΔpH_s увеличивается в первые 1,5—2 мин катодной поляризации, после чего практически не меняется. Меньшие величины ΔpH_s при осаждении олова объясняются более высокими для него выходами по току при данной плотности тока (4 А/дм²).

Сравнение величин ΔpH_s , полученных методом катодно-анодной поляризации с корректировкой зависимости $\Delta\text{pH}_s\text{—}i$ по значениям VT (рис. 3, кривые 1', 2'), и ΔpH_s , измеренных по методу [6] (кривые 1'', 2''), показывает, что предложенный метод может быть применен для достаточно точной и быстрой оценки рН_s и буферных свойств систем при разработке полилигандных электролитов.

1. Метод определения рН в зоне протекания электрохимической реакции / М. Х. Кадыров, А. И. Голубев, Л. И. Кошечкина, М. С. Шихватов.— Электрохимия, 1971, 7, № 1, с. 94—97.
2. А. с. 574485 (СССР). Электролит блестящего лужения / В. В. Орехова, Ф. К. Андрищенко, В. М. Артеменко, Т. П. Гончарова, Н. Д. Сахненко.— Оpubл. в Б. И., 1977, № 36.
3. А. с. 514921 (СССР). Водный электролит кадмирования / Ф. К. Андрищенко, В. В. Орехова, Т. Н. Огнева, В. А. Борисова.— Оpubл. в Б. И., 1976, № 19.
4. Орехова В. В., Андрищенко Ф. К., Сахненко Н. Д. Кинетические закономерности электродных реакций в полилигандных электролитах с участием протонированных комплексных ионов. Ионные равновесия в системе $\text{Sn(II)—P}_2\text{O}_7^{4-}\text{—H}_i\text{P}_2\text{O}_7^{i-4}$.— Электрохимия, 1980, 16, № 9, с. 1303—1310.
5. Орехова В. В., Андрищенко Ф. К., Ерчева Е. С. Изменение рН прикатодного слоя в полилигандных электролитах.— Защита металлов, 1974, 10, № 4, с. 463—464.
6. Гершов В. М., Пурин Б. А., Озоль-Калниш Г. А. Определение рН приэлектродного слоя стеклянным электродом в процессе электролиза.— Электрохимия, 1972, 8, № 5, с. 673—675.
7. Жданов Ю. Ф. Химия и технология полифосфатов.— М.: Химия, 1979.— 239 с.