

дели пленки видно, что с уменьшением сопротивления системы выход металла по току увеличивается (рис. 2). Это дает основание утверждать, что технологические параметры электролиза обусловлены физико-химическими свойствами катодной пленки, аналогичной по своему составу и свойствам продуктам неполного восстановления никеля.

Располагая информацией о физических свойствах системы, в частности температурной зависимостью ее сопротивления (электропроводности), можно определить целесообразность осуществления высокотемпературного электролиза водных растворов. В результате исследований установлено, что продукты неполного восстановления никеля (черный никель) обладают смешанной проводимостью, в основном электронной. Физико-химические свойства пленки определяют технологические параметры электролиза, что свидетельствует о возможности моделирования катодной пленки.

1. *Городыцкий А. В., Иванова Н. Д., Кладницкая К. Б.* Реализация бифункциональной электродной системы при электровосстановлении переходных металлов.— В кн.: Электродные процессы при катодном осаждении и анодном растворении металлов. Киев : Наук. думка, 1980, с. 3—10.
2. *Иванова Н. Д.* Восстановление переходных металлов из фторсодержащих электролитов.— Укр. хим. журн., 1978, 28, № 3, с. 252—256.
3. *Городыцкий А. В., Иванова Н. Д., Алексенко А. Е.* Состав и структура продуктов неполного электровосстановления никеля.— Укр. хим. журн., 1982, 48, № 6, с. 658—659.
4. *Le Gorres Bernard.* Mechanisme de depot cathodique du nickel.— In: These doct. Univ. Sci. et med. Grenoble, 1972, p. 36—39.
5. *Чалый В. П.* О закономерностях при выделении рыхлых катодных осадков металлов.— В кн.: Тр. IV совещ. по электрохимии АН СССР. М., 1959, с. 517—519.
6. *Матулис Ю. Ю., Валентелис Л. Ю.* О механизме катодных процессов, происходящих при электроосаждении никеля.— Тр. АН ЛитССР, 1(24), 1961, с. 155—157.
7. *Алексеева З. М., Цивилева И. М.* Соотношение электронной и ионной проводимости в пираргите.— Укр. физ. журн., 1977, 22, № 8, с. 1382—1384.
8. *Takahashi T., Tanase S., Yamamoto O.* Electrical conductivity of some hydroxyapatites.— Electrochim. acta, 1978, 23, N 4, p. 369—373.
9. *Прикладная электрохимия* / А. Ф. Алабышев, П. М. Вячеславов, А. А. Гальнбек и др.— Л. : Химия, 1974.— 536 с.

Институт общей и неорганической химии  
АН УССР

Поступила  
30 июня 1982 г.

УДК 678.026.37:546.54—383

## ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ В НЕПОЛЯРНОЙ СРЕДЕ

Т. А. Жаринова, О. И. Поддубная, Н. Ф. Фалендыш

Изучение электрических свойств углеводородных дисперсных систем показало [1], что одним из важнейших факторов, определяющих поведение дисперсий, является химическая природа их поверхности. Поэтому исследование взаимосвязи свойств поверхности дисперсной фазы с поведением их в электрическом поле весьма важно для выяснения механизма процесса электроосаждения в неводной среде.

В данной работе изучено влияние свойств поверхности дисперсной фазы на процесс электроосаждения в углеводородной среде в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ). В качестве дисперсной фазы были использованы аэросил с удельной поверхностью  $S_{уд} = 300 \text{ м}^2/\text{г}$  и модифицированный аэросил (бутоксияэросил и аминоэтоксияэросил). Каждый второй атом кремния на поверхности бутоксияэросила несет бутоксигруппу (до 0,5 ммоль групп  $-\text{OC}_4\text{H}_9/\text{г SiO}_2$ ) [2]. Количество аминоэтоксигрупп на поверхности аминоэтоксияэросила варьировалось от 0,32 до 0,82 ммоль групп  $-\text{OC}_2\text{NH}_2/\text{г SiO}_2$  [3].

Как ПАВ применяли диалкилдитиофосфат бария (ДФ-1), относящийся к полифункциональным маслорастворимым фосфорсодержащим соединениям, которые в углеводородных средах при концентрации выше критической образуют коллоидные растворы мицеллярного типа [4]. Дисперсионной средой был выбран химически чистый гексан. Электрофорез осуществляли по методике, описанной в работах [5, 6].

Полученные экспериментальные данные (рис. 1—3) характеризуют зависимость веса электрофоретического осадка  $P$  аэросила, бу-

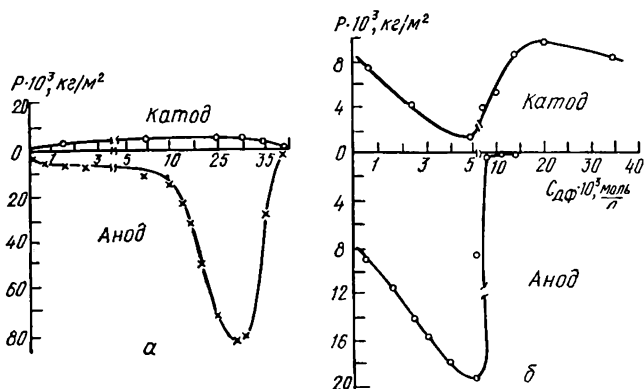


Рис. 1. Зависимость выхода осадка аэросила (а) и бутоксиаэросила (б) от концентрации диалкилдитиофосфата бария в гексане.

токсияэросила и аминоэтоксияэросила от концентрации ДФ-1 для одних и тех же параметров электрического поля: напряженность — 1,0 кВ/см, время осаждения — 25—30 с, содержание твердой фазы в гексане — 5 вес. %.

В углеводородной среде в отсутствие ПАВ аэросил в электрическом поле практически не осаждается. С введением ПАВ осаждение аэросила происходит в основном на аноде (рис. 1, а). Количество осадка на электроде зависит от содержания ПАВ в растворе. С увеличением концентрации ДФ-1 от  $5 \cdot 10^{-3}$  до  $2,5 \cdot 10^{-2}$  моль/л значение  $P$  возрастает от 20 до  $90 \cdot 10^{-3}$  кг/м<sup>2</sup>. Дальнейшее увеличение концентрации ПАВ приводит к резкому снижению осаждения аэросила на аноде. При концентрации ДФ-1 выше  $4 \cdot 10^{-2}$  моль/л аэросил на электродах не осаждается.

Модификация поверхности аэросила бутоксигруппами приводит к значительному осаждению бутоксиаэросила в отсутствие ПАВ на обоих электродах

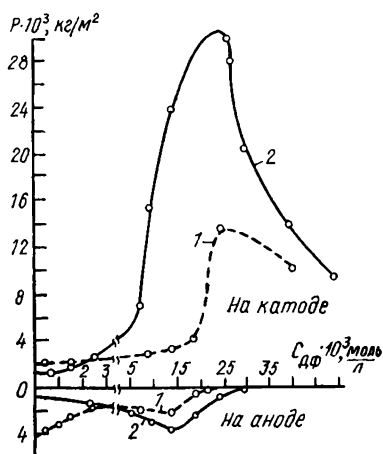


Рис. 2. Зависимость выхода осадка аминоэтоксияэросила с обменной емкостью 0,32 ммоль групп/г SiO<sub>2</sub> (1) и 0,82 ммоль групп/г SiO<sub>2</sub> (2) от концентрации диалкилдитиофосфата бария в гексане.

(рис. 1, б). С введением в раствор ДФ-1 осаждение этого вещества на аноде увеличивается, а на катоде пропорционально уменьшается. Влияние ПАВ на электроосаждение модифицированного аэросила сказывается уже при более низких концентрациях ( $1 \cdot 10^{-3}$  —  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л) по сравнению с аэросилом (рис. 1). При увеличении концентрации ПАВ от  $5 \cdot 10^{-3}$  до  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л осаждение бутоксиаэросила на аноде резко уменьшается и наблюдается синхронное увеличение осаждения вещества на катоде, которое при  $2 \cdot 10^{-2}$  моль/л достигает исходного значения.

Аминоэтоксиаэросил в электрическом поле из углеводородной среды осаждается практически только на катоде. Выход осадка при этом определяется содержанием аминоэтоксигрупп на поверхности дисперсной фазы и концентрацией ПАВ в растворе (рис. 2). С увеличением концентрации групп модификатора на поверхности аэросила выход осадка значительно увеличивается. Зависимость  $P$  от  $C_{\text{ПАВ}}$  проходит через максимум. Полученные экспериментальные данные показывают, что аэросил и модифицированный аэросил в присутствии

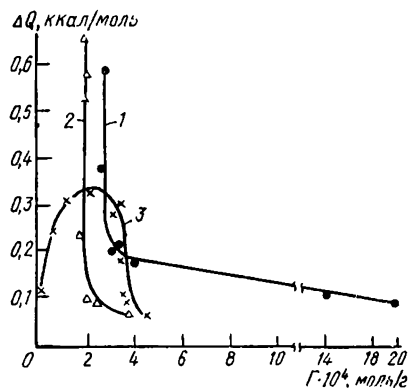
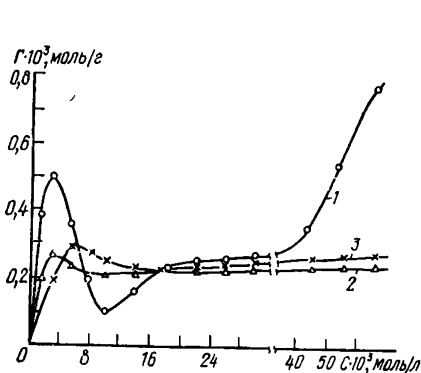


Рис. 3. Изотермы адсорбции диалкилдитиофосфата бария из гексановых растворов через сутки на аэросиле (1), аминоэтоксиаэросиле (2), бутоксиаэросиле (3).

Рис. 4. Дифференциальная теплота адсорбции диалкилдитиофосфата бария на аэросиле (1), бутоксиаэросиле (2) и аминоэтоксиаэросиле (3).

одного и того же ПАВ по разному осаждаются в электрическом поле. Следовательно, для углеводородных сред природа поверхности дисперсной фазы определяет ее поведение в процессах электроосаждения.

По данным ИК-спектроскопии, электропроводности и светорассеяния установлено [7—9], что в гексане с увеличением концентрации ДФ-1 происходит процесс ступенчатого агрегирования его молекул, которое выражается в плавном последовательном изменении физических и оптических свойств. Однако присутствие поверхности дисперсной фазы, по-видимому, изменяет состояние ПАВ по мере формирования адсорбционно-сольватных граничных слоев в системе аэросил — ПАВ — гексан (рис. 3, 4). На рис. 3 представлены изотермы адсорбции ДФ-1 из гексана на аэросиле, аминоэтоксиаэросиле и бутоксиаэросиле. Адсорбцию рассчитывали по разности концентрации раствора ПАВ до и после контакта его с аэросилом. Концентрацию определяли при помощи рефрактометра ИРФ-23. Все измерения проводили после 24-часового контакта раствора с осадком, что, как показали контрольные измерения, было достаточно для достижения равновесных значений адсорбции.

Частицы аэросила в исходном состоянии в отсутствие ДФ-1 не заряжены (рис. 1, а). Незначительное осаждение аэросила в электрическом поле, по-видимому, обусловлено электрогидродинамическими эффектами, проявляющимися в слабопроводящих жидкостях в поле высокого напряжения [10] и благодаря которым приэлектродные области заряжены по сравнению с основной практически нейтральной частью жидкости. По мере введения ДФ-1 происходит увеличение  $P$  аэросила на аноде, что связано с процессом адсорбции поверхностно-активного вещества поверхностью частиц аэросила (рис. 3, кривая 1). Возможной причиной адсорбции в данном случае является образование водородных связей силоксановых групп с тиольной серой молекулы ДФ-1, в результате чего частица приобретает отрицательный заряд и осаждается на аноде (рис. 1, б).

С увеличением концентрации ПАВ количество адсорбированных молекул его на поверхности аэросила увеличивается и в результате

этого возрастает число частиц, обладающих отрицательным зарядом, до концентрации ПАВ в растворе  $3 \cdot 10^{-2}$  моль/л. Резкое увеличение адсорбции ДФ-1 на поверхности аэросила (рис. 3, кривая 1) приводит к понижению выхода осадка на аноде (рис. 1, а). Уменьшение отрицательного заряда частиц дисперсной фазы можно объяснить процессом димеризации ПАВ на поверхности аэросила в результате взаимодействия металла адсорбированной на поверхности  $\text{SiO}_2$  молекулы ДФ-1 и серы молекулы ПАВ, находящейся в растворе [11]. Это подтверждается и тем, что теплота адсорбции для ПАВ на монослоях ДФ-1 меньше, чем на исходных образцах аэросила. Объясняется это уменьшением дисперсионного и специфического взаимодействия молекул с поверхностью аэросила при отдалении адсорбированных молекул от поверхности адсорбента слоем молекул ПАВ.

Частицы буюксиаэросила имеют собственный заряд, и в электрическом поле значительное осаждение происходит на катоде и аноде (рис. 1, б). Адсорбция ПАВ на поверхности частиц этого вещества за счет немодифицированных силоксановых групп (рис. 3, кривая 3) сообщает дисперсной фазе дополнительный отрицательный заряд. Поэтому увеличение концентрации ПАВ в растворе до  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л сопровождается увеличением значения  $P$  на аноде и, соответственно, уменьшением его на катоде. Дальнейшее повышение концентрации ДФ-1 вызывает уменьшение  $P$  на аноде и увеличение на катоде до величины, соответствующей ей в отсутствие ПАВ. Это происходит, по-видимому, вследствие адсорбции второго слоя ПАВ и нейтрализации их собственного отрицательного заряда.

Исходные частицы аминоэтоксияэросила не имеют заряда (рис. 2). Осаждение аминоэтоксияэросила на катоде, по-видимому, обусловлено специфическим взаимодействием молекул ДФ-1 с функциональными аминоэтоксигруппами с образованием химического соединения на поверхности, что подтверждается наличием максимума на кривой  $\Delta Q$ — $\Gamma$  (рис. 4) и зависимостью  $P$  от количества привитых аминоэтоксигрупп (рис. 2).

Различия в энергиях взаимодействия молекул ДФ-1 с поверхностью аэросила и модифицированного аэросила (рис. 4) можно объяснить разной доступностью твердой поверхности молекулам ПАВ и тем, что энергия взаимодействия адсорбированных молекул на поверхности аэросила выше, чем энергия взаимодействия молекул второго слоя с монослоем из молекул ДФ-1.

Таким образом, в механизме электроосаждения аэросила, буюксиаэросила и аминоэтоксияэросила в присутствии одного и того же ПАВ из гексана важную роль играет формирование адсорбционно-солеватного слоя на границе раздела фаз.

1. Жаринова Т. А. Электрофорез из неводных сред.— *Вісн. АН УРСР*, 1980, № 9, с. 27—34.
2. Изучение кинетики хемосорбции паров *n*-бутилового спирта поверхностью кремнезема / А. А. Чуйко, В. М. Машенко, В. А. Тертых и др.— *Коллоидн. журн.*, 1973, 35, № 1, с. 110—116.
3. Чуйко Е. А., Чуйко А. А., Тертых В. А. Исследование взаимодействия моноэтаноламина с поверхностью кремнезема методом ИК-спектроскопии.— *Укр. хим. журн.*, 1971, 37, № 1, с. 35—40.
4. Об определении критической концентрации мицеллообразования присадок в углеводородных растворах / А. Б. Виппер, В. Н. Бауман, Е. И. Маркова, П. И. Санин.— *Нефтехимия*, 1970, 10, № 5, с. 748—750.
5. Электроосаждение полимерных и металлополимерных покрытий на основе кристаллизующихся полимеров из неводных сред / Т. А. Жаринова, Ю. Ф. Дейнега, Н. И. Четкина и др.— *Укр. хим. журн.*, 1976, 42, № 2, с. 155—158.
6. А. с. 478068 (СССР). Композиция для получения металлополимерных покрытий / Т. А. Жаринова, Ю. Ф. Дейнега, З. Р. Ульберг и др.— *Опубл. в Б. И.*, 1975, № 27.
7. Дейнега Ю. Ф., Жаринова Т. А. Влияние поверхностно-активных веществ на электрокинетические явления в углеводородных средах.— В кн.: *Труды VII Международного конгресса по поверхностно-активным веществам*. М., 1978, т. 2, ч. 1, с. 527—536.
8. Влияние ПАВ на электрические параметры углеводородных растворов и дисперсий кристаллизующихся полимеров / Т. А. Жаринова, Л. Н. Якубенко, И. Т. Горбачук и др.— *Укр. хим. журн.*, 1977, 43, № 5, с. 510—514.

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. Андриющенко, 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 см<sup>2</sup>. 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 кулонометра. 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  $K_4P_2O_7$