

ДИСКУССИЯ

МЕХАНИЗМ ВЛИЯНИЯ ИОНОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ МЕДИ

Н. В. Николаева и Б. Б. Дамаскин

В работе Р. М. Васенина и С. В. Горбачева [1] разбирается механизм влияния катионов металлов на процесс электроосаждения меди. Влияние радиуса катионов фона на процессы электровосстановления было изучено Герасименко и Слендином [2] на примере восстановления иона водорода на ртутном электроде и Н. А. Изгарышевым и Х. М. Равиковичем [3] при электровосстановлении никеля. И. Жежули [4], исследовавший влияние катионов щелочных и щелочно-земельных металлов на электровосстановление ионов $S_4O_6^{2-}$ и $S_2O_8^{2-}$, нашел, что при переходе от $0,2N$ $LiCl$ к $0,2N$ $CsCl$ при постоянной плотности тока наблюдается сдвиг потенциала, равный примерно $0,5V$. В нашей лаборатории проведено исследование влияния радиуса катионов щелочных и щелочно-земельных металлов на восстановление аниона пересульфата. При добавке к $0,001 N$ раствору $K_2S_2O_8$ $0,01N$ растворов хлоридов щелочных металлов мы получили при $i = \text{const}$ сдвиг потенциала, при переходе от Cs^+ к Li^+ доходящий до $1 V$. Такое влияние радиуса катионов на процессы электровосстановления можно объяснить различием в распределении потенциала в электрическом поле двойного слоя в присутствии катионов различного радиуса.

Рассматриваемые процессы протекают на границе раздела между раствором и металлом, который несет отрицательный заряд. В присутствии слабее гидратированных и сильнее адсорбирующихся катионов, как, например, Cs^+ , двойной слой должен иметь менее диффузное строение, чем в присутствии ионов Li^+ той же концентрации. Из теории замедленного разряда в согласии с опытом следует, что уменьшение диффузности должно привести к замедлению скорости разряда положительного иона водорода [5] и увеличению скорости разряда отрицательных заряженных ионов [6], например, $S_2O_8^{2-}$ и $S_4O_6^{2-}$ [6]. В основе этих расчетов лежит предположение, что заполнение поверхности электрода ионами, знак заряда которых обратен знаку заряда поверхности электрода, невелико [5]. Это предположение широко используется в современной теории двойного слоя [7].

В работе Р. М. Васенина и С. В. Горбачева [1] для объяснения основной части данных по влиянию катионов фона на процессы электровосстановления, полученных ими, а также известных из литературы, выдвинуто иное предположение о полном заполнении поверхности электрода нереагирующими посторонними катионами, которые, по мнению авторов, затрудняют подачу реагирующего вещества к поверхности электрода. Это положение они обосновывают приведенным в статье расчетом числа ионов, притянутых к поверхности электрода. Согласно этому расчету число ионов, притянутых к поверхности электрода, превышает число ионов, необходимое для заполнения поверхности. Расчет, приведенный в статье [1], оказался ошибочным, на что в дальнейшем указали сами авторы [8]. Ошибка в расчете Р. М. Васенина и С. В. Горбачева вызвана тем, что, выразив величину емкости в абсолютных электростатических единицах, они при вычислении заряда не перевели в абсолютные электростатические единицы потенциал электрода, выраженный в вольтах. Это привело к тому, что число ионов, адсорбирующихся на поверхности электрода, было завышено в 300 раз. Как указывают авторы, при правильном расчете число ионов получается равным $2,25 \cdot 10^{11}$ вместо $6,75 \cdot 10^{13}$. При числе ионов, равном $2,25 \cdot 10^{11}$ на 10^{-2} см^2 поверхности электрода, площадь, приходящаяся на каждый катион, составляет $4 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2$, что более чем на порядок превышает площадь, которая действительно может быть занята катионами. Иными словами, при правильном расчете числа ионов на электроде мы не получаем ни полного, ни даже значительного заполнения поверхности электрода посторонними катионами, в противоположность тому, что утверждается в статье Р. М. Васенина и С. В. Горбачева. Однако авторы, исправив ошибку в расчете, не указали, что их основной вывод о полном заполнении поверхности электрода нереагирующими посторонними катионами, отличный от получившегося в других работах, основан на неправильном расчете и, следовательно, неверен.

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. М. В а с е н и н, С. В. Г о р б а ч е в, Журн. физ. химии, 28, 2156, 1954.
 2. Р. П е г а с у м е н к о, J. S l e n d y k, Zs. phys. Chem., A 149, 123, 1930.
 3. Н. А. И з г а р ы ш е в, Х. М. Р а в и к о в и ч, ЖРФ-ХО, часть хим., 62, 255, 1930.
 4. J. Ž e ž u l a, Chem. listy, 47, 492, 1303, 1953.
 5. A. F r u m k i n, Zs. phys. Chem., A 164, 121, 1933.
 6. А. Н. Ф р у м к и н, Г. М. Ф л о р и а н о в и ч, ДАН, 80, 907, 1951;
А. Н. Ф р у м к и н, Вестн. Моск. ун-та, 9, 37, 1952.
 7. А. Н. Ф р у м к и н, Б. С. Б а г о ц к и й, З. А. И о ф а, Б. П. К а б а н о в,
Кинетика электродных процессов, Изд-во МГУ, 1952.
 8. Исправления к статье Р. М. Васенина и С. В. Горбачева, Журн. физ. химии, 29,
951, 1955.
-