

ВЛИЯНИЕ АДСОРБЦИИ β -НАФТОЛА НА АМАЛЬГАМНО-ПОЛЯ-
РОГРАФИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ КАДМИЯ

В.Е. Городовых, Т.В. Гомза, С.А. Акулова

(Представлена научным семинаром кафедры ТНВ и ЭХП)

Необходимость изучения влияния адсорбции поверхностно-активных веществ (п.а.в.) на амальгамно-полярографическое поведение металлов диктуется требованиями практики. Важно выяснить, каким образом изменяются характеристики анодных пиков при внесении п.а.в. в раствор, насколько их присутствие может помешать при определении микропримесей. Поскольку метод амальгамной полярографии с накоплением предполагает предварительное концентрирование определенного металла в объеме ртутного стационарного электрода путем электролиза и последующее электрорастворение полученной амальгамы, то можно предположить, что присутствие п.а.в. в растворе будет сказываться как на первой, так и на второй стадии. Этот вопрос нами уже рассматривался для обратимых процессов [1] и были предложены критерии влияния адсорбции п.а.в. на отдельные стадии процесса.

Затруднения в доставке вещества к электроду, обусловленные возникновением на его поверхности адсорбированной пленки, вызовут уменьшение константы электролиза, вследствие чего уменьшится концентрация полученной амальгамы. Соответственно уменьшится и высота пика анодного растворения, однако на нее может оказать влияние изменение константы анодного тока, связанное с затрудненным отводом ионов от поверхности электрода в процессе растворения амальгамы.

Целью настоящей работы является экспериментальная проверка вышеизложенных соображений. В качестве объекта исследования выбран кадмий, так как на большинстве фонов он дает обратимые пики. Анод-

ные пики кадмия снимались с помощью регистрирующего полярографа типа ОН-101 (Венгрия). Фоном служила 0,1 *N* серная кислота с различными добавками β-нафтола. В работе использовался электролизер со вставными стаканчиками и ртутный пленочный электрод с подложкой из посеребренной платины [2]. Для удаления кислорода из раствора применялся предварительно очищенный азот.

При работе с поверхностно-активными веществами огромное значение приобретает очистка от них воды, посуды, реактивов. Поскольку β-нафтол хорошо растворим в этиловом спирте [3], электрод, конец солевого мостика и стаканчик вначале промывались спиртом, затем многократно тридистиллированной водой, пропаривались в парах азотной кислоты и промывались концентрированной серной кислотой. Сульфат кадмия марки "х.ч." предварительно прокаливался. β-нафтол подвергался двукратной перегонке с водяным паром. При этом получался продукт с температурой плавления 121,5°C (по литературным данным 122°C [4]).

Накопление кадмия в амальгаме (потенциал электролиза - 0,9 в отн.нас.к.э.) и его электрорастворение (потенциал пика - 0,4 в отн.нас.к.э.) происходило в области адсорбции β-нафтола, расположенной на нашем фоне от +0,15в до -1,2 в (отн.нас.к.э.). Концентрация кадмия в амальгаме определялась по площади под пиком методом взвешивания. По результатам эксперимента рассчитывались величины константы электролиза $K_э$ по формуле

$$K_э = \frac{q}{S_э C_0 \tau}$$

где q - площадь под пиком, кулон; $S_э$ - поверхность электрода, см²; C_0 - концентрация ионов кадмия, г-ион/л; τ - время электролиза, сек

и константа анодного тока

$$K_a = zF \frac{hsl}{q}$$

где z - число электронов, принимающих участие в реакции;

F - постоянная Фарадея, кулон/г-ион; h - высота пика, см;

S - чувствительность прибора, а/см; e - толщина пленки ртути, см.

Все пики снимались по 4-10 раз и результаты расчетов, приведенные в таблице и на рисунках, представляют собой усредненные величины.

Таблица 1

Изменение характеристик анодного пика кадмия
в зависимости от концентрации п.а.в. в растворе.

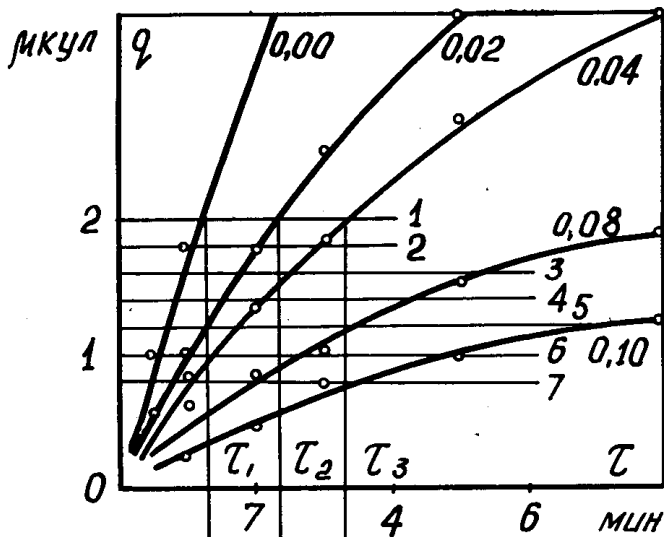
Концентрация β -нафта доли нас.	K_3 а · см Г-нон	q кулон	$I \cdot 10^7$ а	K_a а · см Г-атом
0,00	3,26	4,80	185,20	2,82
0,02	2,36	3,32	141,31	3,40
0,05	1,29	2,56	100,10	3,74
0,10	0,636	1,60	57,94	4,32
0,20	0,304	0,76	29,78	4,70
0,30	0,060	0,24	3,70	4,93
0,40	0,031	0,16	2,73	5,17

Как видно из таблицы 1, наши предположения об изменении характеристик анодных пиков экспериментально подтверждаются: с ростом концентрации β -нафта уменьшается константа электролиза, площадь под пиком, пропорциональная концентрации амальгамы, и ток анодного растворения. Необходимо отметить, что на представленное здесь изменение константы анодного тока накладывается влияние условий электролиза, так как K_a рассчитывалось для различных концентраций кадмия в амальгаме. Чтобы исключить это воздействие, мы воспользовались следующим приемом.

Пики кадмия снимались при возрастающем времени электролиза на фонах, содержащих различные концентрации β -нафта. Построенные по этим данным кривые $q-\tau$ и $h-\tau$ представлены на рис. 1.

Рассекая кривые $q-\tau$ прямой $q = const$, мы получаем значения времени τ_1, τ_2, τ_3 , и т.д., за которое можно получить амальгамы равных концентраций при различном содержании β -нафта в растворе. Перенеся полученные значения τ на кривые находим соответствующие значения высоты пика, что позволяет нам построить зависимость K_a от концентрации п.а.в. в растворе /рис.2/.

Как и в первом случае, константа анодного тока возрастает с ростом концентрации β -нафта. Смещение кривых



для различных $q = const$ связано, по-видимому, с тем, что адсорбция β -нафтаола идет во времени.

Таким образом, результаты эксперимента подтверждают наши предположения о влиянии адсорбции п.а.в. как на стадию доставки ионов кадмия к поверхности электрода / уменьшение K_2 , h , q / , так и стадию отвода ионов / рост K_2 /.

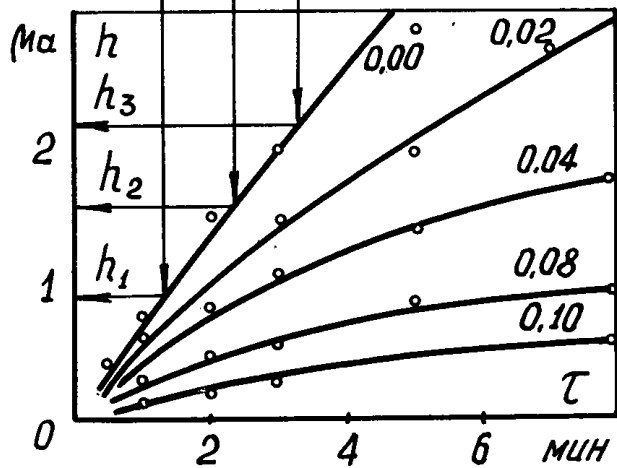


Рис. 1. Изменение площади под пиком и высоты пика кадмия с ростом времени электролиза при различной концентрации нафтаола в растворе / указана над кривыми в долях насыщения раствора /.

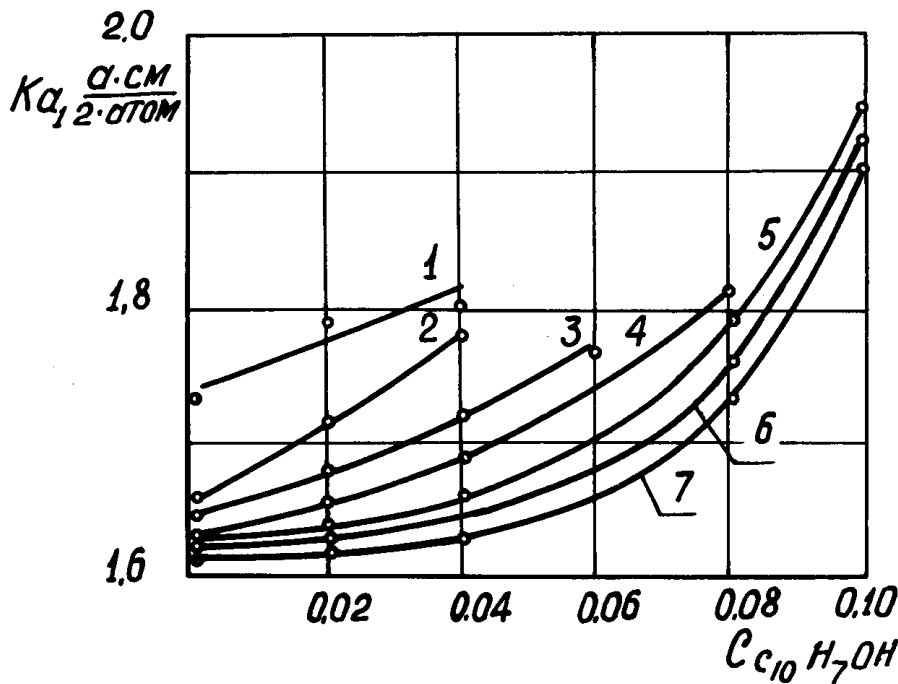


Рис. 2. Изменение константы анодного тока с ростом концентрации β -нафтаола в растворе. Номера кривых совпадают с нумерацией сечений на рис. 1.

Л и т е р а т у р а

1. В.Е.Городовых, Т.В.Гомза, Известия ТПИ, т. 250, в печати.
2. Л.В.Мищенко, В.А.Трухачева, Р.Ю.Бек. Труды НЦИИ, "Олово", № I, 1967.
3. Справочник химика. Т. 2, 1951, стр. 659.
4. Л.Физер, М.Физер. Органическая химия. М., "Химия", 1970.