

потенциалах и зависимости степени заполнения от потенциала для разных концентраций β -нафта в растворе. Анализ полученных изотерм показал, что адсорбция β -нафта на ртути подчиняется изотерме Фрумкина.

По опытным изотермам адсорбции далее были рассчитаны аттракционные постоянные и установлена линейная зависимость этих величин от потенциала.

Из \mathcal{E}, ψ -кривых (\mathcal{E} - заряд электрода, найденный путем интегрирования кривых дифференциальной емкости) и C, ψ -кривых, снятых в разбавленных растворах фона, найдена зависимость адсорбционного скачка потенциала от степени заполнения. Характер этой зависимости подобен закономерности изменения ψ_1 -потенциала от степени заполнения при адсорбции β -нафта из O, I и H_2SO_4 .

Литература

1. М.А.Герович. ДАН СССР, 96, 543, (1954); 105, 1278, (1955).
2. Ю.Н.Обливанцев, Т.В.Гомза, В.Е.Городовых. Успехи полярографии с накоплением. ТГУ, Томск, 1973, с. 101.
3. Б.Б.Дамаскин, "Ж. физ. химии" 32, 2199, (1958).
4. Б.Б.Дамаскин, О.А.Петрий, В.В.Батраков. Адсорбция органических соединений на электродах. М., "Наука", 1968.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ β -НАФТОЛА НА КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ РЕАКЦИИ РАЗРЯДА-ИОНИЗАЦИИ КАДМИЯ МЕТОДОМ ФАРАДЕЕВСКОГО ИМПЕДАНСА

Ю.Н.Обливанцев, В.Е.Городовых

В данной работе методом фарадеевского импеданса изучено влияние строения адсорбционной пленки β -нафта на кинетические параметры реакции разряда - ионизации кадмия.

Измерения проводились на амальгамном капающем электроде на двух фонах - нейтральном ($I \text{ M Na}_2SO_4$) и кислом (O, I и H_2SO_4). В качестве вспомогательного электрода использовали платиновый цилиндр, симметрично расположенный относительно исследуемого электрода. Амальгаму кадмия готовили электролизом подкисленного раствора $I \text{ M}$ сульфата кадмия с растворимым кад-

миевым анодом в атмосфере аргона. Определение составляющих электродного импеданса проводили с помощью моста переменного тока Р-568 на частотах от 100 гц до 100 кгц.

В кислом фоне сопротивление перехода реакции разряда-ионизации кадмия находили графическим анализом электродного импеданса $|Z|$. Зависимость в координатах $X-R$ (X - реактивная, R - активная составляющие электродного импеданса) в присутствии в растворе β -нафталя имеет вид полуокружностей, что свидетельствует о необратимом характере реакции разряда-ионизации кадмия в этих условиях. Дополнительным подтверждением правильности этого заключения служит прямолинейный характер зависимости в координатах $C_M - \omega^{-2}$ (C_M - емкость моста, ω - круговая частота).

На нейтральном фоне зависимость $X-R$ представляет собой сочетание полуокружности с прямой линией для всех концентраций β -нафталя в растворе, что указывает на квазиобратимый характер реакции.

Из значений сопротивления перехода реакции найдена зависимость тока обмена (i_0) от концентрации β -нафталя в нейтральном и кислом фонах. Коэффициенты переноса определены графически из зависимости тока обмена от концентрации окисленной и восстановленной форм участников реакции в растворе и амальгаме. Полученные данные приведены в таблице 1.

Таблица 1

Кинетические параметры реакции разряда - ионизации кадмия в присутствии β -нафталя

Фон I M Na ₂ SO ₄				Фон 0, I и H ₂ SO ₄		
C _{пав} ₅ M·10 ⁵	K _S , см/сек	α	β	C _{пав} ₄ M·10 ⁴	i ₀ , а/см ²	K _S , см/сек
0	0,33	0,38	0,69	0	9,1·10 ⁻²	7,2·10 ⁻¹
1,39	0,28	0,24	0,75	1,69	3,5·10 ⁻³	1,8·10 ⁻²
2,78	0,15	0,23	0,77	2,67	1,1·10 ⁻⁴	6,0·10 ⁻³
13,9	0,14	0,17	0,82	10,7	5,3·10 ⁻⁴	2,7·10 ⁻³
27,8	0,13	0,17	0,82	21,4	5,3·10 ⁻⁴	2,7·10 ⁻³

Как видно из таблицы, ток обмена и константа скорости реакции на нейтральном фоне, что соответствует плоской ориентации молекул β -нафта на межфазной границе / 2 /, снижаются с ростом концентрации β -нафта в пределах одного порядка, а на кислом фоне (наклонная ориентация молекул адсорбата) - на два с половиной порядка. Эти данные подтверждают сделанное выше заключение о необратимом характере реакции разряда - ионизации кадмия на кислом фоне и квазиобратимом - на нейтральном фоне.

Используя найденные нами из адсорбционных измерений величины степени заполнения поверхности электрода (θ) / 2 /, построены зависимости степени ингибирования тока обмена $\Delta i_o/i_o$ от θ для нейтрального и кислого фонов. В нейтральном фоне степень ингибирования реакции при всех степенях заполнения меньше θ , причем при $\theta = 0,8-0,9$ ток обмена достигает практически постоянного значения (см табл.). Это указывает на то, что в случае плоской ориентации молекул адсорбата реакция разряда - ионизации кадмия с заметной скоростью протекает на занятой поверхности.

В кислом фоне зависимость $\Delta i_o/i_o$ имеет S-образную форму и при $\theta > 0,5$ степень ингибирования становится больше степени заполнения, а ток обмена сильно уменьшается. Такое резкое различие в зависимостях $\Delta i_o/i_o$, по всей вероятности, объясняется упрочнением адсорбционной пленки β -нафта на межфазной границе вследствие увеличения доли вертикально ориентированных молекул при переходе от нейтрального к кислому фону.

Литература

1. Б.Б.Дамаскин. Принципы современных методов изучения электрохимических реакций. МГУ, 1965.
2. Ю.Н.Обливанцев, В.Е.Городовых, настоящий сборник.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ БЕНЗИЛАМИНА НА ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ С УЧАСТИЕМ ИОНОВ КАДМИЯ, МЕДИ, ЦИНКА И СВИНЦА

В.Е.Городовых, Л.М.Смолова

Присутствие в анализируемом растворе органических поверхностно-активных веществ (ПАВ) чаще всего приводит к уменьше-