

Как видно из таблицы, ток обмена и константа скорости реакции на нейтральном фоне, что соответствует плоской ориентации молекул β -нафтаола на межфазной границе / 2 /, снижаются с ростом концентрации β -нафтаола 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 -нафтаола 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-

нию глубины пика определяемого элемента. Показано / I /, что это влияние в основном связано с ингибированием катодного процесса на стадии предварительного концентрирования металла в области адсорбции ПАВ. Отсюда следует, что обоснованные заключения о механизме ингибирования анодного пика индивидуальными ПАВ могут быть сделаны при условии проведения следующего комплекса экспериментальных работ: 1) изучение адсорбции ПАВ на электроде; 2) изучение влияния ПАВ на анодно-катодные полярографические волны и 3) исследование влияния ПАВ на глубину анодного пика в условиях метода АПН.

Данная работа является продолжением работ / 2 / по изучению влияния органических ПАВ ароматического ряда на анодные пики некоторых металлов. В качестве объекта исследования был выбран простейший представитель ароматических аминов - бензил-амин.

Методика эксперимента

Адсорбция бензиламина на ртути изучалась методом измерения пограничного натяжения. Электрокапиллярные кривые снимались при помощи капиллярного электрометра Гуи в 0,1 М растворе сульфата натрия с различными добавками бензиламина (всего 9 концентраций в интервале от $2 \cdot 10^{-3}$ М до 0,1 М) при 20°C. Электродом сравнения служил насыщенный каломельный электрод.

Анодно-катодные полярографические волны на амальгамном каплющем электроде снимались по обычной методике. Амальгаму металла получали путем электролиза раствора соли исследуемого металла с ртутным катодом и растворимым анодом в атмосфере инертного газа (азот высокой чистоты с содержанием кислорода < 0,01 %).

Анодные пики на ртутном пленочном электроде получали с помощью полярографа ЛР-7 на фоне 0,1 М сульфата натрия. Потенциал накопления равнялся - 1,4 в (отн.нас.к.э.). Концентрация металла в растворе $3 \cdot 10^{-7}$ г/мл, время концентрирования 3 мин. Кислород из раствора удалялся продуванием очищенного азота. Все растворы готовились на тридистилляте, перегнанном с $KMnO_4$ для удаления органических примесей. Сульфат натрия дважды перекристаллизовывался.

Результаты эксперимента и обсуждение

Электрокапиллярные измерения показали, что при увеличении концентрации бензиламина в растворе пограничное натяжение ртути заметно снижается, начиная с потенциала $-0,1$ в. Понижение пограничного натяжения в максимуме электрокапиллярной кривой при концентрации бензиламина, равной $0,1$ М, составляет 59 дин/см². Максимум электрокапиллярной кривой сдвигается в область положительных потенциалов от $-0,5$ в в чистом растворе до $-0,4$ в в наиболее концентрированном растворе бензиламина. Десорбция бензиламина наблюдается на положительной ветви электрокапиллярной кривой в интервале потенциалов $+0,2 \div 0,1$ в. На основании вышеприведенных экспериментальных данных можно считать, что бензиламин является поверхностно-активным веществом катионного типа.

По данным электрокапиллярных измерений на основании уравнения Гиббса

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \ln c} \right)_{\varphi},$$

где Γ - величина адсорбции, моль/см²; σ - пограничное натяжение, дин/см²; c - концентрация ПАВ в растворе, с помощью ЭВМ "Проминь" были вычислены величины адсорбции бензиламина на ртути и построены изотермы адсорбции (Γ - c) при различных значениях потенциала электрода, а также зависимости в координатах Γ - φ при различных значениях концентрации бензиламина. Максимальные величины адсорбции при концентрациях бензиламина в растворе $9,4 \cdot 10^{-3}$ М; $1,3 \cdot 10^{-2}$ М; $6,3 \cdot 10^{-2}$ М и $8 \cdot 10^{-2}$ М по нашим измерениям равны соответственно $4,6 \cdot 10^{-10}$; $9,6 \cdot 10^{-10}$; $14,8 \cdot 10^{-10}$ и $18 \cdot 10^{-10}$ моль/см². Из зависимостей в координатах Γ - φ следует, что бензиламин заметно адсорбируется на ртути в широком интервале потенциалов, начиная с $-0,1$ в. Это позволяет исследовать влияние его на кинетику разряда - ионизации целого ряда элементов, потенциалы полуволн которых расположены в этой области.

Результаты кинетических измерений показали, что в присутствии в растворе бензиламина наблюдается значительное понижение катодного тока кадмия на фоне $0,1$ М сульфата натрия. Максимальное снижение предельного тока составляет 70 % отн. Предельный ток анодной полярографической волны кадмия в присутст-

вии бензиламина понижается в меньшей степени (максимальное снижение 30 %). При этом наклон анодно-катодной волны кадмия не изменялся и потенциалы полуволны оставались практически постоянными. Согласно критериям, предложенным А.Г.Стромбергом / 3 /, это дает основание предположить, что бензиламин тормозит реакцию разряда - ионизации кадмия главным образом вследствие появления дополнительных затруднений на стадии подвода и отвода участников реакции к поверхности электрода.

Результаты экспериментов в условиях метода амальгамной полярографии с накоплением свидетельствуют о сильном влиянии бензиламина на глубину анодных пиков кадмия, меди и цинка. При содержании бензиламина в растворе, равном $2 \cdot 10^{-2}$ М, степень ингибирования анодных пиков цинка, меди и кадмия равна соответственно 100 %, 70 % и 73 %. Такое значительное уменьшение глубины анодных пиков связано с ингибированием катодного процесса на стадии предварительного концентрирования указанных элементов под влиянием бензиламина и снижением концентрации металла в стационарном ртутном электроде перед началом стадии электрорастворения.

Интересно отметить, что анодные пики свинца в этих же условиях ингибируются в гораздо меньшей степени (только на 20%). Этот факт согласуется с литературными данными / 4 /, согласно которым электродные процессы с участием ионов свинца слабо подвержены влиянию индивидуальных ПАВ.

Литература

1. Т.В.Гомза. Кандидатская диссертация, Томск, 1973.
2. Успехи полярографии с накоплением. Изд-во ТГУ, Томск, 38, 100, 188, 1973.
3. А.Г.Стромберг, В.Е.Городовых, Т.В.Гомза. Сб. "Двойной слой и адсорбция на твердых электродах". Тарту, 3, 235, 1972.
4. В.В.Орленко. Автореферат кандидатской диссертации. Днепропетровск, 15, 1970.