

ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ НА ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ НА КАДМИЕВОМ АМАЛЬГАМНОМ КАПЕЛЬНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

В. Е. ГОРДОВЫХ, А. В. СЕМЕНОВА

(Представлена научно-методическим семинаром химико-технологического факультета)

В работе А. Г. Стромберга [1] было теоретически показано, что при протекании обратимого электродного процесса на амальгамном капельном электроде должна получиться общая анодно-катодная волна, характеризующаяся уравнением:

$$\varphi = \varphi_{1/2 \text{ обр}} - b \lg \frac{I_a + i_0}{I_k - i_0}.$$

В случае же протекания необратимого электродного процесса должна получиться раздвоенная анодно-катодная волна, характеризующаяся уравнениями:

$$\begin{aligned} \Delta \varphi_{1/2k} &= \varphi_{1/2 \text{ обр}} - \varphi_{1/2k} = \frac{b}{\alpha} \lg \frac{I_k}{i_0} + b \lg \frac{I_a}{I_k}; \\ \Delta \varphi_{1/2a} &= \varphi_{1/2a} - \varphi_{1/2 \text{ обр}} = \frac{b}{\beta} \lg \frac{I_a}{i_0} + b \lg \frac{I_k}{I_a}. \end{aligned}$$

Чем меньше ток обмена, тем больше разница между потенциалами анодных и катодных полуволн.

В работах [2, 3] показано, что наличие кинетических затруднений не может вызвать изменений обратимости процесса, т. е. раздвоение анодно-катодных волн. Наличие кинетических затруднений может вызвать уменьшение предельных токов во много раз.

Как показано в работах [4, 5], адсорбция поверхностно-активных веществ может вызвать изменение обратимости электродного процесса. Так, обратимая анодно-катодная волна кадмия в присутствии желатины и камфары раздваивается, что, по мнению авторов работ, свидетельствует о наличии затруднений на стадии перехода, связанных с изменением адсорбционного Ψ^1 -потенциала.

С целью дальнейшей практической проверки этой теории и получения экспериментального материала было проведено исследование влияния некоторых органических кислот на анодно-катодные волны кадмия на амальгамном капельном электроде.

Аппаратура и методика работы

Исследование проводилось на полярографе типа ОН-101. Для получения амальгамы и снятия анодно-катодных волн использовалась установка, описанная в работе [6]. Амальгама кадмия концентрацией

$2 \cdot 10^{-3}$ г-ат/литр готовилась электролизом с ртутным катодом и растворимым кадмиевым анодом из раствора CdSO_4 концентрацией 100 г/литр. Для предотвращения окисления амальгамы через ячейку непрерывно пропускался предварительно очищенный от кислорода азот. Для приготовления растворов использовалась вода после двукратной перегонки в кварцевой аппаратуре в присутствии 3% раствора KMnO_4 . Соль CdSO_4 марки х. ч. дополнительно перекристаллизовывалась и прокаливалась.

Для освобождения раствора от кислорода применялась продувка его очищенным от кислорода азотом. Электродные потенциалы измерялись относительно ртутно-сульфатного электрода. Равновесные потенциалы амальгамы определялись на неподвижной амальгаме потенциометром ППТВ-01.

В качестве объектов исследования были выбраны следующие органические кислоты: энантовая, каприловая, бензойная. Исследования проводились в растворе $0,5\text{M H}_2\text{SO}_4 + 2 \cdot 10^{-3}$ м/л CdSO_4 . Ввиду слабой растворимости органических кислот в воде концентрация их в растворе бралась в долях от насыщения ($d \text{ нас}$).

Результаты опытов и их обсуждение

Из рис. 1 и рис. 2 видно, что характер влияния бензойной, энантовой и каприловой кислот на анодно-катодные волны кадмия разный. Так, при увеличении концентрации бензойной кислоты высота анодной и катодной волн не изменяется, потенциалы полуволн анодной и катодной волн сдвигаются соответственно в положительную и отрицательную сторону. Увеличение концентрации

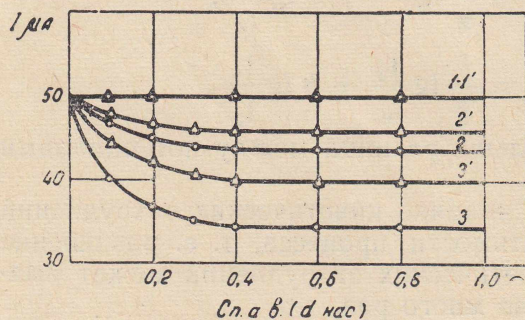


Рис. 1. Влияние органических кислот на высоту анодных и катодных волн кадмия: 1—1' — бензойная; 2—2' — энантовая; 3—3' — каприловая. Условные обозначения: о — катодная волна; Δ — анодная волна

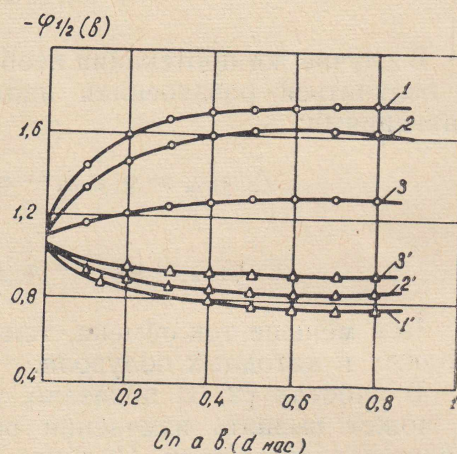


Рис. 2. Зависимость потенциала анодных и катодных полуволн кадмия от концентрации органических кислот в растворе: 1—1' — каприловая; 2—2' — энантовая; 3—3' — бензойная. Условные обозначения: о — катодная волна; Δ — анодная волна

энантовой и каприловой кислот приводит к уменьшению высоты анодной и катодной волн кадмия и сдвигу потенциала полуволн. Характерно, что эти изменения в большей степени проявляются для каприловой кислоты с более длинной углеводородной цепью.

Электрокапиллярные измерения на ртути, проведенные при различных концентрациях названных органических кислот методом счета капель, показали, что все они понижают поверхностное натяжение в области потенциалов разряда-ионизации кадмия на ртути. Причем степень понижения поверхностного натяжения увеличивается в ряду: бензой-

ная < энантовая < каприловая при одинаковой в долях насыщения концентрации кислот.

Характер изменения анодно-катодной волны кадмия в присутствии различных концентраций каприловой кислоты представлен на рис. 3.

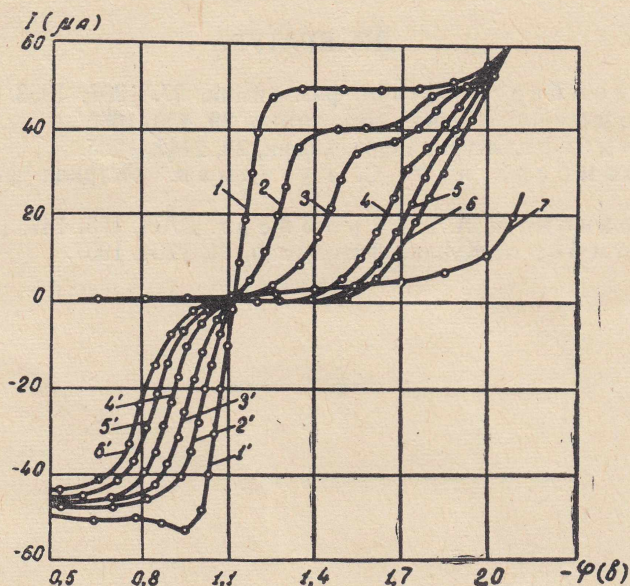


Рис. 3. Поляризационные кривые на кадмиевом амальгамном капельном электроде в растворе состава $2 \cdot 10^{-3} \text{M CdSO}_4$; $0,5 \text{M H}_2\text{SO}_4 + x$ — каприловой кислоты.

1 — 0,00; 2 — $\frac{1}{20}$; 3 — $\frac{1}{10}$; 4 — $\frac{1}{5}$; 5 — $\frac{2}{5}$; 6 — 1,00 — доли насыщения, 7 — кривая остаточного тока

В области адсорбции каприловой кислоты по мере увеличения ее концентрации в растворе наблюдается уменьшение предельных токов и раздвижение анодно-катодной волны.

При достижении потенциала десорбции (около 1,6 в) наблюдается вторая катодная волна, предельный ток которой приближается к предельному току кадмия в отсутствии органических кислот. В растворе, насыщенном каприловой кислотой (кривая 6), катодная волна сильно сдвинута в отрицательную сторону и практически сливается с волной выделения водорода.

Характерно, что степень снижения высоты и сдвига потенциала полуволны для катодных волн больше, чем для анодных.

На основании теоретических выводов и полученных нами экспериментальных данных можно сделать следующее предположение о характере влияния указанных кислот на процессы разряда-ионизации кадмия.

В случае бензойной кислоты адсорбция ее влияет, очевидно, только на реакцию перехода. Адсорбция энантовой и каприловой кислот вызывает затруднение как реакции перехода, так и стадии доставки-отвода деполаризатора.

Выводы

Исследовано влияние адсорбции бензойной, энантовой, каприловой кислот на анодно-катодные волны кадмия в растворе $0,5 \text{M H}_2\text{SO}_4 + 2 \cdot 10^{-3} \text{M CdSO}_4$.

Показано, что при адсорбции бензойной кислоты происходит раздвоение анодно-катодной волны без уменьшения ее высоты. При ад-

сорбции энантовой и каприловой кислот происходит раздвоение анодно-катодной волны и уменьшение ее высоты.

Высказаны предположения о характере влияния этих кислот на стадии разряда-ионизации кадмия.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Стромберг. Журнал физ. химии, 27, 1287, 1953.
2. А. Г. Стромберг. Журнал физ. химии, 29, 409, 1955.
3. А. Г. Стромберг. Журнал физ. химии, 29, 2142, 1955.
4. А. Г. Стромберг и М. С. Гутерман. Журнал физ. химии, 27, 993, 1953.
5. Л. С. Зайганова и А. Г. Стромберг. ДАН, 105, 747, 1955.
6. А. Г. Стромберг. Журнал физ. химии, 31, 1704, 1957.