

ОБ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПОТЕНЦИАЛАХ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ СОЛЕЙ РАЗЛИЧНЫХ МЕТАЛЛОВ С РТУТНЫМ ЭЛЕКТРОДОМ*

П. П. Цыб и М. Т. Козловский

Казахский Государственный университет им. С. М. Кирова

В предыдущем сообщении [1] отмечалось, что наши исследования были направлены на изучение влияния различных факторов как на катодный процесс при электролитическом выделении металлов, так и на процесс анодного разложения амальгам. Данная работа имела целью выяснить влияние некоторых факторов на потенциалы катода и анода при электролизе солей олова и кадмия.

Потенциалы амальгам с различным содержанием олова, а также кадмия, подвергались подробному изучению [2-3]. Однако эти исследования проводились с целью выяснения физико-химических свойств амальгам, а не для использования полученных результатов при электролизе. Потенциалы выделения металлов на ртутном катоде изучались полярографически [4-5]; эти данные в некоторой степени могут быть использованы при электролизе с обычным ртутным катодом. Между тем, при этом необходимо учитывать, что при электролизе с ртутным капельным электродом получается весьма разбавленная амальгама и катод непрерывно обновляется, в то время как при электролизе с обычным ртутным катодом в процессе электролиза концентрация металла в амальгаме увеличивается, что должно вызывать изменение потенциалов.

Опыты по электролизу солей олова и кадмия проводились по схеме, изложенной в предыдущем сообщении [1]. Условия и метод проведения опытов были теми же, что и при электролизе солей меди [1].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электролиз солей олова. Раствор сульфата олова для проведения опытов был приготовлен обработкой хлорида олова концентрированной серной кислотой в присутствии металлического олова, с последующим выпариванием полученной смеси до полного удаления соляной кислоты и растворением остатка в нормальном растворе серной кислоты.

При проверке чистоты сульфата олова химическим путем посторонних примесей в нем обнаружить не удалось; по данным же спектрального анализа, приготовленный сульфат олова содержит лишь следы свинца, цинка, серебра, меди, железа, марганца и кальция.

Количественное определение олова в приготовленном растворе проводилось весовым путем в виде двуокиси олова. При электролитическом осаждении олова на ртутном катоде испытание на полноту выделения его проводилось сульфидом натрия и хлорным золотом [6].

Вначале были проведены опыты по осаждению олова на ртутном катоде и разложению полученных амальгам электролитическим способом. С этой целью в электролизер помещалось 200 мл раствора с известным содержанием олова, 1 н. по отношению к серной кислоте, и проводилось осаждение олова на ртутном катоде с одновременным измерением катодного потенциала и испытанием на полноту выделения олова из электролита. После полного выделения олова ток переключался таким образом, чтобы амальгама являлась анодом, а платиновая сетка катодом, и проводилось электролитическое разложение полученной амальгамы с одновременным изме-

рением анодного потенциала. Электролиз проводился до тех пор, пока в электролите не появлялась черная муть, в результате перехода в раствор ионов ртути, которые, взаимодействуя затем с ионами олова, восстанавливались до металла, этот момент сопровождался возрастанием анодного потенциала. После этого электролиз прекращался, ртуть отделялась от электролита, и затем проводилось количественное определение олова в растворе.

Опытные данные по электролитическому осаждению олова представлены в табл. 1, а по электролитическому разложению амальгам в табл. 2.

Из данных табл. 1 вытекает, что в условиях опыта, в случае полного выделения олова из электролита, выход по току составляет 25—30%, что объясняется совместным разрядом ионов водорода, особенно в конце электролиза, когда концентрация олова в электролите становится незначительной, а также расходом тока на восстановление четырехвалентного олова, получающегося за счет анодного окисления двухвалентного олова и окисления кислородом воздуха.

Из данных, представленных в табл. 2, видно, что выход по току при электролитическом разложении амальгам, в расчете на образование ионов двухвалентного олова, составляет 107%. Отклонение от 100% можно объяснить окислительным действием кислорода воздуха, который окислял двухвалентное олово до четырехвалентного, а последнее вступало во взаимодействие с амальгамой, вызывая переход олова в раствор: $\text{Sn} + \text{Sn}^{++++} \rightarrow 2\text{Sn}^{++}$.

Количественное определение олова, перешедшего из амальгамы в электролит, при анодном разложении амальгамы показало, что олово, находящееся в амальгаме, может быть практически полностью извлечено из амальгамы этим методом.

В следующей серии опытов преследовалась цель выяснить зависимость потенциалов катода и анода от концентрации олова в амальгаме. С этой целью электролизом раствора сульфата олова известной концентрации получались амальгамы с содержанием 0.01, 0.1, 1, 2, 4, 8 г-атомов олова на 1 л ртути, и проводились измерения потенциала катода, затем, после переполусовки — анода. Все измерения проводились в 200 мл 0.1 мольного раствора сульфата олова, содержавшего 1 г-экв. серной кислоты. Опытные данные представлены в табл. 3.

Из опытных данных, помещенных в табл. 3, видно, что с увеличением концентрации олова в амальгаме потенциал катода сдвигается в сторону более электроотрицательных значений. Однако эта зависимость наблюдается лишь до концентрации олова в амальгаме, примерно 1 г-атом на 1 л ртути, с дальнейшим увеличением концентрации олова в амальгаме потенциал катода не изменяется.

Считаем необходимым отметить, что Пушкин [2], измеряя разность потенциалов амальгам с различной концентрацией олова по отношению к металлическому олову, в 1 н. растворе хлорида олова, получил следующие данные:

Атом. % олова	0.0	1.32	30	46—66.6	75.3	83.4	93.9
Разность потенциалов (V)	0.5000	0.0015	0.0007	0.0010	0.0012	0.0010	0

Другие авторы [7-8], измеряя разность потенциалов амальгам с различным содержанием олова по отношению к амальгаме с 16 атом.%, также отмечают, что с увеличением концентрации олова в амальгаме разность потенциалов возрастает только до концентрации 0.96—1.2 атом.%, затем остается постоянной до 99 атом.%.

Подобное явление наблюдается и в наших опытных данных, хотя наши исследования проводились при других условиях. Можно полагать, что данное явление объясняется образованием двух фаз. При

* Сообщение II из серии работ на данную тему.

ТАБЛИЦА 1
Опытные данные по осаждению олова на ртутном катоде*

Начальная концентра- ция олова в электро- лите (в г)	Плот- ность тока (в А/см ²)	Напря- жение (в V)	Темпе- ра (в °С)	Изменение потенциала катода (в V) за время (в мин.)												Выход по току (в %)
				0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	
1.1870	0.11	6—6.3	20	0.82	1.26	1.44	1.47	1.50	1.54	1.54	1.54	1.54	1.54	1.54	1.54	25.7
1.1870	0.11	5.7—5.8	50	0.72	1.22	1.48	1.50	1.50	1.54	1.54	1.54	1.54	1.54	1.54	1.54	25.7
1.1870	0.055	4—4.3	20	0.60	0.92	1.12	1.22	1.16	1.28	1.34	1.34	1.34	1.34	1.34	1.34	36.7
1.1870	0.055	4.1—4.8	50	0.44	0.80	1.08	1.22	1.26	1.26	1.26	1.26	1.28	1.28	1.28	1.28	36.7
2.3470	0.11	6.5—6.7	20	0.78	0.98	1.28	1.42	1.52	1.56	1.56	1.58	1.58	1.58	1.58	1.58	36.7
2.3740	0.11	5.5—5.3	50	0.66	0.88	1.22	1.42	1.48	1.50	1.50	1.56	1.56	1.56	1.58	1.58	36.7
2.3740	0.055	4.3—5.2	20	0.44	0.50	0.66	0.92	1.10	1.18	1.20	1.24	1.24	1.28	1.34	1.34	51
2.3740	0.055	4.2—4.7	50	0.43	0.48	0.74	0.86	1.12	1.24	1.29	1.31	1.30	1.30	1.32	1.32	51

* Значения потенциалов в табл. 1 и во всех следующих таблицах отнесены к нормальному водородному электроду; в табл. 1 они имеют отрицательные значения, в табл. 2—положительные, кроме отмеченных знаком минус.

ТАБЛИЦА 2
Опытные данные по разложению амальгамы олова

Начальная концентрация олова в амальгаме (в г)	Плотность тока (в А/см ²)	Напряжение (в V)	Температура (в °C)	Изменение потенциала анода (в V) за время (в мин.)										Найденно олово после разложения амальгамы (в г)	Отклонение (в %)	Выход по току (в %)
				0	3	5	6	7	8	10	12					
1.1870	0.11	3-4	20	0.14	0.16	0.18	0.20	1.04	—	—	—	1.1792	0.73	107		
1.1870	0.11	2.8-4	50	0.16	0.18	0.18	0.22	1.0	—	—	—	1.1784	0.72	107		
1.1870	0.055	1.5-3	20	0.14	0.13	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.78	1.1754	0.96	107		
1.1870	0.055	1.6-3	50	0.07	0.06	0.04	0.04	0.03	0.02	0.01	0.72	—	—	107		
2.3740	0.11	3.2-4.5	20	0.14	0.17	0.19	0.19	0.19	0.20	0.22	1.04	—	—	107		
2.3740	0.11	2.5-3.6	50	0.16	0.18	0.19	0.19	0.19	0.20	0.20	1.02	—	—	107		

концентрациях олова от 0.01 до 1 г-атома на 1 л ртути, при температуре 18—23°С, разность потенциалов составляет 0.05 В, т. е. примерно соответствует теоретическому значению, вычисленному по формуле Тюрпина для концентрационных амальгамных цепей

$$E_2 = E_1 + (RT : nF) \ln \frac{C_1}{C_2}$$

С дальнейшим же увеличением концентрации олова в амальгаме получается насыщенный раствор, и происходит выделение кристаллов олова, т. е. образование двухфазной системы. При этом концентрация олова в амальгаме остается постоянной, поэтому и потенциал катода в дальнейшем не зависит уже от концентрации олова.

Из опытных данных, представленных в табл. 3, видно, что при анодной поляризации наблюдается примерно такая же зависимость потенциала от концентрации металла в амальгаме, как и при катодном процессе. Однако разность потенциалов между амальгамами с различными концентрациями олова меньше, чем при катодной поляризации для тех же амальгам.

Влияние температуры на потенциалы катода и анода видно из опытных данных, помещенных в табл. 3.

С повышением температуры концентрационная поляризация и перенапряжение для выделения водорода уменьшаются, в связи с этим потенциал катода должен сдвигаться в сторону более электроположительных значений, что и наблюдается в опытных данных. Однако с повышением температуры потенциал лишь незначительно сдвигается в положительную сторону, и это объясняется тем, что при повышенных температурах проходил гидролиз олова, находящегося в электролите.

При анодной поляризации с повышением температуры уменьшается концентрационная поляризация, что должно вызывать сдвиг потенциала анода в сторону более электроотрицательных значений, и это и наблюдается в опытных данных для малых концентраций олова в амальгаме. С повышением концентрации олова в амальгаме увеличивается его концентрация и в поверхностном слое ртутного электрода, при этом диффузия олова, находящегося в амальгаме, влияет в меньшей степени, чем при малых концентрациях олова, и потенциал анода практически не зависит от температуры.

Из опытных данных табл. 3 видно, что с увеличением плотности тока потенциал катода сдвигается в сторону более электроотрицательных значений, а потенциал анода принимает более электроположительные значения; эти же данные, будучи представленными соответствующим графиком, показали бы прямолинейный ход потенциальных кривых.

Следующие опыты имели целью выяснить влияние концентрации олова в электролите на потенциалы катода и анода. Для этого получали амальгамы с содержанием 1 г-атома олова на 1 л ртути и проводили измерения потенциалов катода и затем анода. Измерения проведены в 200 мл раствора, содержавшего 1 г-экв. серной кислоты и 0.01, 0.05, 0.1 и 0.5 г-иона олова на 1 л электролита.

Опытные данные представлены на рис. 1.

Из опытных данных видно, что с увеличением концентрации олова в электролите как потенциал катода, так и потенциал анода сдвигаются в сторону более электроположительных значений, что и должно иметь место в соответствии с формулой Нернста. Далее, из хода потенциальных кривых видно, что при малых концентрациях олова

ТАБ

Зависимость потенциалов катода и

Концентрация олова в электролите (в г-атомах/л)	Т е м п е р а										
	18—23							48—53			
	П л о т н о с т ь т о к а										
	0.0022	0.011	0.022	0.044	0.055	0.07	0.09	0.11	0.0022	0.011	0.022

К а т о д

0.01	0.23	0.26	0.30	0.39	0.44	0.50	0.60	0.72	0.24	0.27	0.32
0.1	0.26	0.30	0.34	0.42	0.47	0.53	0.62	0.71	0.26	0.29	0.34
1	0.28	0.30	0.34	0.44	0.48	0.54	0.64	0.76	0.27	0.30	0.34
2	0.27	0.30	0.34	0.42	0.47	0.53	0.63	0.76	0.28	0.30	0.35
4	0.28	0.30	0.34	0.43	0.48	0.54	0.64	0.77	0.28	0.30	0.35
8	0.27	0.30	0.34	0.42	0.48	0.54	0.64	0.75	0.27	0.30	0.34

А н о д

0.01	0.25	0.22	0.18	0.10	0.06	0.01	—	—	0.26	0.24	0.19
0.1	0.28	0.24	0.20	0.13	0.08	0.04	+0.04	+0.12	0.27	0.23	0.20
1	0.28	0.26	0.21	0.13	0.10	0.04	+0.04	+0.12	0.28	0.25	0.20
2	0.28	0.26	0.21	0.13	0.10	0.05	+0.03	+0.12	0.28	0.25	0.21
4	0.28	0.26	0.20	0.12	0.08	0.04	+0.05	+0.15	0.28	0.25	0.20
8	0.28	0.25	0.20	0.12	0.08	0.04	+0.05	+0.16	0.28	0.25	0.20

* В этой и в следующих таблицах значения потенциалов, не обозначенные знаком

в электролите поляризационные кривые для катода сильно сдвигаются в более электроотрицательную область; особенно это имеет место при высоких плотностях тока, что связано с концентрационной поляризацией. Как видно из хода потенциальных кривых, концентрационная поляризация при анодном процессе влияет в меньшей степени на потенциал, нежели при катодном. Из этого следует, что при электролитическом разложении амальгам концентрация олова в электролите лишь незначительно будет влиять на потенциал анода. Это связано с тем, что, в то время как при катодном процессе последний лимитируется диффузией ионов к катоду, при анодном процессе главную роль играет скорость диффузии атомов олова к поверхностному слою амальгамы.

В следующих опытах выяснялся вопрос о влиянии кислотности электролита на потенциал катода и анода. Потенциальные кривые были сняты для амальгамы, содержащей 1 г-атом олова на 1 л ртути. Электролитом служили 200 мл раствора, содержащего 0.1 г-иона олова на 1 л, при кислотности 0.1, 1, 2, и 4 н. по отношению к серной кислоте. Опытные данные представлены на рис. 2.

Из этих данных следует, что с увеличением кислотности электролита как потенциал катода, так и потенциал анода сдвигаются в сторону более электроотрицательных значений. Это связано с уменьшением коэффициента активности ионов, в зависимости от увеличения ионной силы электролита.

Электролиз солей кадмия. Раствор сульфата кадмия был приготовлен из соли, которая, по данным спектрального анализа,

ЛИЦА 3

анода от концентрации олова в амальгаме*

т у р а (в °C)													
48—53							78—83						
(в A/cm ²)													
0.044	0.055	0.07	0.09	0.11	0.0022	0.011	0.022	0.044	0.055	0.07	0.09	0.11	

К а т о д

0.40	0.45	0.50	0.60	0.70	0.25	0.27	0.31	0.41	0.45	0.51	0.62	0.71
0.44	0.46	0.52	0.62	0.71	0.26	0.29	0.33	0.42	0.46	0.52	0.62	0.72
0.43	0.48	0.54	0.64	0.76	0.28	0.30	0.34	0.43	0.48	0.53	0.63	0.75
0.43	0.48	0.53	0.63	0.75	0.28	0.30	0.35	0.43	0.48	0.54	0.64	0.74
0.44	0.48	0.53	0.64	0.74	0.28	0.30	0.36	0.44	0.49	0.56	0.65	0.75
0.44	0.49	0.54	0.64	0.74	0.28	0.31	0.36	0.45	0.49	0.56	0.67	0.75

А н о д

0.11	0.07	0.02	+0.06	+0.16	0.27	0.24	0.20	0.11	0.07	0.02	+0.06	+0.16
0.11	0.08	0.02	+0.06	+0.14	0.26	0.24	0.20	0.10	0.06	0.01	+0.08	+0.17
0.12	0.08	0.03	+0.05	+0.14	0.27	0.24	0.20	0.12	0.08	0.02	+0.06	+0.15
0.13	0.09	0.03	+0.06	+0.14	0.28	0.24	0.21	0.12	0.08	0.01	+0.07	+0.17
0.12	0.08	0.02	+0.06	+0.16	0.28	0.26	0.21	0.11	0.07	0.01	+0.09	+0.18
0.12	0.08	0.03	+0.05	+0.14	0.28	0.25	0.20	0.12	0.08	0.03	+0.06	+0.15

плюс, имеют знак минус.

содержала лишь очень малые количества олова, цинка, меди, железа, марганца и кальция, не определяемые химическим путем.

Количественное определение кадмия проводилось весовым путем в виде сульфата кадмия^[9]. Испытание на полноту выделения кадмия из электролита осуществлялось с помощью реакции с сульфидом натрия^[6]. Условия и метод проведения опытов с кадмием были те же, что и в опытах с оловом.

Результаты опытов по осаждению кадмия на ртутном катоде и разложению амальгам электролитическим путем помещены в табл. 4 и 5.

Из данных табл. 4 видно, что при количественном осаждении кадмия, при данных условиях, выход по току составляет 27—81% в связи с одновременным выделением на катоде водорода. При этом повышение температуры увеличивает выход по току, поскольку это вызывает уменьшение концентрационной поляризации. Увеличение концентрации кадмия в электролите также увеличивает выход по току, так как при этих условиях большая часть энергии расходуется на разряд ионов кадмия и в меньшей степени на разряд ионов водорода.

При электролитическом разложении амальгам (табл. 5) по мере уменьшения концентрации кадмия в амальгаме потенциал анода постепенно сдвигается в сторону более электроположительных значений, так же как и в подобных опытах с оловом, и в конце электролиза в электролите появляется белая муть, вследствие окисления ртути и образования трудно растворимого меркур-1-сульфата. В этот момент происходит возрастание потенциала до значений, необходимых для

окисления ртути при данных условиях. Выход по току в этих опытах составляет больше 100%, что обусловлено, очевидно, непосредственным взаимодействием кадмия с серной кислотой (местные элементы).

В следующей серии опытов изучался вопрос о влиянии концентрации кадмия в амальгаме на потенциалы катода и анода при различных температурах и различных плотностях тока. Опытные данные помещены в табл. 6.

Из данных табл. 6 следует, что с увеличением концентрации кадмия в амальгаме как потенциал катода, так и потенциал анода сдвигаются в сторону более электроотрицательных значений. Однако в случае катодной поляризации эта зависимость наблюдается только до концентрации кадмия в амальгаме 1—2 г-атома на 1 л ртути, с дальнейшим же увеличением концентрации кадмия в амальгаме потенциал сдвигается в сторону положительных значений. Мы считаем, что причина данного явления заключается в том, что при концентрациях 1—2 г-атома кадмия на 1 л ртути образуется насыщенный раствор, и при дальнейшем увеличении концентрации кадмия в амальгаме происходит процесс выделения кристаллов металлического кадмия, причем выделившиеся кристаллы не равномерно распределяются во всей амальгаме, а находятся в ней в виде отдельных агрегатов (это имело место

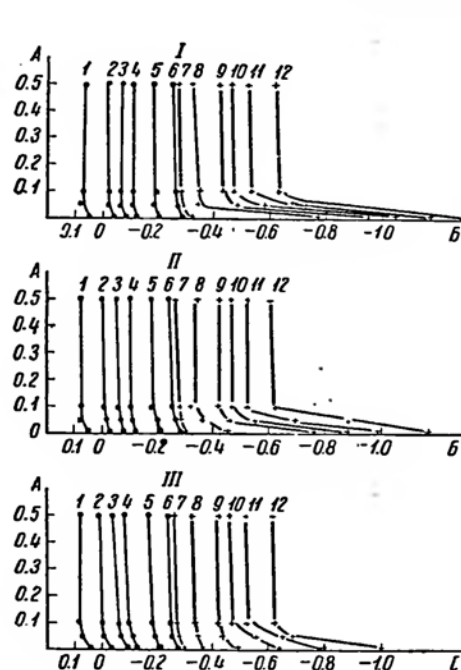


Рис. 1. Влияние концентрации олова в электролите на потенциалы катода и анода.

А — концентрация олова в электролите (г-атомов/л); Б — потенциалы анода и катода (в В). Плотность тока на аноде (в А/см²): 1—0,09, 2—0,07, 3—0,055, 4—0,044, 5—0,022; 6—0,0022, 7—0,022, 8—0,022, 9—0,044, 10—0,055, 11—0,07, 12—0,09. Температура (в °С): I 18—23, II 48—53, III 37—83.

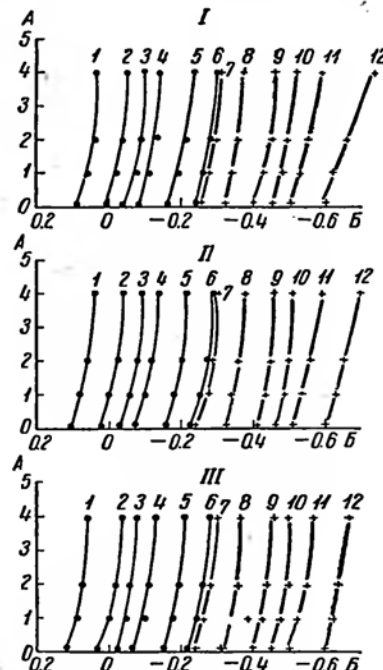


Рис. 2. Влияние кислотности электролита на потенциалы катода и анода.

А — нормальность электролита; Б — потенциалы анода и катода (в В). Обозначение кривых то же, что на рис. 1. Температура (в °С): I 18—23, II 48—53, III 78—83.

гаются в сторону более электроотрицательных значений. Однако в случае катодной поляризации эта зависимость наблюдается только до концентрации кадмия в амальгаме 1—2 г-атома на 1 л ртути, с дальнейшим же увеличением концентрации кадмия в амальгаме потенциал сдвигается в сторону положительных значений. Мы считаем, что причина данного явления заключается в том, что при концентрациях 1—2 г-атома кадмия на 1 л ртути образуется насыщенный раствор, и при дальнейшем увеличении концентрации кадмия в амальгаме происходит процесс выделения кристаллов металлического кадмия, причем выделившиеся кристаллы не равномерно распределяются во всей амальгаме, а находятся в ней в виде отдельных агрегатов (это имело место

ТАБЛИЦА 4

Опытные данные по осаждению кадмия на ртутном катоде

Начальная концентрация кадмия в электролите (в г)	Плотность тока (в А/см ²)	Напряжение (в В)	Температура (в °С)	Изменение потенциала катода (в В) за время (в мин.)										Выход по току (в %)				
				0	4	8	12	16	20	24	28	32	36	40	44	48	52	56
1.136	0.11	6.6	20	1.22	1.29	1.33	1.46	1.53	1.54	1.56	1.56	1.56	1.56	1.56	1.56	1.56	1.56	1.56
1.136	0.11	5.1—5.7	50	1.12	1.16	1.22	1.38	1.48	1.54	1.54	1.54	1.54	1.54	1.54	1.54	1.54	1.54	1.54
1.136	0.055	4.3—4.5	20	0.88	0.92	0.98	1.16	1.28	1.30	1.32	1.32	1.32	1.32	1.32	1.32	1.32	1.32	1.32
1.136	0.055	3.9—4.2	50	0.76	0.80	0.84	1.10	1.23	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30
2.272	0.11	6.2	20	0.94	1.06	1.06	1.32	1.50	1.54	1.57	1.58	1.58	1.58	1.58	1.58	1.58	1.58	1.58
2.272	0.11	5.8—5.6	50	0.92	1.0	1.06	1.36	1.48	1.54	1.54	1.54	1.54	1.54	1.54	1.54	1.54	1.54	1.54
2.272	0.055	4—4.4	20	0.63	0.69	0.74	0.80	0.84	0.92	0.98	1.06	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12
2.272	0.055	2.5—4.1	50	0.54	0.62	0.74	0.72	0.80	0.82	0.98	1.20	1.27	1.29	1.29	1.29	1.29	1.29	1.29
5.68	0.11	6.2—5.8	20	0.86	0.88	0.94	1.02	1.08	1.12	1.15	1.33	1.45	1.51	1.51	1.51	1.51	1.51	1.51
5.68	0.11	5.2—5	50	0.80	0.88	0.93	1.0	1.06	1.11	1.12	1.30	1.46	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50

ТАБЛИЦА 5

Опытные данные по разложению амальгамы кадмия

Начальная концентра- ция кадмия в амаль- гаме (в г)	Плот- ность тока (в А/см ²)	Напря- жение (в В)	Темпера- тура (в °С)	Изменение потенциала анода (в В) за время (в мин.):														Выход по току (в %)																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
				0					2					4					6					8					10					11					14					16					18					20					22					24					25																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
				0	2	4	6	8	10	11	14	16	18	20	22	24	25																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																				
1.136	0.11	3.1—6.2	20	+0.06	+0.08	+0.10	+1.06	0.14	0.11	+0.86																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																											

ТАБ
Зависимость потенциалов катода и анода

Концентрация кадмия в электролите (в г-атомах/л)	Т е м п е р а											
	18—23								48—53			
	П л о т н о с т ь т о к а											
	0.0022	0.011	0.022	0.044	0.055	0.07	0.09	0.11	0.0022	0.011	0.022	
К а т о д												
0.01	0.40	0.47	0.58	0.76	0.82	0.92	1.0	1.10	0.38	0.42	0.49	
0.1	0.44	0.53	0.64	0.81	0.87	0.93	1.11	1.12	0.41	0.48	0.57	
1	0.48	0.56	0.68	0.86	0.93	0.98	1.08	1.14	0.42	0.45	0.60	
2	0.52	0.56	0.62	0.84	0.91	0.98	1.10	1.20	0.46	0.54	0.63	
4	0.48	0.55	0.64	0.80	0.86	0.93	1.04	1.14	0.46	0.52	0.59	
8	0.50	0.52	0.56	0.68	0.74	0.78	0.86	0.92	0.47	0.52	0.61	
А н о д												
0.01	0.40	0.36	0.32	0.24	0.20	0.16	0.08	+0.02	0.38	0.35	0.30	
0.1	0.41	0.38	0.34	0.26	0.25	0.18	0.10	0.03	0.39	0.36	0.31	
1	0.42	0.39	0.35	0.28	0.25	0.20	0.13	0.05	0.41	0.40	0.34	
2	0.43	0.41	0.38	0.30	0.26	0.21	0.15	0.07	0.42	0.39	0.35	
4	0.44	0.42	0.37	0.30	0.26	0.32	0.14	0.06	0.43	0.40	0.36	

при проведении опытов). Появление кристаллов в амальгаме приводит к увеличению истинной поверхности ртутного электрода (опыты проводились с перемешиванием), поэтому при одной и той же силе тока плотность его понижалась, что вызывало сдвиг потенциала в положительную сторону.

При анодной поляризации с увеличением концентрации кадмия в амальгаме увеличивается его концентрация и в поверхностном слое ртутного электрода, поэтому потенциал анода имеет более электроотрицательные значения. Кроме того, с увеличением концентрации кадмия в амальгаме выделяются кристаллы металлического кадмия, которые увеличивают поверхность электрода, что в свою очередь вызывает понижение истинной плотности тока и сдвиг потенциала анода в сторону более электроотрицательных значений.

Зависимость потенциалов катода и анода от температуры видна из опытных данных, приведенных в табл. 6.

С повышением температуры уменьшаются концентрационная поляризация и перенапряжение для выделения водорода, поэтому потенциал катода должен сдвигаться в сторону более электроположительных значений, что и наблюдается в опытных данных. Однако при больших концентрациях кадмия в амальгаме (8 г-атомов на 1 л ртути) потенциал катода сдвигается в сторону более электроотрицательных значений до температуры 50°С и затем, с дальнейшим повышением температуры, принимает более положительные значения. Это объясняется, как уже отмечалось, образованием кристаллов металлического кадмия в амальгаме. При низких температурах выделение кристаллов кадмия приводит к увеличению поверхности ртутного электрода, поэтому потенциал имеет более положительные значения, так как уменьшается истинная плотность тока. С повышением же температуры раствори-

ЛИЦА 6
от концентрации кадмия в амальгаме

т у р а (в °C)												
48—53					78—83							
(в А/см²)												
0.044	0.055	0.07	0.09	0.11	0.0022	0.011	0.022	0.044	0.055	0.07	0.009	0.11
К а т о д												
0.66	0.72	0.82	0.96	1.06	0.36	0.40	0.48	0.61	0.67	0.76	0.87	0.98
0.73	0.76	0.85	0.96	1.06	0.38	0.42	0.50	0.65	0.72	0.80	0.90	1.04
0.76	0.83	0.89	1.0	1.08	0.41	0.44	0.52	0.67	0.72	0.80	0.90	1.03
0.78	0.84	0.92	1.04	1.15	0.43	0.48	0.58	0.72	0.78	0.85	0.98	1.10
0.74	0.82	0.90	1.0	1.14	0.44	0.48	0.56	0.70	0.76	0.82	0.94	1.07
0.72	0.79	0.86	0.98	—	0.45	0.49	0.57	0.69	0.76	0.83	0.93	—
А н о д												
0.23	0.18	0.14	0.06	+0.04	0.36	0.30	0.28	0.20	0.17	0.12	0.04	+0.06
0.24	0.20	0.16	0.08	+0.01	0.38	0.34	0.29	0.23	0.19	0.13	0.07	+0.06
0.26	0.22	0.18	0.11	0.03	0.40	0.38	0.32	0.25	0.21	0.16	0.10	+0.01
0.28	0.24	0.20	0.13	0.04	0.40	0.38	0.33	0.26	0.26	0.18	0.11	0.02
0.28	0.24	—	0.13	0.08	0.41	0.41	0.39	0.30	0.26	0.18	0.10	0.03

мость кристаллов кадмия увеличивается, площадь электрода уменьшается, и потенциал сдвигается в сторону электроотрицательных значений. Однако это наблюдается до тех пор, пока весь кадмий, находящийся в виде кристаллов, не растворится в ртути (приблизно при 50°С), после чего с повышением температуры потенциал принимает положительные значения, как и во всех нормальных случаях.

При анодной поляризации с повышением температуры процесс диффузии металла, находящегося в амальгаме, проходит быстрее, концентрация его в поверхностном слое амальгамы увеличивается, следовательно, потенциал анода при этом должен принимать более отрицательные значения. Из опытных же данных вытекает, что с повышением температуры потенциал анода сдвигается в сторону более электроположительных значений. Данное явление может быть связано, с одной стороны, с тем, что концентрация атомов кадмия в поверхностном слое амальгамы при повышенной температуре уменьшается быстрее за счет растворения кадмия в серной кислоте (местные элементы, работа которых не отмечается амперметром); с другой стороны, возможно здесь сказывается уменьшение с повышением температуры степени гидратации ионов. Отметим, что кадмий наряду с цинком является одним из тех металлов, для которых энергия гидратации ионов весьма высока.

Зависимость потенциалов от плотности тока видна из опытных данных, приведенных в табл. 6.

Из этих данных видно, что с увеличением плотности тока потенциал катода сдвигается в отрицательную сторону, а анода — в положительную, причем, чем больше концентрации кадмия в амальгаме, тем в более электроотрицательную область идет сдвиг. Исключение представляет сдвиг потенциала при концентрации 8 г-атомов кадмия

на 1 л ртути при температурах 18—23 и 48—53°С; объяснение этого явления дано выше.

Зависимость потенциалов катода и анода от концентрации кадмия в электролите представлена на рис. 3.

Из этих данных видно, что с увеличением концентрации кадмия в электролите как потенциал катода, так и потенциал анода сдвигаются в сторону более электроположительных значений, так же как и в подобных опытах с оловом. Однако в случае кадмия ход кривых более пологий, поскольку кадмий является более электроотрицательным, нежели олово, и потенциал разряда его ионов находится ближе, чем у ионов олова, к потенциалу разряда ионов водорода.

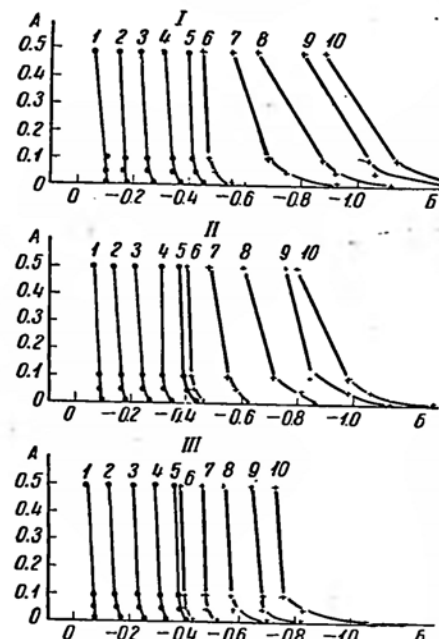


Рис. 3. Влияние концентрации кадмия в электролите на потенциалы катода и анода.

А — концентрация кадмия в электролите (в г-ионах/л); Б — потенциалы анода и катода (в В); В — плотность тока на аноде (в А/см²); 1 — 0,09, 2 — 0,07, 3 — 0,044, 4 — 0,022, 5 — 0,0022, 6 — 0,0022, 7 — 0,022, 8 — 0,044, 9 — 0,07, 10 — 0,09. Температура (в °С): I — 18—23, II — 48—53, III — 78—83.

В амальгаме могут выделяться кристаллы, в различной степени изменяющие поверхность электрода, а, следовательно, и истинную плотность тока, что сказывается на величине потенциалов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] М. Т. Козловский и П. П. Цыб, ЖПХ, XXXIII, 11 (1950). — [2] И. А. Пушкин, ЖРФО, 32, 7, 635 (1900); 34, 9 (1902). — [3] Gmelin-Kraut's. Handbuch der anorg. chem. (1912). — [4] Я. Гейровский. Полярнографический метод. Теория и практическое применение (1937). — [5] И. М. Кольтоф и Дж. Лингейн. Полярнография (1948). — [6] Н. А. Тананаев. Капельный метод (1939). — [7] H. W. Bakhuis Roozeboom, Archiwes heerland., 8, 260—63, 16/9 (1903). Цит. по Chem. Z., Bd., 11, 866—67 (1903). — [8] W. I. van Heteren, Z. anorg. Chem., 42, 129—73, 21/11 (1904). Цит. по Chem. Z., Bd., 1, 72—73 (1905). — [9] В. Гиллебранд и Г. Лендаль. Практическое руководство по неорганическому анализу.

Поступило в Редакцию
14 ноября 1949 г.

СИНТЕЗ МОНОМЕРОВ И СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ*

Б. Н. Рutowский и А. М. Шур

Полиметилметакрилат находит широкое применение, однако он имеет ряд существенных недостатков: низкая поверхностная твердость, небольшая теплостойкость и недостаточная химическая стойкость. Полиаллилметакрилат, хотя лишен многих этих недостатков, слишком хрупок [1]; кроме того, полимеризация аллилметакрилата протекает настолько бурно, что она трудно поддается контролю. Рutowский и Забродина показали, что уже введение 10% аллилметакрилата при полимеризации метилметакрилата резко улучшает свойства получаемого стекла.

Настоящая работа имела своей целью выяснение влияния сравнительно небольших добавок аллил- и винилметакрилата на свойства сополимеров метилметакрилата.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходное сырье. Метилметакрилат был бесцветным и прозрачным. Непосредственно перед опытом мономер перегонялся при обычном давлении в токе азота. Перегнанный продукт кипел при 99—100,5°С и имел следующие константы: удельный вес d_4^{20} 0,9444 и коэффициент преломления n_D^{19} 1,415.

Метакриловая кислота синтезировалась из метилметакрилата. Последний взбалтывался с небольшим избытком концентрированного раствора едкого натра. К смеси добавлялось небольшое количество этанола. Выпадавший осадок метакриловокислого натрия отфильтровывался и отжимался на фильтровальной воронке, а затем разлагался концентрированной соляной кислотой. Сравнительно большое количество хлористого натрия обуславливало высаливание метакриловой кислоты из раствора и расслаивание жидкости. В отдельных случаях для ускорения высаливания добавлялись соли натрия. Верхний слой состоял в основном из метакриловой кислоты, содержащей немного воды, а нижний — из концентрированного раствора хлористого натрия.

Обычные методы осушки полученной кислоты различными осушителями оказались непригодными, так как при перегонке пробы, высушенной таким образом, она быстро загустевала (полимеризовалась) и потери кислоты были очень велики. В связи с этим обезвоживание проводилось азеотропической разгонкой при помощи бензола. Метакриловая кислота перегонялась затем при 68—73°С (15 мм Hg).

Содержание чистой кислоты в полученном продукте, определенное по титрованию щелочью, было 98%, бромное число 192 (теоретическое 186), а n_D^{20} 1,433.

Аллиловый спирт получался из смеси глицерина и муравьиной кислоты [2] с отгонкой продукта, переходящего при 195—260°С. Спирт высаливался поташом; обезвоживался кипячением с безводным поташом, а затем перегонялся при атмосферном давлении. Фракция, перегонявшаяся при 94—97°С и имевшая коэффициент преломления n_D^{20} 1,4125, применялась для синтеза аллилметакрилата.

Перекись бензоила перекристаллизовывалась из спирта, после чего имела температуру плавления 103°.

Гидрохинон для очистки растворялся в воде и кипятился с животным углем, после чего горячий раствор фильтровался и обрабатывался SO₂. Выпавшие белые кристаллы отделялись и сушились.

Синтез мономеров

Аллилметакрилат. Из имеющихся в литературе методов синтеза сложных эфиров нами было проверено три метода: 1) алкоголиз

* Сообщение I из области работ по сополимеризации метилметакрилата со сложными эфирами ненасыщенных спиртов и метакриловой кислоты.