

спектрофотометрическими данными (рис. 5). На первой стадии восстановления, по-видимому, образуется биядерное соединение со средней степенью окисления  $3,5^+$ , в котором рутений одновременно находится в трех- и четырехвалентном состоянии  $Cl_3Ru^{4+}-OH-Ru^{3+}Cl_3$  [10]. Этому соединению соответствует полоса поглощения при 505 нм (см. рис. 5, кривая 2). На второй стадии биядерное соединение восстанавливается до рутения (III) — полоса поглощения при 312 нм (кривая 3). На третьей стадии могут одновременно идти три процесса: восстановление рутения (III) до рутения (II) — полоса поглощения при 280 нм (кривая 3), рутения (II) до металла и выделение водорода.

1. Ротинян А. И., Вячеславов П. М., Шмелева Н. М. К вопросу о получении рутениевых покрытий.— Журн. прикл. химии, 1972, 65, № 8, с. 1728—1733.
2. Hydes C. Electrodeposited ruthenium as electrical contact material. A review of its properties and economic advantages.— Platinum Metals Rev., 1980, 24, N 2, p. 50—55.
3. Branik M., Kummer F. Moderne electrolyte für die galvanische abscheidung von ruthenium.— Chem.— Ing.— Tech., 1978, 50, N 4, S. 296—298.
4. Palumbo T. A. Evaluation of an improved ruthenium plating process.— Plat. and Surface Finish., 1979, 8, p. 12—13.
5. Ried F. H. Precious metall plating.— Metall Finish., 1969, 12, p. 114—120.
6. Шлугер М. А., Белов С. Ф., Козлов В. А. Катодный процесс при электроосаждении рутения.— Журн. прикл. химии, 1976, 49, № 12, с. 2728—2729.
7. Пат. 49-7780 (Япония). Электролит для электроосаждения рутения / Ирокова Хироси, Исцитати Поссио.— Оpubл. 22.02.74.
8. Нечаева Н. Е., Харьковская Л. Б. Влияние сульфат-ионов на кинетику электроосаждения рутения из сульфатно-хлоридных электролитов рутенирования.— В кн.: Кинетика и электродные процессы в водных растворах.— Киев: Наук. думка, 1983, с. 12—14.
9. Gorodysky A. V., Delimarsky J. K., Kublanovsky V. S. Complex formation.— In: International society of electrochemistry, 25-th meeting, extended abstracts, Brighton, England, 1974, p. 116—118.
10. Пшеницын Н. К., Езерская Н. А. Полярографическое изучение восстановления и окисления хлоридов Ru (IV) на Pt-электроде.— Журн. неорган. химии, 1960, 5, № 9, с. 1068—1075.

Институт общей и неорганической химии  
АН УССР, Киев

Поступила 22.12.82

УДК 541.138

## ИНГИБИРОВАНИЕ РАЗРЯДА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ИОНОВ НА РТУТНОМ ЭЛЕКТРОДЕ АЛИФАТИЧЕСКИМИ И АРОМАТИЧЕСКИМИ АЛЬДЕГИДАМИ

М. А. Лошкарев, И. П. Кудина, Л. В. Чайка

Изучению влияния поверхностно-активных органических соединений (ПАОВ) на скорость электродных процессов, а также на стадию кристаллизации при образовании новой фазы посвящено большое число работ [1—3]. Все исследования проводили в основном с электрохимически инактивными веществами, влияние которых определялось созданием дополнительного энергетического барьера при их адсорбции на электроде. В гальванотехнике в качестве регуляторов роста катодных отложений металлов и блескообразователей нашли применение ПАОВ, способные восстанавливаться на электродах при потенциалах, близких к необратимым потенциалам восстановления металлов [4, 5]. При этом продукты восстановления также обладают адсорбционной активностью, в связи с чем и возникла необходимость исследовать ингибиторные свойства подобных добавок.

В качестве объекта был выбран класс алифатических и ароматических альдегидов, механизм электрохимического восстановления которых изучен довольно подробно [6—8]. В большинстве случаев реализуются

два механизма восстановления, приводящие к образованию спиртов или продуктов димеризации.

Изучение дифференциальной емкости ДЭС в растворах 1 н.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и 1 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в присутствии исследуемого класса соединений позволило рассчитать адсорбционные параметры алифатических альдегидов, поскольку адсорбция последних находится в хорошем соответствии с изотермой Фрумкина [9]. Для ароматических альдегидов расчет затруднен вследствие наблюдающегося процесса переориентации в области точки нулевого заряда ртути.

В работе [10] показано влияние рН на разряд ионов кадмия в присутствии масляного альдегида. Впервые авторами обнаружены эффекты первичного тормо-

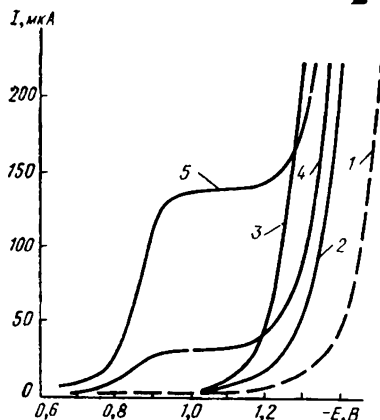


Рис. 1. Полярограммы 1 н. растворов  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в присутствии МА и БА: 1 — фон; 2, 3 — соответственно 0,005 и 0,07 М МА; 4—0,005; 5—0,02 М БА.

жения, вызываемого исходной формой адсорбата, и вторичного, являющегося следствием ингибиторного действия продуктов восстановления альдегида.

В данной статье представлены результаты исследования ингибиторного действия альдегидов на скорость разряда ионов меди, кадмия и цинка на примере масляного альдегида (МА) и бензальдегида (БА) в растворах 1 н.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и 1 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , выполненного на ртутном капельном электроде. Последний был выбран в связи с тем, что расположение точки нулевого заряда ртутного электрода и потенциалов полуволн  $E_{1/2}$  ряда металлов позволяет изучить процессы катодного выделения указанных металлов в условиях хорошей адсорбции альдегидов на электроде.

Процесс разряда ионов меди, кадмия и цинка в присутствии МА и БА в слабокислых растворах сульфата натрия (рН 3—5) протекает в условиях значительного активационного торможения. Наиболее полное специфический характер процесса ингибирования альдегидами прослеживается при катодном выделении кадмия. Ниже показана экспериментально установленная зависимость торможения разряда ионов кадмия от степени заполнения электрода МА ( $25^\circ$ ,  $E_\infty = -0,53$  В):

$c$ , М	0,03	0,04	0,05	0,07	0,10
$\theta_{E=E_\infty}$	0,79	0,88	0,91	0,95	0,96
$-\Delta E$ , мВ	10	60	150	210	300

Степень заполнения рассчитывали по кривым дифференциальной емкости при потенциале максимальной адсорбции  $E_\infty$ .

Исследование влияния выбранных добавок на процесс торможения при катодном выделении меди, кадмия и цинка в растворах 1 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\text{pH} < 1$ ) позволило объяснить изменение формы полярограмм, связанное с различиями в механизме электрохимического восстановления альдегидов алифатического и ароматического рядов (рис. 1). Алифатические альдегиды восстанавливаются труднее, но катализируют процесс выделения водорода (рис. 1, кривые 2, 3). На полярограммах БА (кривые 4, 5) наблюдается предельный ток диффузии, величина которого пропорциональна концентрации деполаризатора. Потенциал восстановления БА расположен в более положительной области потенциалов, так как для ароматических альдегидов характерна стадия образования радикалов с последующей их димеризацией [7].

При разряде ионов кадмия на  $I-E$ -кривых, полученных в кислых растворах в присутствии МА, наблюдается первичное и вторичное тор-

можение (рис. 2, кривая 2'). Изучение влияния концентрации МА на этот процесс позволило установить, что глубина провала, связанная со вторичным торможением, увеличивается по мере повышения концентрации ингибирующего агента. Полученные данные согласуются с литературными о выходе димерного продукта при электрохимическом восстановлении алифатических альдегидов [11, 12].

Эффект первичного торможения при катодном выделении цинка незначителен, и вследствие близости значений потенциалов полувольты

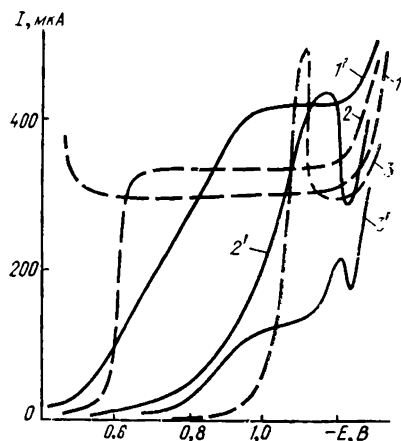
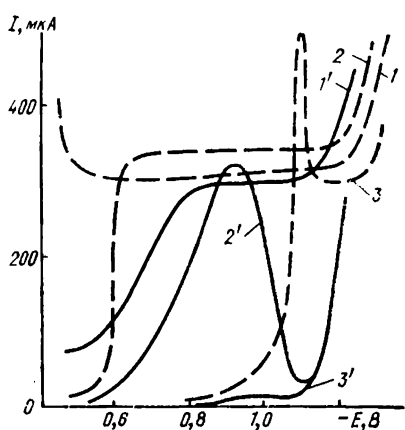


Рис. 2. Полярографические волны разряда ионов меди (1), кадмия (2) и цинка (3) в присутствии 0,07 М МА: 1' —  $\text{Cu}^{2+} + \text{МА}$ ; 2' —  $\text{Cd}^{2+} + \text{МА}$ ; 3' —  $\text{Zn}^{2+} + \text{МА}$ . Состав электролита: 0,05 г·экв/л  $\text{Me}^{2+}$ ; 1 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Рис. 3. Катодное выделение меди (1), кадмия (2) и цинка (3) на ртутном капельном электроде в присутствии 0,02 М БА: 1' —  $\text{Cu}^{2+} + \text{БА}$ ; 2' —  $\text{Cd}^{2+} + \text{БА}$ ; 3' —  $\text{Zn}^{2+} + \text{БА}$ . Состав электролита: 0,05 г·экв/л  $\text{Me}^{2+}$ ; 1 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

цинка и восстановления МА, главным образом, фиксируется только вторичный эффект торможения (см. рис. 2, кривая 3'). В случае разряда ионов меди торможение продуктами димеризации МА не обнаруживается, так как ускоряющее действие поля велико (кривая 1').

При катодном выделении меди и кадмия в присутствии значительных концентраций БА на полярограммах в области потенциалов, отрицательнее потенциала восстановления добавки, появляются площадки предельного тока, превышающие  $I_{\text{пр}}$  чистых растворов деполаризаторов (рис. 3, кривые 1', 2'), что объясняется большим вкладом реакции восстановления ингибитора.

Особенностью влияния БА на разряд ионов цинка является то, что добавка подвергается восстановлению до потенциала разряда цинка, поэтому при достаточно высоких содержаниях альдегида создается впечатление о наличии предволны (рис. 3, кривая 3'). В этом случае в процессе торможения участвуют не только молекулы исходной формы адсорбата, но и, в основном, продукты ее восстановления. Вторичный эффект торможения выражен менее явно, чем в случае МА.

На основании изучения ингибирующего действия МА и БА на разряд ионов меди, кадмия и цинка можно сделать вывод о том, что в слабощелочных растворах адсорбционные пленки указанных добавок при концентрациях, обеспечивающих большую степень заполнения, значительно увеличивают необратимость электродных реакций. В кислых средах торможение вызывается и исходными формами адсорбата, и продуктами их восстановления, обладающими более высокой адсорбционной способностью.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что механизмы ингибирования катодного выделения металлов в присутствии алифатических и ароматических альдегидов подобны. Различие состоит лишь в электрохимической активности, обусловленной природой соединения.

- АН СССР, 1952, 85, № 2, с. 373—376.
2. *Дамаскин Б. Б., Тетрий О. П., Батраков В. В.* Адсорбция органических соединений на электродах.— М.: Наука, 1968.—333 с.
  3. *Лошкарев М. А., Лошкарев Ю. М., Кудина И. П.* О некоторых закономерностях влияния поверхностно-активных веществ на электродные процессы.— *Электрохимия*, 1977, 13, вып. 5, с. 715—720.
  4. А. с. 478888 (СССР). Блескообразующая добавка / Я. Х. Бакалюк, В. А. Попович.— Оpubл. в Б. И., 1975, № 28.
  5. *Рысакова Л. В., Ефремова М. Г., Кагдина Л. И.* Влияние некоторых азотсодержащих гетероциклических соединений на катодное выделение металлов.— *Вопр. химии и хим. технологии*, 1980, вып. 59, с. 38—41.
  6. *Фрумкин А. Н., Феоктистов Л. Г.* Электросинтез и механизм органических реакций.— М.: Наука, 1973.—290 с.
  7. *Майрановский С. Г., Страдынь Я. П., Безуглый В. Д.* Полярография в органической химии.— Л.: Химия, 1975.—351 с.
  8. *Томилов А. П., Фиошин М. Я., Смирнов В. А.* Электрохимический синтез органических соединений.— Л.: Химия, 1976.—424 с.
  9. *Лошкарев М. А., Чайка Л. В., Кудина И. П.* Особенности ингибиторного действия алифатических альдегидов.— *Вопр. химии и хим. технологии*, 1979, вып. 55, с. 15—17.
  10. *Кудина И. П., Чайка Л. В.* Изучение ингибиторных свойств алифатических альдегидов в зависимости от pH.— Там же, 1978, вып. 50, с. 133—135.
  11. *Хомяков В. Г., Томилов А. П., Солдатов Б. Г.* Электровосстановление алифатических альдегидов.— *Электрохимия*, 1969, 5, вып. 7, с. 850—856.
  12. *Электровосстановление алифатических альдегидов* / В. Г. Хомяков, А. П. Томилов, Б. Г. Солдатов, И. П. Ткачева.— Там же, 1970, 6, вып. 8, с. 1094—1098.

Днепропетровский химико-технологический институт  
 Макевский инженерно-строительный институт

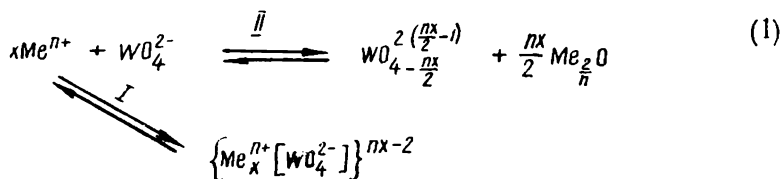
Поступила 19.04.83

УДК 541.135.3

## ВЛИЯНИЕ $Al^{3+}$ НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ $WO_4^{2-}$ В ЭКВИМОЛЯРНОМ РАСПЛАВЕ $KCl-NaCl$

В. И. Шаповал, Х. Б. Кушхов

Влияние катионов  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Li^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  на процесс электровосстановления вольфрамат-иона в хлоридных расплавах исследовано в работах [1—4]. Был предложен общий механизм образования электрохимически активных частиц при электровосстановлении вольфрамат-иона при изменении кислотно-основных свойств расплава



В присутствии приведенных катионов равновесие (1) смещается по I механизму. Электрохимически активными являются катионизированные частицы типа  $\{Me_x^{n+} [WO_4^{2-}]\}^{nx-2}$ .

Состав электрохимически активной частицы зависит от концентрации и кислотной силы катиона. В работе [4] отмечено, что при значительном избытке  $Mg^{2+}$  возможна реализация II механизма схемы (1).

Добавление в вольфраматсодержащий расплав мощных акцепторов кислородных ионов, как  $Al^{3+}$ ,  $Zr^{4+}$ ,  $Hf^{4+}$ , у которых константа устойчивости соответствующих оксидов намного больше, чем константа устойчивости  $WO_4^{2-}$ , должно привести к смещению равновесия по механизму II. Поэтому для экспериментального подтверждения возможности реализации предложенного ранее механизма II нами был изучен процесс электровосстановления  $WO_4^{2-}$  в присутствии  $AlCl_3$  при стационарных условиях поляризации.