

Академик А. П. ФРУМКИН, И. В. ОСИПОВ, Н. П. ФЕДОРОВИЧ,
Б. Б. ДАМАСКИН, Е. В. СТЕНИНА

РАЗВИТИЕ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИХ МАКСИМУМОВ III РОДА В ПРОЦЕССЕ РОСТА ПОВЕРХНОСТИ РТУТНОГО КАПЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА

Адсорбция некоторых поверхностно-активных органических веществ (ПАОВ), образующих на границе двух жидких фаз ртути и раствора двумерные конденсированные слои, приводит к возникновению тангенциальных движений поверхности ртути и к увеличению скорости электрохимической реакции, ограничиваемой стадией диффузии. Максимумы тока, которые наблюдаются в этом случае на поляризационных кривых, были названы полярографическими максимумами третьего рода (¹). Эти максимумы возникают вследствие неравномерной адсорбции ПАОВ вдоль поверхности капельного электрода, причем образование больших ассоциатов из органических молекул (^{2, 3}) приводит к появлению на поверхности капли участков с резко различными значениями пограничного натяжения σ . Явления, связанные с гидродинамической неустойчивостью межфазной границы, которая возникает из-за градиента σ на этой границе, известны как эффект Марагонни — Гиббса (⁴). Таким образом, полярографические максимумы третьего рода можно рассматривать как частный случай этого эффекта (⁵).

В работах (⁶⁻⁸) установлено, что наиболее высокие значения токов максимумов достигаются при данном потенциале E в интервале степеней θ заполнения поверхности органическим веществом 0,1–0,5, причем изменение θ достигалось изменением объемной концентрации (c) ПАОВ. Величину θ при $c = \text{const}$ можно варьировать также путем изменения концентрации индифферентного электролита, что обусловлено эффектом высаливания (⁹). До настоящего времени исследование полярографических максимумов третьего рода проводилось на ртутном капельном электроде, причем поляризационные кривые $I(E)$ и кривые дифференциальной емкости $C(E)$ снимали с использованием практически идентичных капилляров, а значения I и C фиксировали в конце жизни ртутной капли. Такая методика не позволяла исследовать развитие тангенциальных движений и образование адсорбционного слоя во время роста капли, знание которых важно для создания теории изучаемых явлений.

В данной работе для исследования возникновения и развития полярографических максимумов третьего рода на ртутном капельном электроде нами проведены измерения зависимости тока, текущего на каплю, от времени t при $E = \text{const}$. Снятие кривых $I(t)$ проводилось при помощи осциллографического полярографа ЦЛА модели ОЗ. На рис. 1 (1–6) приведены фотографии некоторых кривых $I(t)$ при разных E в растворе $7 \cdot 10^{-4} M$ $\text{CuSO}_4 + 1 M$ $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 6 \cdot 10^{-5} M$ адмантанол (AdOH). По этим данным для различных значений t были построены зависимости $I(E)$ (рис. 2). Как видно, при малых значениях времени (0,1–0,5 сек.) для $c = 6 \cdot 10^{-5} M$ на кривой $I(E)$ наблюдается один максимум. С увеличением времени роста капли до $t = 1,5$ сек. ток в области потенциалов пулевого заряда уменьшается и максимум постепенно раздваивается ($t = 2-6$ сек.).

Одновременно с регистрацией зависимостей $I(t)$ нами проводилась регистрация зависимостей $C(E)$ на установке, позволяющей измерять емкость двойного слоя в различные моменты жизни капли, начиная с

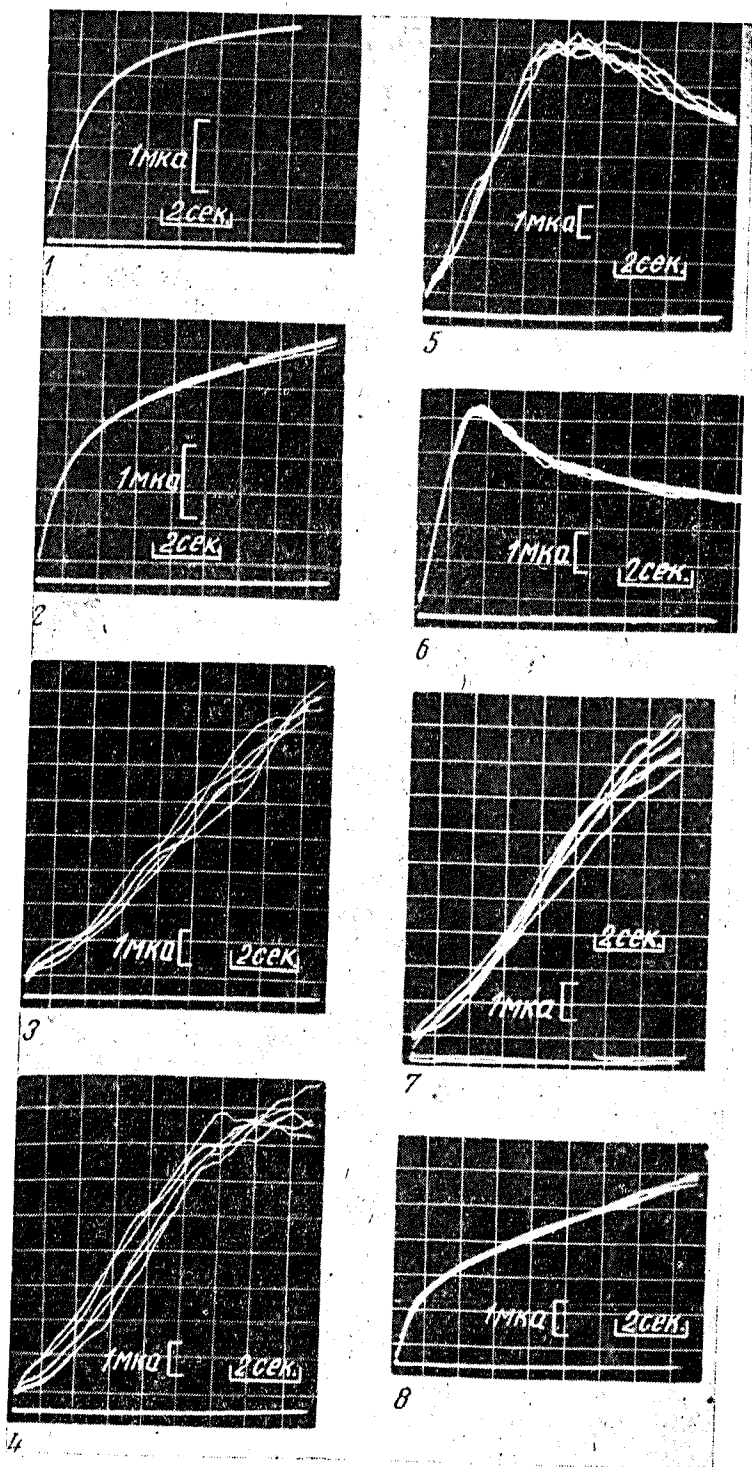


Рис. 1. Зависимость тока, текущего на ртутный капельный электрод, от времени в растворе $7 \cdot 10^{-4} M$ $CuSO_4 + 1 M$ Na_2SO_4 с добавками $AdOH$ в концентрации $6 \cdot 10^{-5} M$ (1-6) при различных значениях потенциала (φ): 1 - $E = -1,402$; 2 - $E = -0,905$; 3 - $E = -0,92$; 4 - $E = -0,901$; 5 - $E = -0,85$; 6 - $E = -0,52$ и с добавкой $AdOH$ в концентрации $1,8 \cdot 10^{-4} M$ при $E = -1,036$ (7) и $2 \cdot 10^{-5} M$ при $E = -0,497$ в (8)

10^{-1} сек. (рис. 3). С увеличением t наблюдается уменьшение дифференциальной емкости. По приведенным данным были рассчитаны величины θ для тех же моментов жизни капли, для которых построены $I(E)$ -кривые (рис. 2). Эти данные показывают, что θ возрастает по мере увеличения t .

Рассмотрим характер зависимости тока от времени при разных потенциалах. При $E = -1,402$ в (рис. 1, 1), отвечающем $\theta \approx 0$ и отсутствию тангенциальных движений на поверхности ртутной капли, ток пропорционален $t^{1/2}$, что характерно для электрохимических реакций, скорость которых определяется диффузией, при условии, что поверхность ртутного капельного электрода движется только в радиальном направлении.

При $E = -0,905$ в (рис. 1, 2), когда AdOH начинает адсорбироваться на границе ртуть — раствор, увеличение тока, связанное с тангенциальными движениями, наблюдается только в конце жизни капли ($t \geq 5$ сек.). При $E = -0,920$ в (рис. 1, 3), когда к концу жизни капли достигается оптимальное для развития движений заполнение, зависимость тока от времени практически линейна на протяжении всей жизни капли, что существенно отличается от условий диффузии к радиально расширяющейся капле. Наличие тангенциальных движений проявляется также в нерегулярности $I(t)$ (рис. 1, 3–8) и некотором различии $I(t)$, снятых на различных каплях, что связано с неравновесным характером изучаемого явления. Значения токов на рис. 2 определяли путем осреднения 5–10 значений мгновенных токов. С приближением к потенциалу максимальной адсорбции E_{max} (для адмантанолоа $E_{\text{max}} = -0,560$ в) скорость адсорбции увеличивается, что приводит к смещению области оптимальных заполнений к меньшим значениям времени и к росту θ в конце жизни капли. В связи с этим изменяется и общий вид $I(t)$ -кривых: при переходе от $E = -0,920$ к $E = 0,901$ в (рис. 1, 4) в конце жизни капли наблюдается прекращение роста тока, при $E = -0,850$ в (рис. 1, 5) уже заметно торможение тангенциальных движений в конце жизни капли, а максимальное развитие движений происходит в середине жизни капли. При потенциале $-0,520$ в, близком к E_{max} , оптимальные для развития движения заполнения достигаются примерно через 1 сек. после отрыва капли и соответственно максимальные значения токов в этих условиях наблюдаются при том же времени (рис. 1, 6). Аналогичные закономерности наблюдаются и для максимума при положительных зарядах поверхности.

Измерения $I(t)$ -кривых были проведены также в растворах адмантанолоа $c = 2 \cdot 10^{-5} M$ и $c = 1,8 \cdot 10^{-5} M$, и основные закономерности в этих растворах подобны описанным выше (рис. 1, кривые 7, 8).

Проведенное нами сопоставление зависимостей $I(E)$, $C(E)$ и $\theta(E)$ в условиях $c = 6 \cdot 10^{-5} M$ и $t = 1$ сек. показывает, что в согласии с ранее уста-

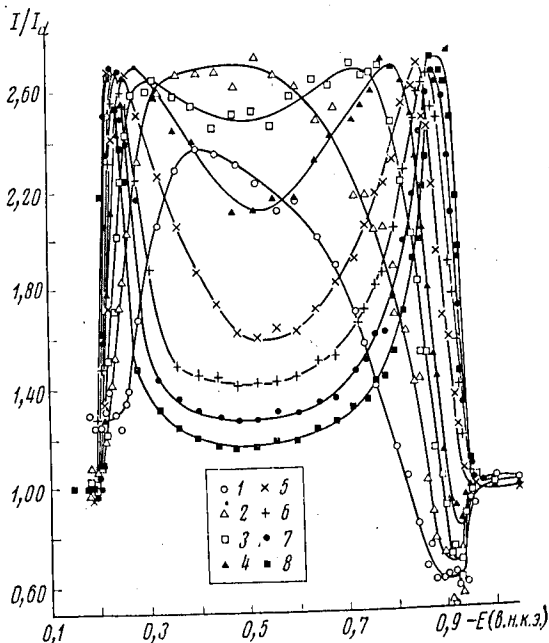


Рис. 2. Поляризационные кривые в растворе $7 \cdot 10^{-4} M \text{CuSO}_4 + 1 M \text{Na}_2\text{SO}_4 + 6 \cdot 10^{-5} M \text{AdOH}$, построенные по зависимостям $I(t)$ для различных значений времени (сек.) от начала роста капли: 1 — 0,5; 2 — 1,0; 3 — 1,5; 4 — 2,0; 5 — 3,0; 6 — 4,0; 7 — 5,0; 8 — 6,0

новленными закономерностями (⁶⁻⁸) возникновение полярографических максимумов третьего рода связано с адсорбцией ПАОВ.

Сопоставление зависимости I от θ при нескольких потенциалах в области максимальной адсорбции показывает, что наиболее интенсивные движения поверхности ртути наблюдаются в интервале значений θ от

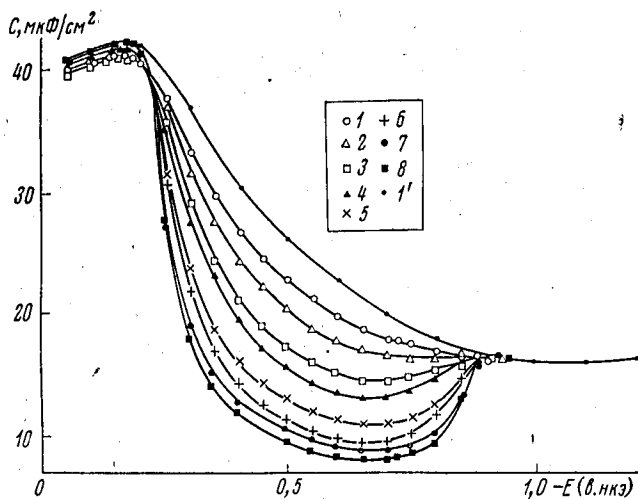


Рис. 3. Зависимость дифференциальной емкости от потенциала в растворе $1 M Na_2SO_4 + 6 \cdot 10^{-5} M AdOH$ для различных значений времени от начала роста капли. 1—8 то же, что на рис. 2. 1' — зависимость $C(E)$ — в $1 M Na_2SO_4$.

0,1 до 0,5, что согласуется с результатами, полученными другими методами (⁶⁻⁸).

Анализ полученных нами $C(t)$ -кривых показывает, что, в отличие от большинства ПАОВ, при адсорбции AdOH, наряду с медленностью стадии диффузии, существенное влияние на кинетику адсорбции оказывает медленность собственно адсорбционной стадии.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
30 III 1977

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Фрумкин, Е. В. Стенина, Н. В. Федорович, *Электрохимия*, т. 6, 1572 (1970).
- ² А. Н. Фрумкин, *Тр. Химич. ин-та им. Л. Я. Карпова*, в. 4, 56 (1925).
- ³ H. E. Ries, C. Walker, *J. Coll. Sci.*, в. 16, 361 (1961).
- ⁴ S. Whitaker, *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, в. 3, 132 (1964).
- ⁵ А. Н. Фрумкин, Е. В. Стенина и др., *Тез. VII Международн. конгресса по ПАВ, М.*, 1976.
- ⁶ А. Н. Фрумкин, Е. В. Стенина и др., *ДАН*, т. 201, 140 (1971).
- ⁷ Е. В. Стенина, Н. В. Николаева-Федорович и др., *Вестн. Московск. ун-та, сер. хим.*, № 1, 60 (1974).
- ⁸ Е. В. Стенина, Н. В. Николаева-Федорович, И. И. Бурая, *Электрохимия*, т. 11, 1613 (1975).
- ⁹ В. Б. Дамаскин, Е. В. Стенина и др., *Электрохимия*, 1972, т. 8, 1409 (1972).