

ИЗМЕНЕНИЕ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИХ ВОЛН ПОД ВЛИЯНИЕМ
АДСОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ НА РТУТИ

М. Лошкарев и А. Крюкова

Поверхностноактивные органические соединения широко используются в полярографии для подавления максимумов, искажающих нормальную волну диффузионного тока. Происхождение таких максимумов, по Фрумкин [1], Антвейлеру [2], Крюковой [3] и другим, связано с поверхностными движениями ртути, появляющимися либо вследствие неравномерной поляризации отдельных участков ее поверхности (максимумы первого рода), либо под влиянием процесса вытекания ртути из капилляра (максимумы второго рода). В обоих случаях движение ртути вызывает размешивание приэлектродных слоев раствора и повышает, таким образом, диффузионный ток. В случае максимума первого рода мы наблюдаем острый пик тока, располагающийся в начале полярографической волны; в случае максимума второго рода видим главное изменение тока, охватывающее широкий диапазон потенциалов и искажающее поэтому всю полярографическую волну. Оба эти виды тангенциальных перемещений ртути могут полностью подавляться при образовании на электроде адсорбционного слоя поверхностноактивных органических веществ, благодаря чему полярографическая волна приобретает нормальную форму, соответствующую условиям диффузии при наличии только радиальных движений в растущей капле.

Таким образом, известное почти с момента появления полярографии применение поверхностноактивных веществ преследовало целью устранение некоторых недостатков полярографического анализа, связанных с чисто внешними по отношению к электродной реакции обстоятельствами. Между тем, во многих случаях действие поверхностноактивных веществ может непосредственно затрагивать кинетику самого электродного процесса, что в свою очередь обуславливает ряд новых особенностей, связанных с их применением в полярографии.

В этом отношении наибольший интерес представляет очень резкое изменение расположения и уменьшения высоты полярографических волн и, наконец, полное их исчезновение под влиянием адсорбции ряда органических веществ на ртути. Ниже даются основные результаты исследований наиболее характерных в этом отношении случаев специфического действия очень небольших добавок к испытуемым растворам фенолов, камфанов и ароматических аминов и спиртов на процессы катодного выделения металлов на ртутном капающем электроде.

Методика работы

Измерение зависимости i от E производилось при помощи неоднократно описанного в литературе визуального метода. В отличие от обычных измерений в качестве анода использовался электрод из металла, полярограммы выделения которого изучались, в то время как потенциал катода определялся по отношению к насыщенному каломельному электроду. Измерение потенциала производилось прямым компенсационным методом при помощи потенциометра Хартман и Браун. Опыты производились с сернокислыми растворами с концентрацией восстанавливающихся ионов $0,05 N$, содержащими в качестве фона $1N H_2SO_4$. Температура внутри каждой серии измерений поддерживалась постоянной в пределах $0,2-0,3^\circ$, для чего электролитическая ячейка помещалась в водяную рубашку, в которую подавалась вода из ультратермостата Гейслера (модели NB).

Применявшиеся для исследований химически чистые соли металлов перед употреблением еще раз перекристаллизовывались. Органические препараты использовались химически чистыми, главным образом фирмы Кальбаум. Ртуть предварительно очищалась подкисленным 5%-ным раствором азотной кислоты и затем перегонялась под ваку-

умом. Растворы с труднорастворимыми добавками (эвгенол, ксиленол-1,3,4, камфора и др.) готовились насыщенными по отношению к последним, для чего раствор с избытком органического вещества нагревался при перемешивании до 60—80°, затем медленно охлаждался до нужной температуры, отфильтровывался и переливался в электролизер. Растворы с меньшими концентрациями подобных добавок готовились соответствующими разбавлениями насыщенного раствора чистым электролитом. В остальных случаях вводилось в раствор рассчитанное количество добавки. Опыты производились с капилляром радиусом 0,064 мм и периодом капания 1,5 сек., что давало произведение $m^{\frac{1}{2}} \cdot t^{\frac{1}{2}} = 5,13 \text{ мг}^{\frac{1}{2}} \cdot \text{сек}^{-\frac{1}{2}}$. Вычисленное по формуле Ильковича ($i_n = 605 n D^{\frac{1}{2}} c m^{\frac{1}{2}} t^{\frac{1}{2}}$) значение диффузионного предельного тока для раствора сернистой меди с концентрацией 0,05 N в наших условиях составляло 0,42 mA, что хорошо совпадало с опытными значениями неискаженного предельного тока.

Измерение поверхностного натяжения и емкости двойного слоя производилось по методике, разработанной Фрумкинским и сотрудниками с применением обычного 50-периодного переменного тока и описывалось нами в одной из предшествующих работ. Следует заметить, что во всем диапазоне потенциалов вплоть до резкого подъема кривых емкости при E от $-1,8$ до $-1,9 \text{ V}$ мы получали истинное значение емкости, так как совершенно не наблюдалось выделения водорода и все подводимое напряжение использовалось для поляризации электрода.

Общая характеристика влияния добавок

На рис. 1 представлены полярограммы для катодного выделения меди из чистого кислого раствора 0,05 N CuSO_4 и из растворов с добавками желатинны, ксилитина, бензилового спирта и камфоры. Кривая 1 для чистого раствора имеет обычный вид полярографической волны с очень большим максимумом первого рода, расположенным в диапазоне потенциалов от 0 до $-0,7 \text{ V}$, после которого наблюдается хорошо выраженный горизонтальный участок нормального диффузионного тока, продолжающийся до достижения потенциала выделения водорода ($-1,2 \text{ V}$). Введение в этот раствор очень небольших количеств желатинны полностью подавляет пик тока и приводит к появлению неискаженной волны. На том же графике приведены результаты аналогичных измерений для раствора с добавкой 0,005 моль/л ксилитина, область адсорбции которого на ртути начинается с небольшого положительного заряда ее поверхности и распространяется в сторону отрицательных значений потенциала. В соответствии с последним максимум тока здесь оказывается подавленным лишь частично и сохраняется в области более положительных E , чем $-0,3 \text{ V}$ значений потенциала ($+0,2 \text{ V}$ по отношению к потенциалу нулевого заряда поверхности ртути).

Еще большее подавление максимума происходит при введении 0,005 и 0,01 M/л бензилового спирта. Действие последних, однако, оказывается резко отличным от влияния предшествующих добавок. В области, близкой к потенциалу нулевого заряда поверхности ртути, величина тока оказывается почти вдвое меньше диффузионного и достигает его лишь при значениях потенциала $-0,6$ — $-0,7 \text{ V}$. Подобное понижение тока невозможно объяснить только уменьшением или полным уничтожением поверхностных движений ртути, так как снижение i в этом случае должно распространяться лишь на область, лежащую выше, а не ниже нормальной волны диффузионного тока. Причина этого явления, таким образом, может заключаться лишь в появлении значительной необратимости самого электроодного процесса под влиянием адсорбции $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$.

Указанное выше действие бензилового спирта по сравнению с влиянием многочисленных других добавок является, однако, относительно

слабым. Так, например, введение камфоры понижает предельный ток более чем в 400 раз. На полярограмме при этом наблюдается очень узкий пик, за которым следует резкое падение тока до очень малых его значений (адсорбционный предельный ток) с последующим главным подъемом к предельному току диффузии, начинающимся лишь с $-0,7 - 0,8$ В. Как уже указывалось выше, наличие небольшого подавленного пика в начале процесса связано с верхней границей области адсорбции камфоры и не характерно поэтому для действия на выделение меди тех добавок,

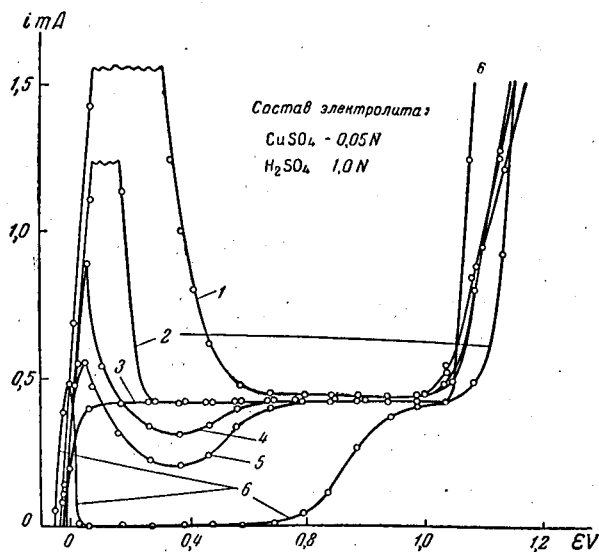


Рис. 1. Различные случаи искажения полярографической волны под влиянием добавок

Полярограмма для чистого раствора CuSO_4 (1) и с добавками 0,005%-ной желатины (2), 0,005 М/л испидина (3), 0,005 М/л и 0,01 М/л бензилового спирта (4) и (5) и камфоры (6)

для которых диапазон потенциалов, соответствующий существованию устойчивых адсорбционных пленок, начинается с более положительных значений E . В отсутствие такого пика кривая $i-E$ с самого начала идет по оси потенциалов и только при достаточно отрицательных значениях E поднимается к предельному току диффузии в чистых растворах. Аналогичный ход кривых наблюдается и для всех других электродных процессов, обратимые потенциалы * которых расположены более близко к точке нулевого заряда поверхности Hg , т. е. находятся внутри области адсорбции добавок.

Появление необычайно большой химической поляризации, связанной с почти полным торможением электродного процесса под влиянием адсорбции, было впервые обнаружено и опубликовано нами в 1939 г. при изучении влияния добавок на кинетику катодного выделения олова [4] и позднее — для большого ряда других электродных процессов [5]. В 1941 г. аналогичное явление было обнаружено Кольтгофом и Барнум для восстановления цистина в цистеин [6], затем в 1947 г. — Гейровским (восстановление нитробензола) [7] и Веспером (восстановление полу-гидрохинона и 1,2-нафтохинон-4-сульфоната в присутствии азотиновых красителей) [8].

* Потенциалы выделения металлов из чистых растворов условимся в дальнейшем для краткости называть обратимыми, а смещенные к отрицательным значениям E в результате влияния добавок к электролиту — необратимыми.

Возникновение химической поляризации при образовании сплошного мономолекулярного адсорбционного слоя является следствием появления локализованного у самой поверхности ртути дополнительного потенциального барьера, связанного с значительными силами отталкивания между разряжающимися ионами и адсорбционной пленкой. Проникновение через подобный барьер должно подчиняться обычному кинетическому уравнению:

$$i = kc_k e^{-\frac{\psi}{RT}},$$

в котором i — скорость процесса проникновения разряжающихся ионов через адсорбционный слой, выраженная в единицах силы тока, c_k — концентрация ионов, ψ — энергия активации процесса.

Последняя определяет проницаемость барьера и, следовательно, величину адсорбционного предельного тока, который зависит не только от природы и плотности адсорбционного слоя, но и от характера разряжающихся ионов. Как правило, уменьшение радиуса и увеличение заряда ионов понижает $i_{адс}$; наоборот, увеличение радиуса и поляризуемости электронных оболочек ионов, а также склонность последних к образованию сольватов и комплексов с молекулами адсорбционного слоя резко понижают энергию активации процесса, т. е. увеличивают адсорбционный предельный ток.

Наиболее характерным в этом отношении примером является резкое тормозящее действие адсорбционных слоев ряда фенолов и α - и β -нафтолов и дифениламина на разряд ионов Cu^{2+} , Bi^{3+} , Cd^{2+} и Zn^{2+} при отсутствии какого-либо влияния этих пленок на процесс катодного выделения Ag, Tl (наибольшие ионные радиусы и наименьший заряд Ag^+ и Tl^+) и Hg (склонность к комплексообразованию с фенолами и некоторыми аминами).

Таким образом, обнаруженное явление может наблюдаться лишь в случае, если адсорбционный слой образует достаточный потенциальный барьер для проникновения тех или других разряжающихся ионов.

Из всего вышеуказанного следует, что торможение электродных процессов должно наблюдаться лишь в ограниченном диапазоне потенциалов, соответствующих существованию устойчивых адсорбционных пленок на ртути. Для поверхностноактивных веществ молекулярного типа такая область значений E , величина которой зависит от природы и концентрации добавок, располагается по обе стороны точки нулевого заряда поверхности Hg; ее границы для ртути могут быть определены измерением поверхностного натяжения и электрической емкости двойного слоя (9). На рис. 2 даны зависимости емкости c и поверхностного натяжения σ от потенциала ртутной поверхности для полунормального раствора Na_2SO_4 до и после введения в последний карвакрола. Для чистого раствора Na_2SO_4 наблюдается нормальный ход кривой $\sigma-E$ с максимумом поверхностного натяжения при E от $-0,45$ до $-0,5$ V. Зависимость $c-E$ в тех же условиях представляет собой монотонную кривую с мало меняющейся в диапазоне потенциалов от $-0,6$ до $-1,7$ V емкостью ($17-22 \mu F/cm^2$), резкое увеличение которой после достижения потенциала $-1,8$ V связано с начинающимся разрядом водорода (область ложных емкостей). Введение карвакрола приводит к резкому понижению как поверхностного натяжения (кривая σ'), так и емкости двойного слоя (c'). Характерно при этом, что понижение σ под влиянием карвакрола начинается со слабо положительного потенциала ($+0,2$ V) и заканчивается при $E = -1,2$ V, после чего кривые σ и σ' совпадают между собой. Таким образом, область адсорбции карвакрола охватывает $\Delta E = +0,2 - (-1,2) = 1,4$ V. Еще больший интерес представляет кривая $c'-E$, отражающая зависимость емкости от потенциала в присутствии адсорбционной пленки. Последняя расположена значительно ниже кривой для чистого раствора и имеет

резкий пик с максимальным значением емкости при $E = -1,23$ В, после которого кривые c и c' совпадают. Как это известно из работ А. Н. Фрумкина, понижение емкости двойного слоя при введении добавок является результатом образования адсорбционной пленки, а наличие пика — следствием наступления резкого процесса десорбции добавки при достижении определенных значений потенциала*. Хорошее совпадение пика емкости с потенциалом слияния отрицательных ветвей кривых поверхностного натяжения указывает на достаточную точность в определении наиболее важной для нас границы области адсорбции при отрицательных

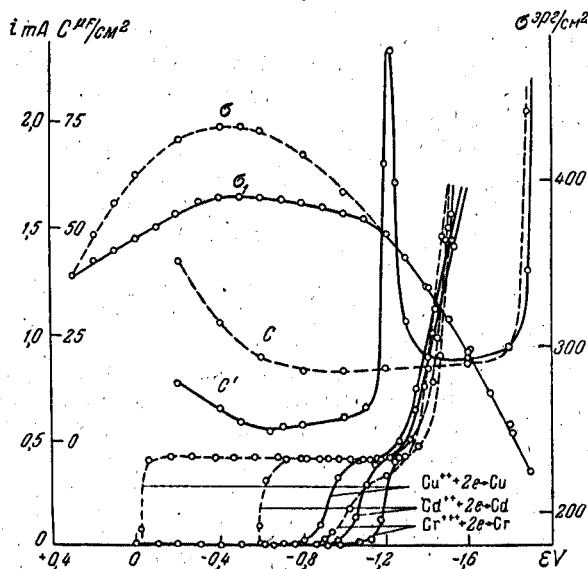


Рис. 2. Зависимость емкости двойного слоя (c), поверхностного натяжения (σ) и величины тока (i) от потенциала для чистых и насыщенных карвакролом растворов. Кривые для чистых растворов даны пунктиром

значениях потенциала. В дальнейшем эту величину ($-1,2$ В) мы будем называть потенциалами десорбции карвакрола.

Было бы неправильно предполагать, что десорбционный процесс происходит только при $E = 1,2$ В. Здесь он идет наиболее резко, однако деформация адсорбционной пленки начинается еще при значительно менее отрицательных потенциалах, что следует, например, из плавного, сначала незначительного, а затем все увеличивающегося повышения кривой емкости c' с потенциалом (от $-0,6$ до $-1,1$ В).

Поскольку структурные изменения в адсорбционной пленке начинаются еще до достижения $E_{\text{дес}}$, то и ее тормозящее действие должно заметно уменьшаться при менее отрицательных потенциалах и во всех случаях полностью заканчиваться при непосредственном приближении потенциала к $E_{\text{дес}}$ (от $-0,8$ до $-1,3$ В для поверхностноактивных веществ молекулярного типа).

На этом же рисунке изображены полярограммы выделения меди, кадмия и хрома из чистых и насыщенных карвакролом кислых серноокислых растворов. Числовой материал этих опытов дан в таблице.

* Данная А. Н. Фрумкинским математическая интерпретация подобной зависимости емкости двойного слоя от потенциала приведена нами в статье «О новом виде химической поляризации» П, Ж. физ. хим. 23, 221, 1949.

Кривые $i-E$ для чистых растворов имеют вид нормальных полярографических волн (для подавления максимума в раствор CuSO_4 вводилась желатина в количестве 0,05 г/л). В присутствии же карвакрола во всех случаях наблюдается настолько резкое торможение разряда, что кривые $i-E$ идут по оси абсцисс и только при достижении достаточно отрицательных потенциалов постепенно поднимаются к предельному току диффузии (чистые растворы). Заметный подъем кривых для выделения Cu , Cd и Cr из насыщенных карвакролом растворов начинается с $-0,8$, $-0,95$ и $-1,1$ В, а предельный ток диффузии достигается соответственно при потенциалах

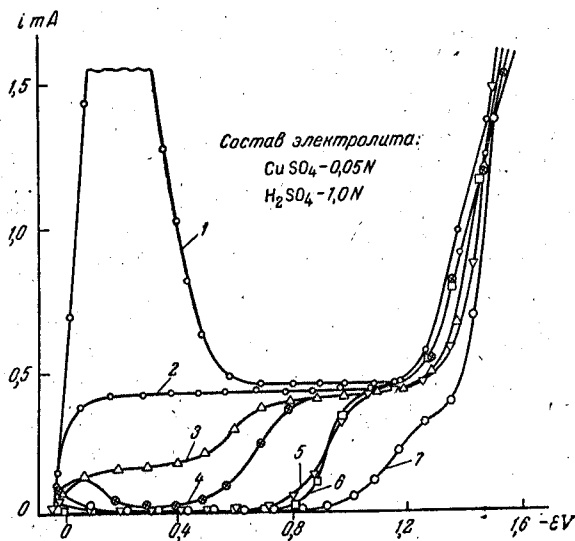


Рис. 3. Различные случаи влияния добавок на форму полярографической волны меди

1 — чистый раствор; 2 — 7 то же с добавлением соответственно метилового синего (2), 0,05 г/л β -нафтола (3), бензипилового спирта 0,05 М/л (4), ментола нас. (5), карвакрола нас. (6) и трибензиламина нас. (7), $t = 25^\circ \text{C}$

$-1,08$, $-1,16$ и $-1,25$ В, что хорошо совпадает с найденным выше значением потенциала десорбции.

Характерно, что адсорбционная пленка карвакрола, смещая видимые потенциалы выделения в сравнительно узкую область потенциалов вблизи E десорбции, оказывает на разные электродные процессы различное тормозящее действие, вследствие чего подъемы кривых $i-E$ для выделения Cu , Cd и Cr не совпадают друг с другом.

Образование устойчивого адсорбционного слоя является необходимым, но еще недостаточным условием для торможения электродного процесса. Поэтому только сравнительно небольшое число добавок поверхностно-активных веществ, дающих наиболее плотную упаковку адсорбционного слоя, приводит к появлению описанной выше картины, в то время как поверхностные движения ртути подавляются значительно большим кругом веществ. Нами было замечено, что наиболее резким в этом отношении действием обладают гомологи фенола (ксиленолы, карвакрол, m -крезол, тимол), эфиры фенолов (фенетол, эвгенол, анетол), α - и β -нафтолы, группа камфана (камфора, борнеол), ароматические вторичные и третичные амины (дифениламин, трибензиламин, диэтиланилин), ароматические спирты ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$), ментол и ряд других соединений. В последнее время Т. А. Крюковой обнаружено торможение катодного процесса восстановления персульфата под влиянием добавки октилового спирта, который,

как показали наши измерения, оказывает аналогичное действие на катодное выделение металлов.

Изменение формы полярографической волны под влиянием адсорбции может быть различным и определяется проницаемостью пленки по отношению к ионам того или иного сорта и расположением обратимого потенциала выделения по отношению к границам области адсорбции.

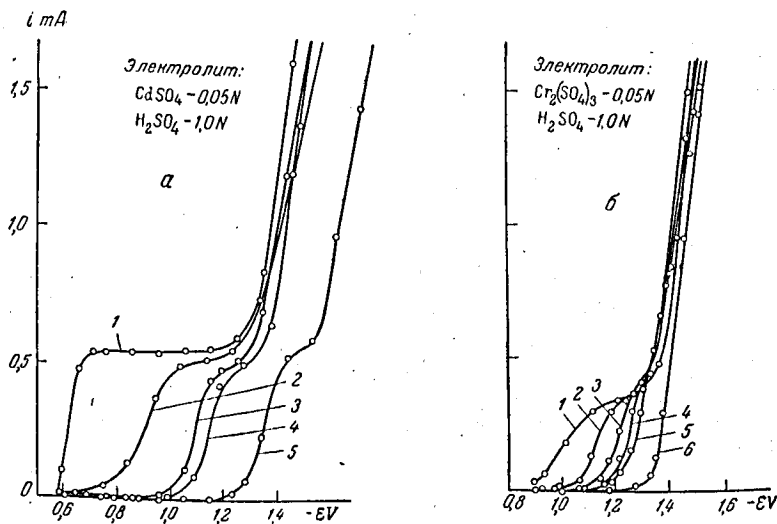


Рис. 4. Влияние природы добавок на процессы катодного выделения кадмия и хрома, $t = 25^\circ \text{C}$

а: 1 — чистый раствор, 2 — *m*-крезол (0,005 М/л), 3 — ментол (нас.), 4 — ксиленол 1-3-4 (нас.) 5 — камфора (нас.). б: 1 — чистый раствор, 2 — *m*-крезол (0,005 М/л), 3 — октиловый спирт (нас.), 4 — ксиленол 1-3-4 (нас.), 5 — эвгенол (нас.), 6 — камфора (нас.)

Одним из примеров слабого тормозящего действия при наличии узкой области адсорбции, расположенной правее обратимого потенциала выделения (т. е. при более отрицательных E), является рассмотренное выше влияние небольших количеств $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$ (понижение тока вблизи потенциала нулевого заряда поверхности). Другой аналогичный случай относительно слабого действия добавки, но уже при наличии широкой области потенциалов адсорбции, внутри которой расположен обратимый потенциал выделения, представлен на рис. 3 (добавка 0,05 г/л β -нафтола). Полярографическая волна при этом как бы разделяется на две, первая из которых соответствует обратимому восстановлению и расположена при тех же значениях потенциала, что и в чистых растворах, а вторая лежит в области начала деформации адсорбционной пленки под влиянием десорбции. Сумма высот обеих волн равна высоте обратной волны восстановления (в чистых растворах).

Во много раз большее понижение i наблюдается в случае добавок 0,05 М/л бензилового спирта и в особенности карвакрола и трибензиламина. Введение последних двух соединений в испытуемый раствор приводит к настолько значительному уменьшению предельного тока в значительном диапазоне E , что при рассмотрении полярографической волны создается впечатление об отсутствии в испытуемом растворе ионов Cu^{2+} и разряде вместо них ионов V^{3+} , Ti^{4+} (кривые 5 и 6) и выделении галлия или водорода (кривая 7).

На рис. 4 представлены примеры аналогичного влияния добавок на процесс катодного осаждения кадмия и хрома. В отличие от меди потен-

циал обратимого выделения кадмия расположен уже несколько отрицательнее потенциала нулевого заряда поверхности Hg. Поэтому дальнейшее изменение потенциала в сторону более отрицательных значений приводит к ухудшению условий адсорбции, вследствие чего на кривой $i-E$ для выделения Cd не может быть минимума тока, характерного для действия добавок типа бензилового спирта на разряд электроположительных металлов (Cu^{2+} , Bi^{3+}). Влияние природы адсорбирующегося вещества здесь может сказываться лишь на величине смещения полярографической волны и крутизне ее подъема. При этом добавки, которые образуют достаточно плотную адсорбционную пленку лишь в очень ограниченном диапазоне потенциалов, должны давать наименьшее смещение волны, либо, наконец, только изменять ее наклон. Графические данные рис. 4 (малые концентрации m -крезола) хорошо согласуются с этим выводом. Аналогичные закономерности наблюдаются и для выделения хрома. В отличие от кадмия и меди действие добавок здесь, как правило, сказывается более резко в том отношении, что подъем кривых $i-E$ в присутствии добавок происходит лишь в непосредственной близости от потенциала десорбции, а адсорбционные предельные токи оказываются еще меньшими. Что же касается величины сдвига волны хрома, то последние по сравнению со сдвигом при выделении Cu и Cd оказываются значительно меньшими вследствие сильно отрицательного потенциала выделения хрома из чистых растворов $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$. За ограниченным объемом статьи мы не можем здесь остановиться на тормозящем действии добавок на выделение Bi, Hg, H_2 , Pb, Sn и Zn, которое отчасти нами уже освещено в предшествующих работах.

Степень торможения электродных реакций под влиянием адсорбции и, следовательно, изменения полярографических волн должны определяться не только природой разряжающихся ионов, адсорбента и добавок, но и в большей степени зависеть от концентрации последних в растворе. В одной из предшествующих работ [10] нами было показано, что уменьшение концентрации добавок (β -нафтол, тимол) приводит к смещению пика десорбции в сторону менее отрицательных значений потенциала и к увеличению емкости двойного слоя, т. е. к сужению области адсорбции и уменьшению поверхностной концентрации адсорбционного слоя. Оба эти фактора должны приводить к понижению тормозящего действия за счет повышения адсорбционного предельного тока и приближения необратимого потенциала выделения к потенциалу выделения из чистых растворов. Изучение этого эффекта производилось на процессах катодного осаждения меди, олова и кадмия.

На рис. 5 и 6 изображены полярограммы катодного выделения меди из сернокислых растворов с различным содержанием бензилового спирта и ксиленола. В обоих случаях с повышением содержания добавок вблизи нулевого заряда Hg наблюдается постепенное понижение тока и расши-

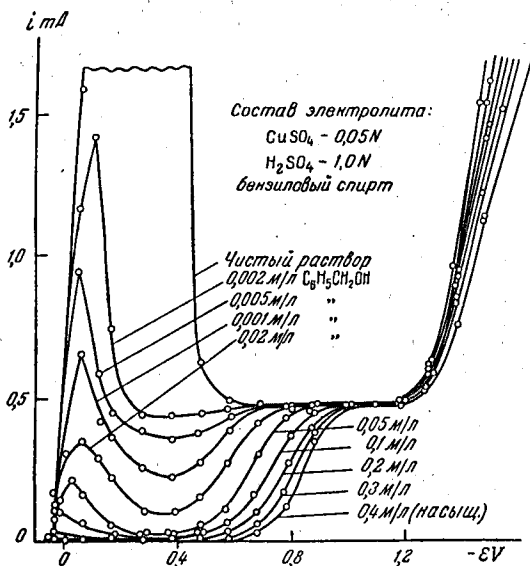


Рис. 5. Влияние концентрации бензилового спирта на форму полярографической волны меди, $t = 25^\circ\text{C}$

рение области потенциалов, соответствующих этому торможению. В конечном итоге в обоих случаях наблюдается почти полное торможение электродного процесса до $E =$ от $-0,6$ до $-0,8$ В, вследствие чего полярографическая волна как бы смещается в область резко отрицательных значений потенциала. Однако тормозящее действие обоих добавок различно. Так, например, заметное снижение тока по сравнению с $i_{\text{диф.}}$ начинается с содержания 0,002 мол/л бензильного спирта и ксиленола (1/128 насыщ.). Характерно также, что в случае добавки ксиленола сначала полностью подавляются поверхностные движения ртути (исчезает максимум тока) и полярограмма приобретает вид нормальной диффузионной волны, а затем уже начинается понижение предельного тока диффузии вследствие тормозящего действия адсорбционной пленки. В случае же бензильного спирта поверхностные движения в основном подавляются лишь при относительно высокой его концентрации, когда уже обнаруживается значительное торможение самого электродного процесса. На рис. 7, показано влияние концентрации эвгенола и β -нафтола на полярографические волны олова и кадмия. Тормозящее действие здесь вначале сводится лишь к изменению наклона кривых и лишь при достаточно высоких концентрациях приводит к появлению более или менее горизонтального участка низкого адсорбционного предельного тока. Та-

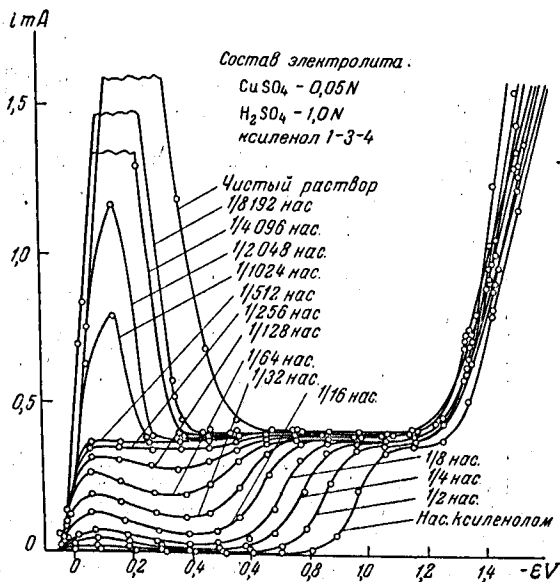


Рис. 6. Влияние концентрации ксиленола-1,3,4 на форму полярографической волны меди, $t = 25^\circ \text{C}$

кой характер действия добавок легко объясняется относительно отрицательными обратимыми потенциалами обоих процессов и, следовательно, их близостью к границам области адсорбции добавок. При рассмотрении процесса выделения олова нужно также иметь в виду сравнительно слабое его торможение под влиянием добавок. Расширение области адсорбции за счет перемещения потенциала десорбции вправо (т. е. к более отрицательным потенциалам) должно приводить к появлению закономерностей, уже описанных для выделения меди и других электроположительных металлов.

Так как для поверхностноактивных веществ молекулярного типа такие добавки, как алкилфенолы, нафтолы и камфора, обладают наибольшими областями потенциалов адсорбции, то дальнейшее достаточно резкое смещение $E_{\text{дес.}}$ вправо, повидимому, возможно лишь за счет образования адсорбционных пленок поверхностноактивных катионов.

Нам удалось установить, что из последних значительным тормозящим действием обладают трибензиламин и некоторые другие двух- и трехзамещенные аммония. На рис. 8 представлены полярограммы выделения кадмия из кислых растворов CdSO_4 с различным содержанием сульфата трибензиламина. Как видно из рис. 8, торможение выделения кадмия здесь наблюдается на протяжении 1 В и заканчивается лишь при $E = 1,6$ В, причем почти во всем диапазоне потенциалов величина адсорбционного предельного тока сохраняется постоянной. Увеличение концен-

трации трибензиламина приводит сначала к незначительному, а затем к очень резкому понижению волны. Характерно также, что торможение процесса здесь продолжается вплоть до достижения потенциала выделе-

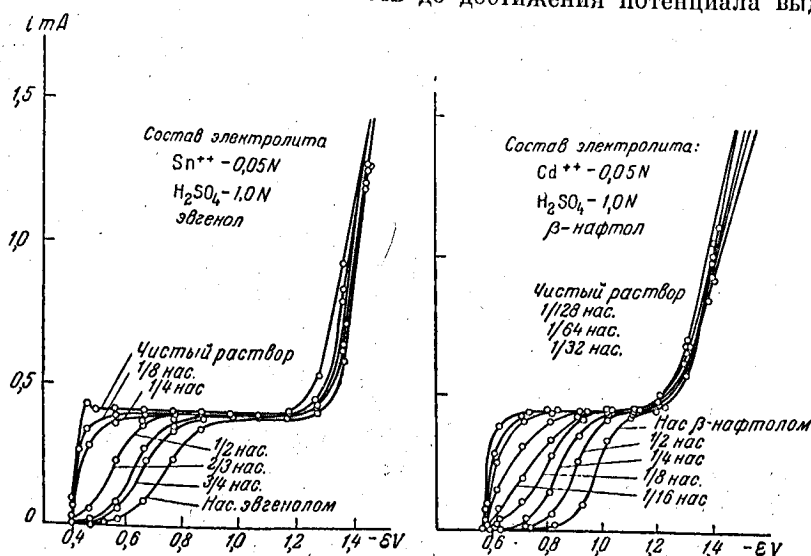


Рис. 7. Влияние концентрации добавок на полярограммы олова и кадмия, $t=25^\circ\text{C}$ (Sn) и $20,5^\circ\text{C}$ (Cd)

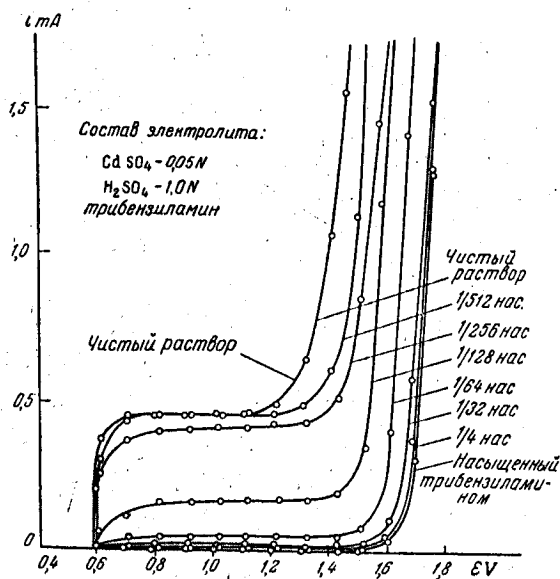


Рис. 8. Постепенное понижение и исчезновение полярографической волны кадмия с увеличением содержания трибензиламина в растворе, $t=20^\circ\text{C}$

ния водорода, благодаря чему полярографическая волна кадмия совершенно исчезает.

Наконец, нужно отметить, что введение некоторых добавок приводит также и к смещению потенциала разряда водорода, что особенно хорошо видно при сопоставлении верхних участков кривых $i-E$ для чистого и насыщенного трибензиламином растворов.

Выводы

1. Образование на ртути прочных адсорбционных слоев ряда поверхностноактивных органических веществ может приводить к изменению формы и расположению полярографических волн не только в связи с подавлением поверхностных движений ртути, но и за счет непосредственного торможения электродных процессов.

2. В случае наиболее сильного тормозящего действия добавок полярографическая волна смещается в сторону более электроотрицательных потенциалов для значения E , близкого к потенциалу десорбции добавок с поверхности катода.

3. При менее резком тормозящем действии добавок наблюдается искажение волны за счет ее понижения вблизи потенциала нулевого заряда поверхности ртути, изменения наклона или разделения на две волны (с постоянной общей высотой), первая из которых расположена при том же значении E , что и в чистых растворах, а вторая смещена в сторону более отрицательных значений потенциала.

4. Возникновению описанных явлений есть следствие появления локализованного вблизи границы раздела фаз дополнительного потенциального барьера, связанного с значительными силами отталкивания между разряжающимися ионами и молекулами сплошного мономолекулярного адсорбционного слоя.

Поступила в редакцию
3. IX. 1949

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Фрумкин и Б. Брунс, Acta Phys Chim. URSS 232 (1934); Б. Брунс, А. Фрумкин, З. Иофа, Л. Ванюкова и Золотаренская, там же 13, 786 (1939). ² Н. J. Antweiler, Z. Elektrochem. 43, 596 (1937); 44, 71, 831, 888 (1938); Stackelberg, Antweiler и Kiesenbach, там же 44, 663 (1938). ³ Т. А. Крюкова, Ж. физ. хим. 21, 365 (1947). ⁴ М. Лошкарев, О. Есин и В. Сотникова, ЖОХ 9, 1412 (1939). ⁵ М. Лошкарев, В. Сотникова и А. Крюкова, Ж. физ. хим. 21, 219 (1947); М. Лошкарев и А. Крюкова, Ж. физ. хим. 22, 805 (1948); М. Лошкарев и А. Крюкова, Ж. физ. хим. 23, 209 (1949). ⁶ J. M. Kolthoff, a. C. Borgum, J. Am. Chem. Soc. 63, 520 (1941). ⁷ J. Neurgovsky, T. Sorma, J. Foreit, Collection 12, 11 (1947). ⁸ K. Wiesner, Collection 12, 594 (1947). ⁹ а) Ксенофонтон, М. Проскурнин, А. Городецкая Ж. физ. хим. 12, 408 (1938). б) М. Проскурнин и А. Фрумкин, Trans. Farad. Soc. 31, 110 (1935); А. Городецкая и А. Фрумкин, Trans. Farad. Soc. 31, 110 (1935); А. Городецкая и А. Фрумкин, ДАН 18, 649 (1938). ¹⁰ М. Лошкарев, А. Кривцов и А. Крюкова Ж. физ. хим. 23, 221 (1949).