

О ПОДАВЛЕНИИ МАКСИМУМА НА ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИХ КРИВЫХ И О СМЕЩЕНИИ ПОТЕНЦИАЛОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ИОНОВ НА КРИВОЙ СИЛА ТОКА — НАПРЯЖЕНИЕ

Я. П. Гохштейн

Физико-химическая лаборатория Одесского Государственного университета

Для объяснения природы максимумов на полярографической кривой Гейровский [1] ввел понятие об «адсорбционном токе», который может превосходить обыкновенный «диффузионный ток». Для подтверждения своей теории Гейровский воспользовался поверхностно-активными веществами. Им было найдено, что вещества с сильной способностью к адсорбции значительно подавляют максимумы тока. Изучив подавление максимумов ионами и поверхностно-активными веществами, Гейровский пришел к заключению, что максимумы, проявляющиеся при потенциалах, соответствующих анодной ветви электрокапиллярной кривой (до -0.56 В), являются положительными и подавляются анионами или отрицательно-заряженными коллоидами, тогда как максимумы, возникающие при потенциалах, соответствующих катодной ветви электрокапиллярной кривой, являются отрицательными и подавляются только катионами или положительно-заряженными поверхностно-активными веществами. Для ясности приводим рис. 1, заимствованный из работ Гейровского. Рисунок содержит пять полярографических кривых, которые показывают, что кислый фуксин подавляет положительный максимум таллия. Однако, как это видно из рис. 1, одновременно с подавлением положительного максимума кислым фуксином, уменьшается также высота отрицательного максимума никеля.

Теория Гейровского была подвергнута критике в работе Фрумкина и Брунса [2]. Позднее Брунс, Фрумкин, Иофа, Вапюкова и Золотаревская [3] установили, что максимумы на полярографической кривой появляются вследствие «саморазмешивания» раствора, вызванного движениями поверхности ртути. Движения катода возникают или под влиянием разности поверхностного натяжения ртути или изменением этого натяжения во времени.

Взяв два раствора сернокислого таллия одинаковой концентрации, мы прибавили к одному Al^{+++} , к другому $PO_4^{''}$, и в обоих случаях наблюдалось подавление максимума на полярографической кривой. С целью объяснения факта подавления максимума таллия катионом и анионом одинаковой валентности было изучено влияние поверхностно-активных ионов на смещение потенциала выделения катиона на кривой сила тока — напряжение. Опыты проводились в отсутствие кислорода воздуха. Кривые снимались при чувствительности гальванометра $1/50$.*

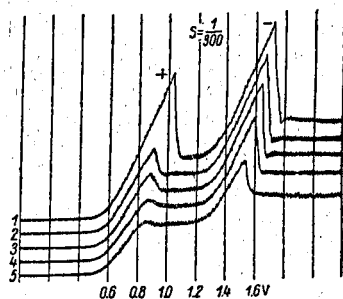


Рис. 1. Подавление «положительного» максимума кислым фуксином. К 25 мл 0.005 н. $TlCl$ и $NiCl_2$ прибавлено: 1) 0.0; 2) 0.5; 3) 1.0; 4) 2.0; 5) 4.0 мл 0.001 мол. раствора фуксина.

* Гальванометр применялся чувствительностью $1.2 \cdot 10^{-9}$ А/мм изготовления экспериментальной мастерской при Физическом институте Ленинградского университета.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Были поставлены опыты по изучению подавления максимума, образованного выделением таллия из раствора сернокислого таллия. В каждый из четырех электролизеров было взято по 1 мл 0.01 н. раствора Tl_2SO_4 . Кроме этого, было еще добавлено: в первый — 9 мл 0.1 н. хлористого аммония; во второй — 8.5 мл 0.1 н. NH_4Cl + 0.5 мл 2 н. хлористого алюминия; в третий — 1 мл 0.1 н. азотнокислого калия и 1 мл ~ 0.1 н. азотной кислоты; в четвертый — 1 мл ~ 0.1 н. хлорной кислоты и 1 мл 0.01 н. фосфорнокислого натрия (соответственно кривые 1—4 на рис. 2). Во всех опытах объем растворов доводился до 10 мл. Кривые снимались в отсутствие воздуха. На полярограммах мы наблюдаем максимумы.

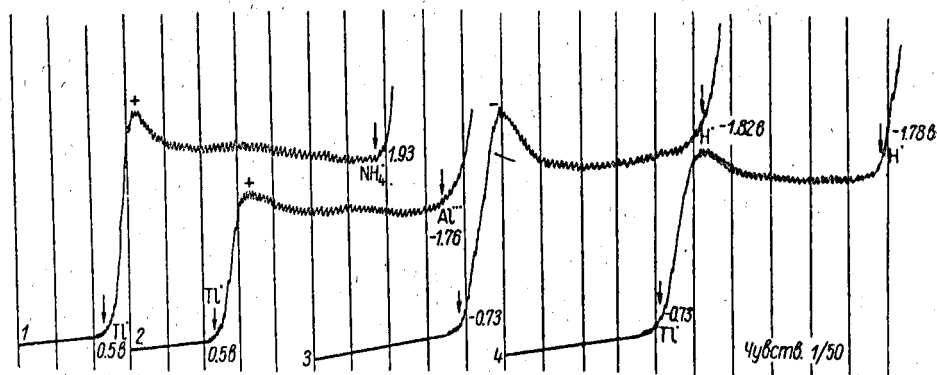


Рис. 2.

На первой кривой возникает волна и положительный максимум около 0.5 V. На второй — высота максимума понизилась в результате прибавления к исследуемому раствору трехвалентного алюминия. На третьей и четвертой кривых мы наблюдаем смещение потенциала отложения иона таллия и максимума, сопровождающего

волну Tl^+ , к более отрицательным значениям E . Кроме того, на четвертой кривой максимум понизился вследствие прибавления иона PO_4^{3-} к раствору, содержащему сернокислый таллий и хлорную кислоту. Из рис. 2 видно, что максимум таллия подавляется как анионом PO_4^{3-} , так и трехвалентным алюминием. Для объяснения факта понижения максимума таллия катионом и анионом одинаковой валентности нужно было изучить влияние поверхностно-активных ионов на смещение потенциала выделения катодона на кривой сила тока — напряжение. Для этого были поставлены опыты по изучению влияния Tl^+ , CN^- и J^- на смещение потенциалов отложения цинка, калия и лантана. Приводим рис. 3, на котором вычерчены две кривые. Первая кривая снята для раствора, содержащего 1 мл 0.01 н. сернокислого таллия,

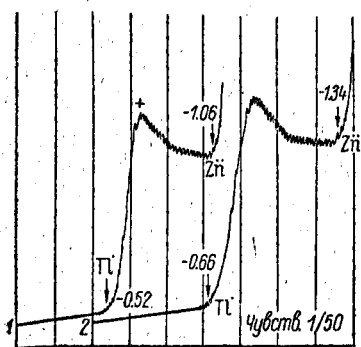


Рис. 3.

0.5 мл ~ 0.1 н. сернокислого цинка, 1 мл нормального раствора хлористого калия и 7.5 мл воды; вторая — для раствора, содержащего 1 мл 0.01 н. сернокислого таллия, 0.5 мл ~ 0.1 н. сернокислого цинка, 1 мл ~ 0.1 н. азотной кислоты и 7.5 мл воды.

Из рис. 3 видно, что в кислой среде потенциалы отложения таллия, цинка и P_{max} * смещаются к более отрицательным значениям E , причем высота максимума возрастает. Лантан и калий в присутствии поверхностно-активных CN^- и J^- откладываются на капельном ртутном катоде при более положительных значе-

* P_{max} — положение максимума таллия на полярографической кривой.

ниях Е. Результаты опытов сведены в табл. 1 и 2. Во всех опытах объем состава 10 мл.

ТАБЛИЦА 1

№ опыта	Содержимое электролизера	Падение относительно насыщенного каломельного электрода, принятая за 0 (V)	Потенциал таллия относительно насыщенного каломельного электрода, принятая за 0 (V)	Падение относительно насыщенного каломельного электрода, принятая за 0 (V)	Высота максимума, в мм	pH раствора	Падение относительно насыщенного каломельного электрода, принятая за 0 (V)	Потенциал отложения водородных ионов относительно насыщенного каломельного электрода, принятая за 0 (V)
1	1 мл 0.01 н. Tl_2SO_4 + + 0.5 мл ~ 0.1 н. $ZnSO_4$ + 1 мл н. KCl	+0.092	-0.43	-0.57	10.5	5.2	-0.97	—
2	1 мл 0.01 н. Tl_2SO_4 + + 0.5 мл ~ 0.1 н. $ZnSO_4$ + 1 мл ~ 0.1 н. HNO_3	+0.06	-0.60	-0.80	12.5	1.93	-1.28	—
3	1 мл 0.01 н. Tl_2SO_4 + 9 мл 0.1 н. NH_4Cl	+0.076	-0.43	-0.59	10.5	5.4	—	—
4	1 мл 0.01 н. Tl_2SO_4 + + 8.5 мл 0.1 н. NH_4Cl + 0.5 мл 2 н. $AlCl_3$	+0.073	-0.43	-0.59	5	—	—	—
5	1 мл 0.01 н. Tl_2SO_4 + 1 мл 0.1 н. KNO_3 + + 1 мл ~ 0.1 н. HNO_3	+0.107	-0.62	-0.77	15	1.83	—	-1.72
6	1 мл 0.01 н. Tl_2SO_4 + 1 мл 0.01 н. Na_2HPO_4 + + 1 мл ~ 0.1 н. $HClO_4$	+0.085	-0.65	-0.84	8	1.78	—	-1.70
7	2 мл ~ 0.1 н. HNO_3	+0.1	—	—	—	1.70	—	-1.54

ТАБЛИЦА 2

№ опыта	Содержимое электролизера	Падение относительно насыщенного каломельного электрода, принятая за 0 (V)	Потенциал, при котором останавливается газ на полярграмме (V)	Потенциал каталитического насыщенного каломельного электрода, принятая за 0 (V)	Потенциал отложения цинка на полярграмме (V)	Потенциал отложения цинка на полярграмме (V)
1	2 мл 0.1 н. KCl	+0.076	-2.14	-2.06	—	—
2	2 мл 0.1 н. KCl + 2.5 мл 0.01 н. KCN	-0.22	-1.76	-1.98	—	—
3	2 мл 0.1 н. KCl + 6.5 мл 0.01 н. KCN	-0.32	-1.56	-1.88	—	—
4	0.5 мл ~ 0.1 н. $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ + 1 мл н. KCl	—	—	—	-1.00	—
5	0.5 мл ~ 0.1 н. $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ + 1 мл н. KCl + + 0.2 мл 0.1 н. KJ	—	—	—	-0.9	—
6	0.5 мл ~ 0.1 н. $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ + 1 мл н. KCl + + 1 мл 0.1 н. KJ	—	—	—	-0.75	—
7	0.5 мл ~ 0.1 н. $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ + 1 мл н. KCl + + 2 мл 0.1 н. KJ	—	—	—	-0.62	—
8	1 мл н. $LaCl_3$	—	—	—	—	-1.88
9	1 мл н. $LaCl_3$ + 0.2 мл 0.1 н. KCN	—	—	—	—	-1.68
10	1 мл н. $LaCl_3$ + 1 мл 0.1 н. KCN	—	—	—	—	-1.50

Из данных табл. 1 и 2 видно, что Tl^+ и CN^- различно влияют на смещение потенциалов отложения ионов на кривой сила тока — напряжение.

Обсуждение результатов

Опыты показывают, что только в кислых растворах (начиная с pH = 3) 0.001 н. сернокислый таллий смещает потенциал выделения цинка в более отрицательную сторону (опыт 2 в табл. 1). Ион таллия в кислых растворах также передвигает потенциал выделения водородных ионов к более отрицательным значениям Е. В отсутствие Tl^+ потенциал отложения H^+ для той же концентрации водородных ионов положительнее на 0.16 V (ср. опыты 5, 6 и 7 в табл. 1). Предварительные

опыты по определению поверхностного натяжения ртути в нейтральных и слабых растворах 0.001 н. сернокислого таллия * (pH не менее 4) показали, что «электрокапиллярный нуль» практически не передвигается в левую сторону. Только в кислых растворах, начиная с $\text{pH} = 3$ для той же концентрации Tl_2SO_4 , наблюдалось смещение максимума электрокапиллярной кривой в положительную сторону (приблизительно на 0.15 В). Изменение E_{max} (значение E , при котором наблюдается максимальное поверхностное натяжение) можно объяснить тем, что специфическая адсорбция ионов таллия на поверхности ртути из разбавленных растворов (например 0.001 н.) ускоряется с увеличением концентрации водородных ионов.

Известно, что адсорбция поверхностно-активных ионов приводит к двум результатам: во-первых, сильная адсорбция вызывает значительное понижение поверхностного натяжения; во-вторых, адсорбция ионов вызывает изменение потенциала, даже если заряд двойного слоя на границе фаз не меняется, например остается равным нулю.

Благодаря специфической адсорбции таллия на поверхности ртути образуется двойной слой между ионами таллия и притянутыми к ним анионами сульфата или хлора. Этот двойной слой, который полностью находится в растворе у незаряженной поверхности ртути, изменяет скачок потенциала на ψ в левую сторону против потенциала незаряженной поверхности в отсутствие адсорбции. Изменение скачка потенциала в более положительную сторону вызывает смещение максимума электрокапиллярной кривой в левую сторону. С этим перемещением связано смещение потенциала отложения цинка и водорода на полярографической кривой к более отрицательным значениям E . Циан-ион оказывает противоположное влияние на смещение потенциала отложения катиона на кривой сила тока — напряжение. Вследствие специфической адсорбции CN' на поверхности ртути изменяется скачок потенциала на ψ в более отрицательную сторону против потенциала незаряженной поверхности в отсутствие адсорбции, что вызывает перемещение максимума электрокапиллярной кривой к более отрицательным значениям E . С этим перемещением связано смещение потенциалов отложения калия и лантана на кривой сила тока — напряжение к более положительным значениям E . Таким образом можно установить следующую зависимость между перемещением максимума электрокапиллярной кривой и смещением потенциала отложения катиона на полярографической кривой. При смещении потенциалов выделения ионов на кривой сила тока — напряжение в более положительную сторону положение максимума электрокапиллярной кривой перемещается к более отрицательным значениям E (например в присутствии CN'), а при смещении Π катиона в более отрицательную сторону электрокапиллярный нуль передвигается к более положительным значениям E (например в присутствии таллия). Следовательно, с помощью полярографического метода можно быстро определить, является ли исследуемый ион поверхностно-активным и в какую сторону он смещает максимум электрокапиллярной кривой. Таким путем мы нашли, что $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ [4] является поверхностно-активным анионом, который смещает «электрокапиллярный нуль» в правую сторону, как и CN' .

Из данных табл. 1 видно, что в нейтральной и слабнокислой среде ($\text{pH} = 5$) максимум таллия находится очень близко к максимуму электрокапиллярной кривой. В кислой среде ($\text{pH} = 2$) расстояние между Π_{max} и положением электрокапиллярного нуля увеличивается вследствие смещения максимума электрокапиллярной кривой в левую сторону. Это смещение вызывает возрастание высоты максимума (ср. высоты максимумов на кривых 1 и 3 на рис. 2). Опыты по изучению подавления кислородного максимума поверхностно-активными ионами CN' , S'' [5] также показали, что высота максимума находится в зависимости от расстояния между положением кислородного максимума и электрокапиллярного нуля. Максимум таллия находится ближе к электрокапиллярному нулю и поэтому он меньше максимума никеля, который находится на большем расстоянии от положения максимума электрокапиллярной кривой (кривая 1 на рис. 1).

* По измерениям студ. Титиевой, произведенным в лаборатории акад. А. Н. Фрумкина, 0.1 н. сернокислый таллий смещает максимум электрокапиллярной кривой в левую сторону.

Уменьшение высоты отрицательного максимума таллия ионом PO_4''' (кривая 4 на рис. 2) и подавление положительного максимума Tl^+ ионом алюминия (кривая 2 на рис. 2) противоречит адсорбционной теории Гейровского о возникновении максимума на полярографической кривой. Эти опыты подтверждают теорию Фрумкина о природе максимума силы тока и согласуются с наблюдениями Крюковой и Кабанова [6], которые установили, что остановка движений электролита во многих случаях происходит в области максимума электрокапиллярной кривой.

Максимумы таллия понижаются в присутствии высоковалентных ионов PO_4''' и Al^{+++} только вследствие образования адсорбированной пленки. Адсорбированная пленка в свою очередь оказывает тормозящее действие на движение поверхности ртутного катода, что задерживает движение его поверхности. Это обстоятельство уменьшает саморазмешивание раствора и обуславливает падение максимума силы тока, образуемого восстановлением таллия. Такое же явление происходит при прибавлении фуксина к растворам, содержащим серпокислый таллий.

В ы в о д ы

1. Дано объяснение смещения потенциалов выделения катионов на полярографической кривой под влиянием поверхностно-активных веществ.

2. Установлена следующая зависимость между перемещением максимума электрокапиллярной кривой и смещением потенциалов выделения катиона на полярографической кривой: при смещении потенциалов выделения ионов на кривой сила тока — напряжение в более положительную сторону положение максимума электрокапиллярной кривой перемещается к более отрицательным значениям E (например в присутствии CN'), а при смещении II катиона в более отрицательную сторону электрокапиллярный нуль передвигается к более положительным значениям E (например в присутствии таллия).

3. Показано, что высота максимума на полярографической кривой находится в зависимости от расстояния между положением максимума и электрокапиллярного нуля.

4. Подавление положительного максимума таллия под влиянием ионов алюминия и уменьшение высоты отрицательного максимума таллия ионами PO_4''' хорошо объясняется теорией Фрумкина о природе максимума силы тока.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] Я. Гейровский. Полярографический метод, стр. 70—86, ОНТИ (1937). — [2] А. Фрумкин и Брунс. *Acta phys. chim.*, **1**, 232 (1934). — [3] Б. Брунс, А. Фрумкин, З. Иофа, Л. Ванюкова и С. Золотаревская. *Ж. физ. х.*, **13**, 786 (1939). — [4] Я. П. Гохштейн. *ЖОХ*, **10**, 1667 (1940). — [5] Я. П. Гохштейн. *ЖОХ*, **9**, 2055 (1939). — [6] Т. А. Крюкова и Б. Н. Кабанов. *Ж. физ. х.*, **13**, 1454 (1939).

Поступило в Редакцию
29 марта 1940 г.