

ДВИЖЕНИЕ РАСТВОРА ВОЗЛЕ КАПЕЛЬНОГО РТУТНОГО КАТОДА

III. ДВИЖЕНИЕ В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРАХ ПОСТОРОННИХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И ОБРАЗОВАНИЕ ЛОЖНЫХ ВОЛН НА ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЙ КРИВОЙ

Т. А. Крюкова и Б. Н. Кабанов.

Научный институт по удобрениям и инсектофунгицидам. Москва

Каждому работающему в области полярографического анализа нередко приходится наблюдать различные искажения кривой „сила тока — напряжение“. Эти искажения бывают довольно разнообразными и значительными. В неко-

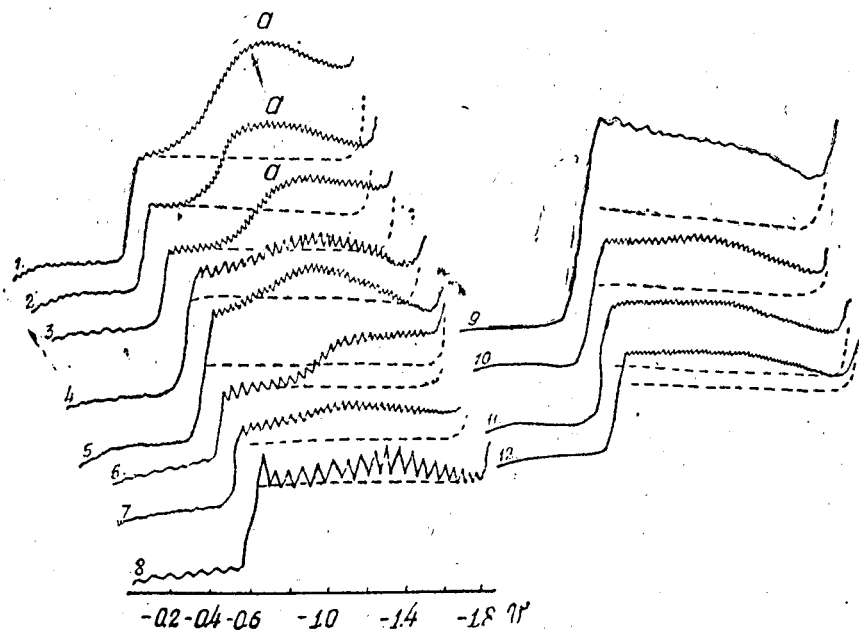


Рис. 1. Полярограммы раствора 0.0005 мол. $\text{CdCl}_2 + 1$ мол. KCl , освобожденного от кислорода, полученные с разными капиллярами и с разной скоростью вытекания из них ртути. Пунктиром указана величина диффузионного тока.

торых случаях наблюдается образование ложной волны, вполне сходной с обычной волной, получающейся вследствие восстановления ионов. На рис. 1 приведены полярограммы раствора 0.0005 мол. $\text{CdCl}_2 + 1.0$ мол. KCl . Кроме CdCl_2 и KCl в растворе не содержалось никаких других веществ, могущих или восстанавливаться, или изменять форму кривой „сила тока — напряжение“. Кривые получают самой разнообразной формы и на некоторых из них наблюдаются новые, ложные волны (рис. 1, участки кривых, отмеченных бук-

вой *a*). При получении этих кривых применялись лишь разные капилляры и разная скорость вытекания из них ртути.

Прибавлением некоторых поверхностно-активных веществ (желатин, крахмал, агар-агар, тилоза и др.) можно во многих случаях ликвидировать эти неправильности. Действие других (метил-рот, метилен-блау и другие красители, амиловый спирт, α - и β -нафтол и др.) во многих случаях приводит к еще большим искажениям, к еще более отчетливым образованиям ложных волн.* Однако даже перечисленные первыми поверхностно-активные вещества не всегда можно применить для устранения этих искажений. Так, например, в некоторых растворах волны железа и никеля могут исчезнуть от прибавления желатина. Поэтому необходимо иметь возможность подобрать такие условия, при которых волны восстанавливаемых веществ имели бы и без поверхностно-активных соединений возможно более правильный вид.

В настоящее время известно, что раствор возле капли ртути редко остается неподвижным [1, 2, 3]. Возникновение движения раствора обуславливает дополнительный принос восстанавливаемого вещества к катоду и, как следствие этого, увеличение предельной силы тока. Таким образом факторы, вызывающие движение раствора, приводят к увеличению высоты полярографической волны при той же концентрации восстанавливаемого вещества, а в некоторых случаях искажают форму полярографической волны.

До сих пор изучались главным образом искажения (максимумы), вызванные особенностями электродного процесса (неравномерной поляризации). В настоящей статье мы рассмотрим природу тех искажений полярографических волн, которые вызваны вытеканием ртути из капилляра, связаны со свойствами капилляра и проявляются в относительно концентрированных растворах посторонних электролитов, обычно применяемых в полярографическом анализе. В разбавленных растворах этот эффект маскируется более сильным движением раствора, вызванным неравномерной поляризацией. В концентрированных растворах неравномерная поляризация практически не имеет места, а потому, как увидим ниже, движение раствора, вызванного вытеканием ртути из капилляра, является основной причиной увеличения силы тока.

Аппаратура и методика

Для опытов были взяты цилиндрические капилляры разных диаметров и длины, применяемые обычно для изготовления термометров. Капилляр припаивался к резервуару для ртути без сужения на месте спая. Погружаемый в раствор конец капилляра без оттягивания обрезался под прямым углом.

Устройство прибора, с которым производились опыты, ясно из рис. 2. Ртуть применялась тщательно очищенная и перегнанная в вакууме. Рас-

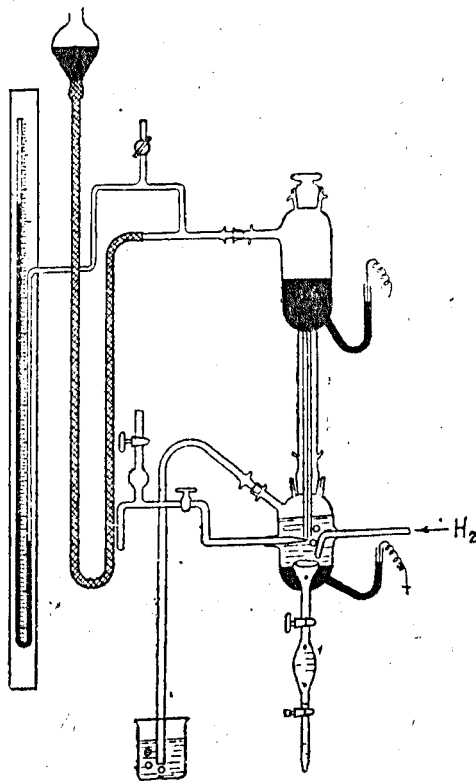


Рис. 2. Ячейка с капающим ртутным катодом.

* Действие поверхностно-активных веществ рассмотрим в специальной статье.

твор 1.0 мол. $KCl + 0.0005$ мол. $CdCl_2$ готовился из трижды перекристаллизованного и прокаленного при 500° KCl , перекристаллизованного $CdCl_2$ и дважды перегнанной воды. Перед опытом через раствор в течение 4 час. пропусклся ток очищенного водорода. В таких условиях мы вправе были ожидать установления максимальной скорости движения раствора, не уменьшенной действием следов поверхностно-активных веществ. Температура опытов была $20 \pm 1^\circ$.

Скорость движения раствора V_p возле капли ртути вычислялась по разнице Δi силы тока без поверхностно-активных веществ (максимального тока i_m) и в присутствии 0.02% желатина (диффузионного тока i_d). Вычисление производилось по найденному нами ранее [5] эмпирическому уравнению
$$V_p = \frac{\Delta i}{C \cdot n \cdot l_k \cdot 0.0163},$$
 где C — концентрация иона в миллимолях на литр, n — его валентность, l_k — подвижность и 0.0163 — эмпирическая константа.

В настоящей работе все величины силы тока (высоты волн) выражены в микроамперах и отнесены к соответствующей величине $m^{2/3} t^{1/6}$ (характеризующей величину капли ртути и скорость ее возрастания). Илькович и Мак Жилаври с Райдиллом [6, 7], как известно, показали теоретическим расчетом, что отношение $\frac{i}{m^{2/3} t^{1/6}}$ должно быть при прочих равных условиях пропорционально концентрации восстанавливаемого вещества в растворе. Кольтгоф и Лингейн [8] указывают, что на опыте это оправдывается лишь в довольно узких пределах периода образования одной капли t от 3 до 6.5 сек. Однако наши опыты показали, что если устранить или учесть движение раствора, пропорциональность сохраняется в весьма широких пределах изменения периода образования одной капли от 0.2 до 12 сек.

Таким образом в нашем уравнении

$$\Delta i = \frac{i_m - i_d}{m^{2/3} t^{1/6}}.$$

Зависимость скорости движения раствора возле капли ртути от скорости вытекания ртути из капилляра

На рис. 3 приведен ряд полярограмм одного и того же раствора 0.0005 мол. $CdCl_2$ на фоне 1.0 мол. KCl , снятых с одним и тем же капилляром. В широких пределах изменялась скорость течения ртути в капилляре (путем увеличения давления в резервуаре).

Эти кривые показывают, что с увеличением скорости течения ртути V_T в капилляре, растет величина Δi , а значит и пропорциональная ей скорость

Рис. 3. Полярограммы раствора 0.0005 мол. $CdCl_2 + 1$ мол. KCl , снятые с одним и тем же капилляром; изменялась скорость течения ртути в капилляре.

1 — $V_T = 38.0$ мм/сек.; 2 — 43.5; 3 — 53.0; 4 — 68.5; 5 — 95.5; 6 — 151.7; 7 — 158.0.

движения раствора V_p . Если взять V_T в широком интервале значений, то, как это видно из рис. 4, изменение V_p от $V_T^{2/3}$ при потенциале электрода — 0.7 в характеризуется кривой, состоящей из трех прямолинейных частей.*

Визуальные наблюдения над движением электролита показывают, что нижний отрезок кривой соответствует таким (разным для каждого капилляра)

* Скорость течения ртути в капилляре V_T взята в степени $2/3$ потому, что при графическом изображении в этом случае получается наиболее ясно выраженный линейный ход отрезков кривых.

скоростям течения ртути в капилляре, когда раствор как бы скользит в одну сторону вокруг капли. Повидимому, поток ртути, вытекающей из капилляра, скользит по поверхности капли в одну сторону (в зависимости от всегда имеющегося легкого наклона капилляра). Этот вывод находит подтверждение в опытах Антвейлера [2]. Его наблюдения над струей окрашенной воды, вытекающей через восковой капилляр в каплю, висющую в воздухе на конце этого капилляра, показывают, что при малых скоростях течения воды в капилляре окрашенная струя скользит вокруг капли.

Средний и верхний отрезки $V_p - V_T^{3/2}$ кривой соответствуют таким скоростям течения ртути в капилляре, которые вызывают движения электролита, направленные снизу вверх и образующие симметричные завихрения по сторонам капли (рис. 5). Повидимому, при таких скоростях поток ртути начинает пробивать каплю до дна, поверхность капли начинает двигаться снизу вверх, увлекая за собой и раствор. Это подтверждается наблюдениями на аналогичных системах. Дорсей [9] наблюдал, как струя окрашенной воды, вытекающая

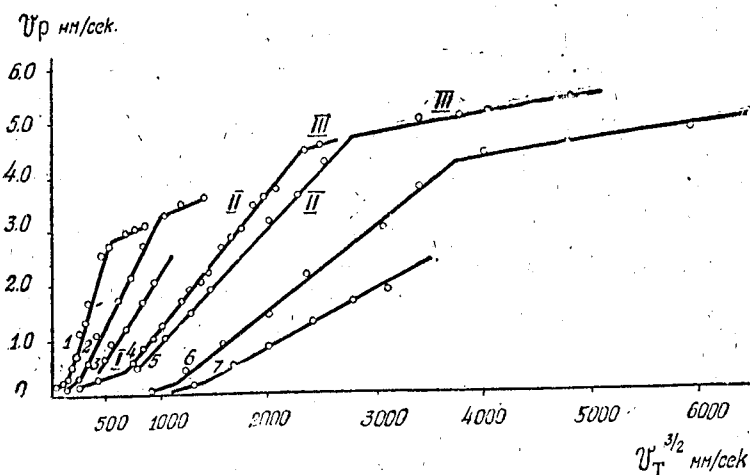


Рис. 4. Кривые зависимости скорости движения раствора около капли ртути от скорости течения ртути в капилляре. Кривые получены с разными капиллярами.

1 — $r=0.0720$ мм, $l=451$ мм; 2 — $r=0.0493$ мм, $l=129$ мм; 3 — $r=0.0213$ мм, $l=49$ мм; 4 — $r=0.0225$ мм, $l=35$ мм; 5 — $r=0.0233$ мм, $l=25$ мм; 6 — $r=0.0231$ мм, $l=21$ мм; 7 — $r=0.0265$ мм, $l=16$ мм.

через капилляр в воду, образует полусферический колпачок у конца капилляра, пока скорость течения в капилляре мала. При увеличении скорости образуется стебелек, колпачок принимает форму гриба, края шляпки которого находятся в вихревом движении. Антвейлер наблюдал также, что при больших скоростях окрашенная струя воды пронизывает каплю посередине и на дне ее распределяется в разные стороны, образуя симметричные завихрения.

Начиная с упомянутой выше нижней точки излома, кривая $V_p - V_T^{3/2}$ на большом участке идет линейно. В этой области и дальше движения раствора и обуславливающее его движение поверхности ртути постепенно возрастает в скорости с увеличением скорости течения ртути в капилляре.

Верхняя точка излома кривой наступает при еще большей скорости течения ртути в капилляре, такой, когда время образования одной капли $t \cong 1$ сек. Начиная с этого момента, V_p почти не увеличивается с V_T . Это становится понятным, если вспомнить, что мы измеряем только суммарную скорость движений раствора. Каждая капля при своем падении, увлекая за собой жидкость, вызывает определенное общее движение жидкости, направленное вниз. Для того, чтобы это движение прекратилось, требуется определенное

время. По фотоснимкам движений раствора позади капли вычислено, что время, необходимое для полного прекращения этого движения, равно ~ 1 сек.

Когда t меньше 1 сек., движение раствора вверх ослабляется неуспевающим затухать движением вниз и в тем большей мере, чем чаще капает

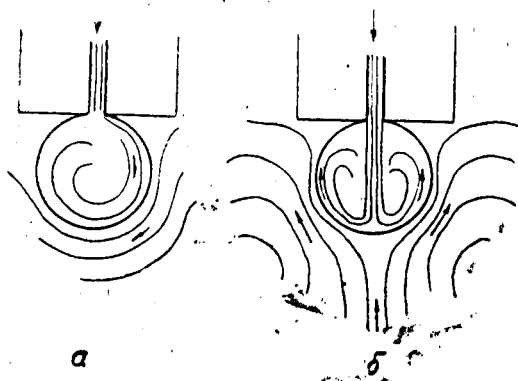


Рис. 5. Движения ртути в капле и движения раствора возле капли ртути.

a — при медленном течении ртути капилляре, b — при быстром.

ртуть. В результате суммарная скорость движений раствора при t , меньшем 1 сек., почти не увеличивается с увеличением скорости течения ртути в капилляре.

Скорость движений раствора возле капли ртути при разных потенциалах.

Скорость движений раствора, обусловленная вытеканием ртути из капилляра, при некоторых режимах вытекания ртути изменяется с изменением потенциала, что отзывается на форме полярографической волны. Например,

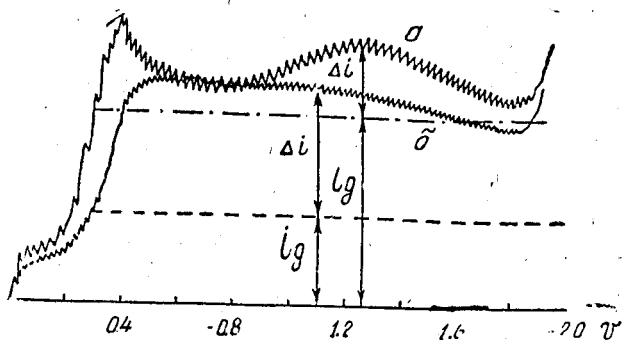


Рис. 6. Полярограммы раствора 0.0005 мол. $\text{CuCl}_2 + 1$ мол. KCl .

a — скорость течения ртути в капилляре невелика, скорость движения раствора сильно меняется с потенциалом; b — большая скорость вытекания ртути из капилляра, скорость движения раствора мало меняется с потенциалом (кривая b снята при меньшей чувствительности гальванометра).

на рис. 6 приведены полярограммы 0.0005 мол. $\text{CuCl}_2 + 1.0$ мол. KCl . В случае малой скорости течения (кривая a , рис. 6) величина предельного тока сначала возрастает, затем убывает, возрастает вновь и вновь убывает. Наибольшие скорости движений раствора бывают при потенциалах — 0.4 и — 1.3 в. Минимальные (но не равные нулю) — в области потенциалов максимума электрокапиллярной кривой и при начале второго процесса (в данном случае выделение калия).

Такое изменение скорости движений с потенциалом или дает полярографическую волну, неудобную для измерений, или, особенно при потенциалах катодной ветви электрокапиллярной кривой, приводит к образованию новой, ложной волны, не связанной ни с каким новым процессом восстановления (рис. 1).^{*} Однако при некоторых режимах вытекания ртути из капилляра скорость движений раствора в определенных границах практически не меняется с потенциалом. Это выражается в том, что полярографическая кривая имеет в области предельного тока практически горизонтальный участок (рис. 6, кривая б).

Кривые $V_p - V_T^{3/2}$, получающиеся при измерении скоростей движения ртути и раствора при вытекании ртути из одного и того же капилляра при разных

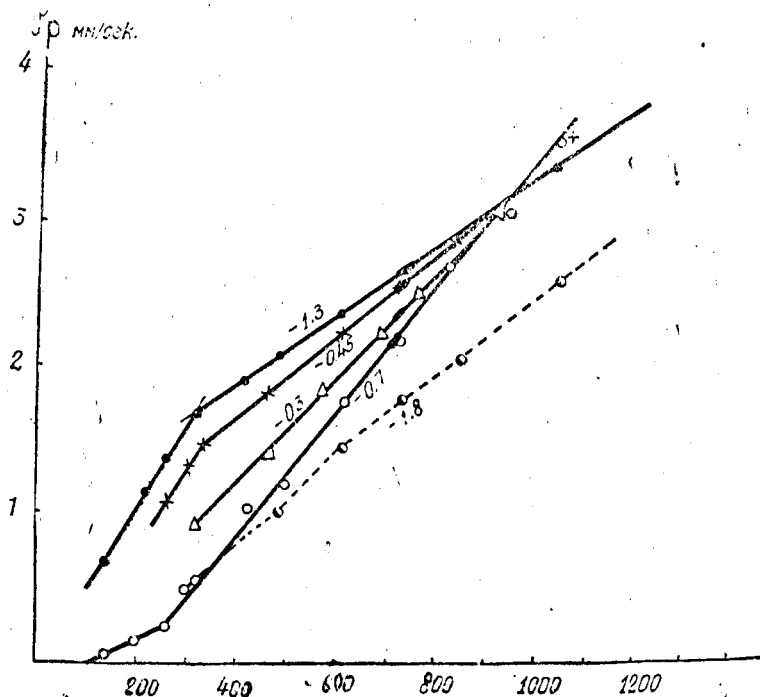


Рис. 7. Кривые зависимости скорости движения раствора от скорости течения ртути в капилляре при разных потенциалах.

потенциалах имеют вообще различный ход (рис. 7). Указанная выше независимость V_p от потенциала при определенной $V_T^{3/2}$ выражается пересечением кривых в одной точке, соответствующей этой V_T . Таким образом, кривые $V_p - V_T^{3/2}$, соответствующие различным потенциалам, образуют пучок, с точками пересечений при исчезающе малых и сравнительно больших V_T . Лишь при потенциалах, близких к -1.8 в (при которых выделяются многие катионы сопутствующих электролитов), кривые $V_p - V_T^{3/2}$ выпадают из пучка, что выражается на полярографической кривой снижением волны при этих потенциалах.^{**}

^{*} Подобные же искажения полярографической волны наблюдал и Маас [10] при работе с некоторыми капиллярами. Более сложный случай подобного явления, встретившийся в работе Орлемана и Кольтгофа [11], мы разберем в специальной статье.

^{**} Для практической полярографии это снижение затруднений не создает.

При увеличении концентрации сопутствующего электролита ход кривых $V_p - V_T^{3/2}$ при разных потенциалах до -1.3 в меняется сравнительно мало. Кривая $V_p - V_T^{3/2}$, полученная при -1.8 в, по мере увеличения концентрации KCl несколько приближается к пучку остальных кривых.

Кроме уже рассмотренных факторов, скорость движения раствора зависит еще и от размеров капилляра и притом неодинаково при разных потенциалах. Как сказано выше, чем больше отличаются друг от друга скорости движения раствора при разных потенциалах, тем сильнее на полярографической кривой выражена ложная волна.

Опыт показывает, что наибольшая разница скоростей движения раствора при разных потенциалах бывает либо у коротких капилляров с малым радиусом, либо у очень длинных (более 50 см). Поэтому на практике ложная волна чаще всего наблюдается при работе с короткими капиллярами. При этом скорость образования одной капли может вполне соответствовать величине, указанной в руководствах как оптимальная, например 3—4 сек. Более

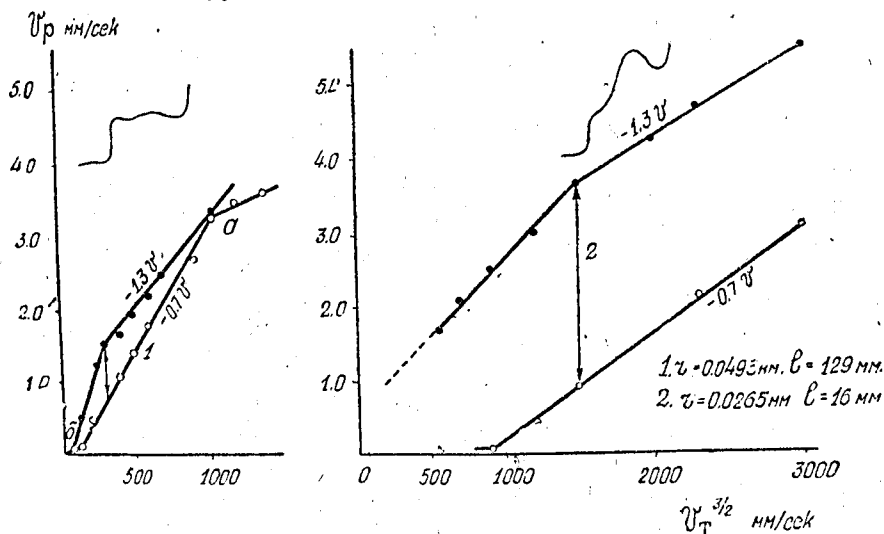


Рис. 8. Кривые зависимости скорости движения раствора от скорости течения ртути в капилляре.

Кривая 1 получена с длинным капилляром; максимальная разница движений раствора при разных потенциалах невелика, ложная волна выражена слабо. Кривая 2 получена с коротким капилляром, ложная волна очень велика.

того, именно при такой скорости капанья, при таких капиллярах ложная волна может быть особенно сильно выражена (рис. 8).

Капилляры, оттянутые на короткий конус, ведут себя как короткие капилляры; оттянутые на длинный конус — как длинные; работа с последними гораздо удобнее, так как ложная волна в этом случае выражена слабо даже при самом плохом режиме вытекания ртути.

Для выражения зависимости скорости движения раствора возле капли ртути от радиуса, длины капилляра и давления столба ртути, при потенциалах -0.7 в (области потенциалов максимума электрокапиллярной кривой) и -1.3 в (области максимальных скоростей V_p), нами найдены эмпирические уравнения:

$$\text{при } -0.7 \text{ в} \quad V_p = \frac{0.42 + 1.808 l - 0.002226 l^2}{r \cdot 10^6} \cdot \left(\frac{P \cdot r^2 \cdot 10^3}{8 \cdot l \cdot \eta} \right)^{3/2} + 24.6 r - 1.89$$

и

$$\text{при } -1.3 \text{ в} \quad V_p = \frac{8.58 + 1.140 l - 0.01763 l^2}{r \cdot 10^6} \cdot \left(\frac{P \cdot r^2 \cdot 10^3}{8 \cdot l \cdot \eta} \right)^{3/2} + 2.46 - 7.62 \frac{l}{r} \cdot 10^{-4} + 5.31 \frac{l^2}{r^2} \cdot 10^{-8},$$

где l — длина капилляра в мм, r — радиус капилляра в мм, P — давление столба ртути в мм, η — вязкость ртути.

Гидродинамические условия протекания струи ртути в капле и передачи движения поверхности ртути раствору столь сложны, что дать теоретический вывод этих уравнений пока еще не представляется возможным. В некоторых частных случаях, однако, физический смысл этих уравнений может быть иллюстрирован следующим образом:

1. Как упомянуто выше, скорость движения раствора при постоянных размерах капилляра увеличивается с увеличением V_T : $V_p = a \cdot V_T^{3/2} + b$ (рис. 4). Повидимому, это связано с потерей скорости струи при протекании ее через каплю.

2. При постоянных радиусе и длине капилляра скорость движения раствора зависит линейно от давления столба ртути в степени $3/2$: $V_p = a_1 P^{3/2} + b_1$. Это объясняется тем, что скорость вытекания ртути V_T пропорциональна давлению, а зависимость V_p от $V_T^{3/2}$ линейна (см. выше).

3. Скорость движения раствора V_p является убывающей функцией радиуса капилляра при постоянной V_T и l , а в некоторых случаях V_p просто обратно пропорционально r . Это объясняется тем, что уменьшение скорости струи в капле при первом приближении пропорционально поверхности струи ртути. Количество ртути, вытекающей в единицу времени, повидимому, не влияет заметно на передачу движения в месте встречи струй ртути и раствора.

4. Сложная зависимость V_p от длины капилляра при переменном давлении и при постоянных радиусе и скорости вытекания ртути в настоящее время не получила удовлетворительного объяснения. В табл. 1 приведены примеры полученных здесь экспериментальных зависимостей. Эффект особенно велик в случае коротких капилляров.

Наблюдаемое скольжение ртути в капилляре при протекании под давлением, повидимому, находится в связи с упомянутым явлением.

ТАБЛИЦА 1

 $V_T^{3/2} = 2000$ мм/сек., $r = 0.02$ мм.

l мм.	16	22	26	35
V_p при -0.7	0.85	1.64	3.10	3.76
V_p при -1.3	3.98	4.06	4.32	4.62
ΔV_p	3.13	2.42	1.22	0.86

 $V_T^{3/2} = 600$ мм/сек. $r = 0.05$ мм.

 $V_T^{3/2} = 350$ мм/сек. $r = 0.07$ мм.

l мм.	60	143	173	212	600	451	710
V_p при -0.7	1.72	2.05	2.10	2.17	1.40	1.8	1.6
V_p при -1.3	2.33	2.45	2.50	2.55	2.35	2.1	2.2
ΔV_p	0.61	0.40	0.40	0.38	0.95	0.3	0.6

Причина таких изменений V_p с потенциалом, зависимость скорости от размеров капилляра и влияние природы анионов будут нами освещены в дальнейшей работе.

ВЫВОДЫ

Экспериментально исследована скорость движения раствора возле капли ртути в зависимости от потенциала, скорости вытекания ртути из капилляра и размеров капилляра.

Установлено, что движение раствора возле капающего ртутного электрода в присутствии концентрированных посторонних электролитов, как правило, обусловлено движением ртути в капле, вызванном вытеканием ртути из капилляра. Это движение раствора создает значительный рост предельного

тока, достигающий до пятикратного значения величины, наблюдающейся в покоящемся растворе.

Найдено, что скорость этого движения раствора не одинакова при разных потенциалах, что приводит к образованию ложной волны на полярографической кривой. Величина этого эффекта сильно зависит от размеров капилляра и давления ртути и может быть снижена соответствующим подбором условий вытекания ртути.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] A. Frumkin и B. Brunс. *Acta phys. Chim.*, *1*, 232 (1934). — [2] H. Antweiler. *Z. Elektroch.*, *44*, 831, 888 (1938). — [3] Т. А. Крюкова и Б. Н. Кабанов. *ЖФХ*, *12*, 1454 (1939). — [4] Т. А. Крюкова. *Зав. лаб.*, 699 (1940). — [5] Т. А. Крюкова и Б. Н. Кабанов. *ЖФХ*, *15*, 473 (1941). — [6] D. Ilkovič. *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, *6*, 498 (1934). — [7] D. Mac Gillavry, E. K. Rideal. *Rec. trav. Chim.*, *56*, 1013 (1937). — [8] И. М. Кольтоф и Дж. Дж. Лингейн. *Усп. хим.*, *8*, 1652 (1939). — [9] N. E. Dorsey. *Phys. Rev.*, *28*, 833 (1926). — [10] J. Maas. *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, *10*, 42 (1938). — [11] E. P. Orlemann и I. M. Kolthoff. *J. Am. Soc.*, *64*, 833 (1942).

Поступило в Редакцию

2 февраля 1944 г.

THE MOVEMENT OF THE SOLUTION NEAR THE DROPPING MERCURY ELECTRODE

III. THE MOVEMENT IN CONCENTRATED SOLUTIONS OF FOREIGN ELECTROLYTES AND THE FORMATION OF FALSE WAVES ON THE POLAROGRAPHIC CURVE

T. A. Kriukova and B. N. Kabanov

Summary

The velocity of the movement of the solution near the mercury drop has been investigated experimentally depending upon the potential, the rate of effluence of mercury from the capillary and the dimensions of the capillary.

It has been found that the movement of the solution near the dropping mercury electrode in the presence of concentrated foreign electrolytes depends, as a rule, on the movement of the mercury within the drop, brought about by the effluence of the mercury from the capillary. This movement of the solution leads to a considerable increase of the limit current, the latter reaching a five fold value of the figure observed in a quiet solution.

It has been found that the velocity of this movement of the solution is not the same for different potentials, this leading to the formation of a false wave upon the polarographic curve.

The magnitude of this effect depends to a considerable degree on the dimensions of the capillary and on the pressure of mercury and can be lowered by a corresponding selection of conditions of the effluence of mercury.