

Т. А. КРЮКОВА

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЙ МАКСИМУМ ВТОРОГО РОДА И ПУТИ ЕГО ПРИМЕНЕНИЯ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Сообщение II¹

(Институт физической химии Академии Наук СССР)

ПОДАВЛЕНИЕ МАКСИМУМА ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ И ОБРАЗОВАНИЕ ЛОЖНЫХ ВОЛИ

В предыдущем сообщении были рассмотрены причины, вызывающие максимум второго рода, зависимость силы тока максимума от скорости вытекания ртути, заряда поверхности и электропроводности раствора. Был рассмотрен случай торможения движений поверхности электрическими зарядами внешней обкладки двойного электрического слоя.

Рассмотрим теперь другой случай. При потенциале нулевого заряда (например при $-0,56$ в для 1-н. KCl) поверхность ртути не несет никакого заряда. Как уже говорилось, движение, вызванное вытеканием ртути из капилляра, ничем не тормозится и наблюдается наибольшая сила тока.

На незаряженной поверхности ртути легко адсорбируются нейтральные молекулы органических веществ. Величина скачка потенциала, созданного адсорбированными молекулами, зависит от природы молекул, в первую очередь от их дипольного момента. Если такой скачок потенциала создан, то поверхностное натяжение ртути соответствует другому потенциалу, уменьшенному на величину скачка, созданного адсорбированными молекулами.

Ртуть, вытекающая из капилляра и растущую каплю, создает в ней завихрения и поверхность капли движется снизу вверх. Адсорбированные на ней нейтральные молекулы движутся в том же направлении, и наверху капли происходит накопление поверхностно-активного вещества. Соответственно этому поверхностное натяжение наверху делается меньшим, чем внизу капли. Как и в случае торможения зарядами поверхности, создается сила, направленная против движения поверхности, и оно тормозится.

Накопившиеся молекулы могут уйти с поверхности, диффундируя вглубь раствора растворимые вещества или диффундируя по поверхности капли (нерастворимые вещества). Поскольку диффузия — процесс сравнительно медленный, быстрого выравнивания концентраций не происходит. Поэтому торможение движений поверхностно-активными веществами очень сильно.

Максимальный ток начинает уменьшаться, как только начинается адсорбция и торможение движений. Адсорбция большинства нейтральных молекул наибольшая в максимуме электрокапиллярной кривой. Поэтому ток падает сильнее всего при потенциалах $-0,5$ — $-0,7$ в и при достаточной адсорбируемости и концентрации этих молекул падает до величины диффузионно-

¹ Сообщение I см. Заводская лаборатория, XIV, 5 (1948).

го; как только с ростом потенциала начинается десорбция, усиливаются движения поверхности и растет ток максимума, достигая той же величины, которую он имел в чистом растворе.

Поляризационная кривая $i - \varphi$ (сила тока — потенциал) имеет поэтому седлообразный прогиб

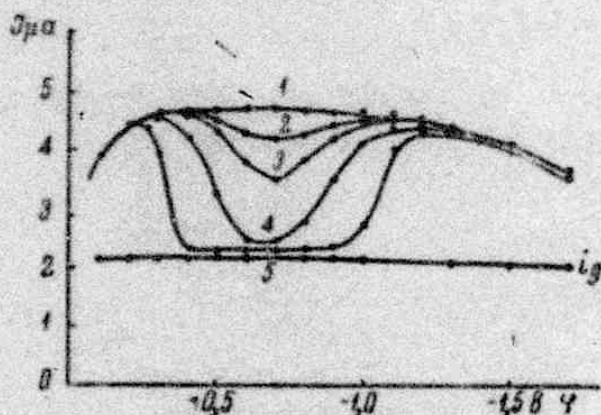


Рис. 1. Торможение движений поверхности капли ртути в-бутиловым спиртом:

1 — 3-н. KCl + $3 \cdot 10^{-4}$ -н. $HgCl_2$ без бутилового спирта; 2 — то же + $2.7 \cdot 10^{-3}$ мол. спирта; 3 — то же + $6 \cdot 10^{-3}$ мол.; 4 — то же + 0.01 мол.; 5 — то же + 0.03 мол.

(рис. 1). Он тем больше, чем больше поверхностно-активного вещества в растворе. Форма прогиба зависит от природы адсорбирующегося вещества (см. рис. 2). Из электрокапиллярных явлений известно, что увеличение концентрации поверхностно-активного вещества расширяет область «среза» электрокапиллярной кривой. Аналогично этому область «седла» поляризационных кривых тоже расширяется. Из рис. 3 видно, что область «среза» совпадает с областью «седла».

Величина торможения γ зависит от природы поверхностно-активного вещества и от его адсорбируемости. Если взять вещества одного гомологического ряда, например ряд нормальных спиртов, то явления, зависящие от их адсорбируемости (изменение поверхностного натяжения), усиливаются с увеличением длины цепи на одну CH_2 -группу приблизительно в три раза (так называемое правило Траубе). Торможение движений поверхности иначе зависит от количе-

ства адсорбированного вещества (в молях) на единицу поверхности. При изучении торможения нами найдено, что при увеличении длины цепи на CH_2 -группу [1] концентрация спирта, которая вызывает понижение тока максимума на $\frac{1}{3}$, уменьшается примерно в девять раз (а не в три раза, как обычно). Отсюда ясно, что торможение растет пропорционально квадрату адсорбируемости.

А. Фрумкин и В. Левич [2], разработавшие теорию этого явления, дали выражение, позволяющее вычислить величину γ по току и по адсорбции, не вводя никаких эмпирических констант:

$$\gamma = \frac{2RT\Gamma_0^2\delta_0}{D\tau C_0(2\mu + 3\mu')} =$$

$$= \frac{i}{i'} \cdot \frac{i^2 - i'^2}{i'^2 - i_A^2},$$

где Γ_0 — количество адсорбированного вещества на единицу поверхности, равновесное с данной концентрацией в растворе, δ_0 — толщина диффузионного слоя, D — коэффициент диффузии поверхностно-активного вещества, r — радиус капли, C_0 — концентрация поверхностно-активного вещества, T — температура, R — газовая постоянная, μ и μ' — вязкости раствора и ртути, i — величина тока максимума при $\varphi = 0$, т. е. при потенциале электрокапиллярного нуля, i' — ток при некотором торможении, т. е. ток несколько «подавленный» поверхностно-активным веществом, а i_A — диффузионный ток (в отсутствии тангенциальных движений поверхности).

Толщина диффузионного слоя δ_0 может быть определена из величины тока максимума

$$\delta_0 = \frac{4\pi r^2 D_{Hg} C_0 n F}{i},$$

где D_{Hg} — коэффициент диффузии, а C_0 — концентрация восстанавливаемого иона, например иона ртути в рассматриваемом нами примере, n — валентность, а F — чис-

до Фарадея. В случае торможения адсорбированными молекулами:

$$\gamma = \frac{2 R I I_0^2}{D \cdot C_0}$$

При рассмотрении этого выражения выясняется интересная зависи-

мости адсорбированными молекулами все медленнее и, наконец, при полном заполнении, достигает постоянной величины, причем концентрация (для случая достаточно растворимого вещества) продолжает расти. Наступает момент, когда

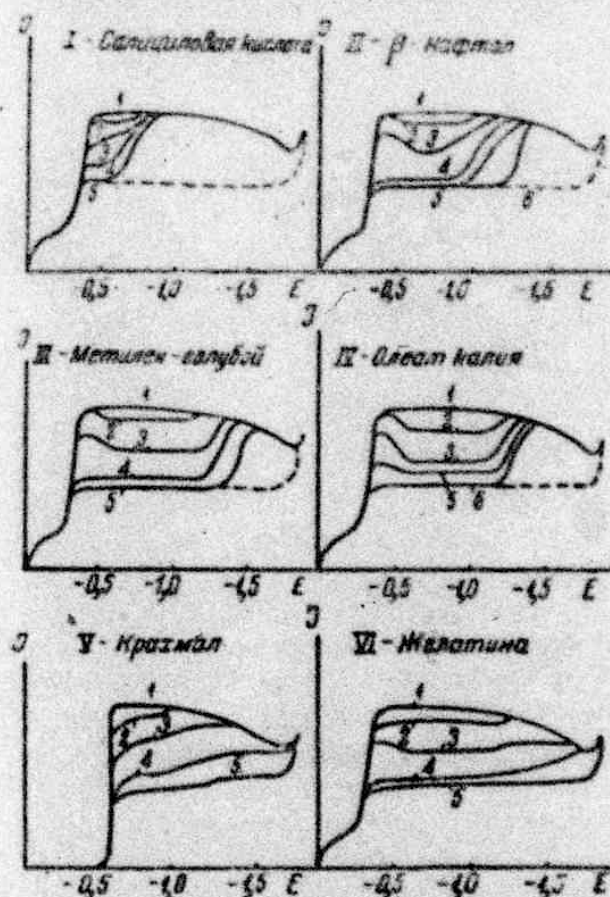


Рис. 2. Влияние поверхностно-активных веществ:

I — салициловая кислота: 1—1-н. KCl + 0,001 мол. CuSO_4 ; 2 — то же + $1 \cdot 10^{-6}$ мол. салициловой кислоты; 3— $6 \cdot 10^{-6}$; 4— $2 \cdot 10^{-5}$; 5— $4 \cdot 10^{-3}$.
 II—β-нафтол: 1—1-н. KCl + 0,001 мол. CuSO_4 ; 2 — то же + $1 \cdot 10^{-8}$ мол. β-нафтола; 3— $4 \cdot 10^{-7}$; 4— $2 \cdot 10^{-6}$; 5— $3 \cdot 10^{-5}$; 6— $5 \cdot 10^{-3}$.
 III—метилен-голубой: 1—1-н. KCl + 0,001 мол. CuSO_4 ; 2 — то же + $3 \cdot 10^{-7}$ мол. метилен-голубого; 3— $2 \cdot 10^{-6}$; 4— $2 \cdot 10^{-5}$; 5— $1 \cdot 10^{-4}$.
 IV—олеат калия: 1—1-н. KCl + 0,001 мол. CuSO_4 ; 2 — то же + $1 \cdot 10^{-6}$ мол. олеата калия; 3— $5 \cdot 10^{-5}$; 4— $1 \cdot 10^{-4}$; 5— $3 \cdot 10^{-4}$; 6— $3 \cdot 10^{-3}$.
 V—крахмал: 1—1-н. KCl + 0,001 мол. CuSO_4 ; 2 — то же + $4 \cdot 10^{-3}$ % крахмала; 3— $1 \cdot 10^{-2}$ %; 4— $4 \cdot 10^{-2}$ %; 5—0,1 %.
 VI—желатина: 1—1-н. KCl + 0,001 мол. CuSO_4 ; 2 — то же + $4 \cdot 10^{-4}$ % желатин; 3— $1 \cdot 10^{-3}$ %; 4— $5 \cdot 10^{-3}$ %; 5— $3 \cdot 10^{-2}$ %.

мость γ от концентрации поверхностно-активного вещества. Известно, что величина Γ_0 с увеличением концентрации сначала сильно растет, затем по мере заполнения по-

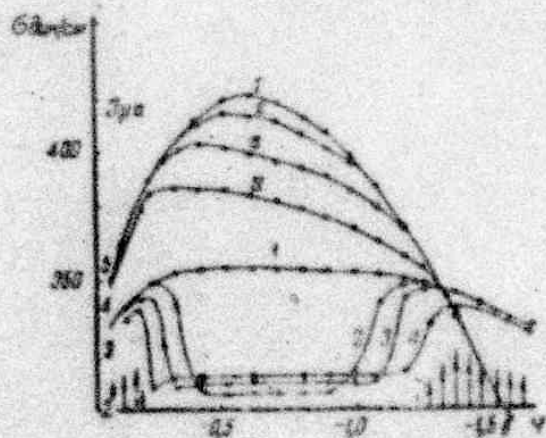


Рис. 3. Сравнение электрокапиллярных кривых с поляризационными, полученными в растворе 3-н. KCl

I и 1 — чистый 3-н. KCl (+ $3 \cdot 10^{-4}$ н. HgCl_2 для i — в кривой); II и 2 — то же + 0,03 мол. н-бутилового спирта; III и 3 — то же + 0,1 мол.; IV и 4 — то же + 0,3 мол. Стрелками изображено движение поверхности капли ртути в случае последней кривой

γ начинает уменьшаться. Раз уменьшилась γ , усилилось движение, и сила тока начинает возрастать. Получается несколько неожиданный вывод: желая подавить максимум, можно добавить слишком много поверхностно-активного вещества.

На рис. 4 приведены кривые торможения таким растворимым поверхностно-активным веществом — н-бутиловым спиртом. Величина Γ с увеличением концентрации н-бутилового спирта сначала падает, а затем увеличивается. В специальной статье [3] подробно рассмотрен случай торможения н-бутиловым спиртом и на этом примере показано, каким образом по измерениям торможения можно сделать выводы о характере самого процесса адсорбции.

В случае веществ сильно адсорбирующихся и мало растворимых такого наибольшего действия не наблюдается, так как величина $\frac{\Gamma_0}{C_0}$ всегда велика. Например торможение н-гексильовым спиртом уже не

проходит через наибольшее значение γ .

На основании рассмотренных представлений становится ясным и

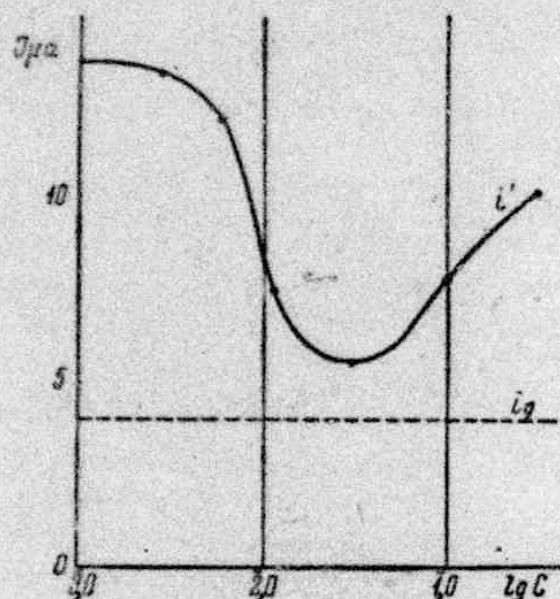


Рис. 4. Подавление максимума 2-го рода *n*-бутиловым спиртом. Раствор 3-н. $\text{KCl} + 3 \cdot 10^{-4}$ н. HgCl_2 . Длина капилляра 215 мм, радиус 0,063 мм, давление ртути 830 мм. Снято при $-0,7$ в; пунктиром обозначена величина диффузионного тока

При изучении процесса восстановления, протекающего в 2—3 стадии (ступенчато), эти ложные волны могут внести очень большую путаницу. Обычно некоторым подтверждением ступенчатого восстановления служит соотношение высот волн (целочисленность), соответ-

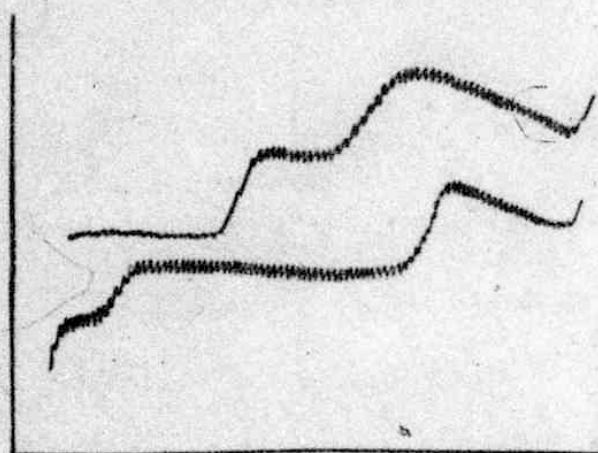


Рис. 5. Ложные волны кадмия и меди, полученные добавкой в раствор $1 \cdot 10^{-4}$ мол нейтрального красного (верхняя кривая) и $2 \cdot 10^{-5}$ мол метилен-голубого (нижняя кривая)

образование ложных волн. Ложными их называли потому, что они появляются не в результате какого-либо процесса восстановления или окисления, а лишь в результате прекращения торможения, т. е. возобновления движений поверхности.

При восстановлении многих катионов, потенциалы восстановления которых лежат в области, где обычно движения поверхности подавлены (области потенциала адсорбции), устанавливается диффузионный ток, выражаемый уравнением Ильковича; когда же наложенное напряжение увеличивается и потенциал катода достигает потенциала, при котором молекулы десорбируются, ток сильно возрастает, становится током максимума и на кривой получается вторая волна. Такие ложные волны при восстановлении меди, свинца, кадмия, полученные с добавками в раствор метилоранжа, метиленового голубого и амилового спирта, приведены на рис. 5 и 6.

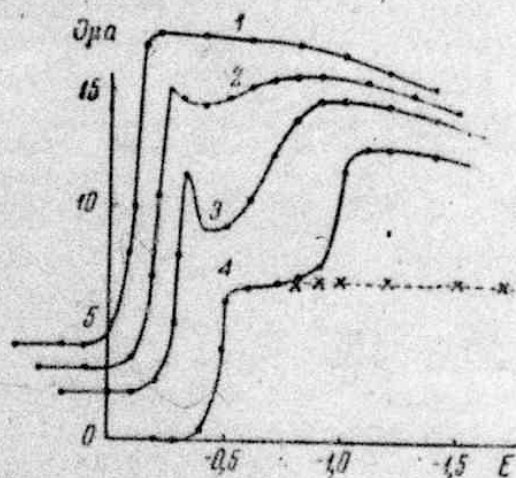


Рис. 6. Образование ложных волн свинца добавками *n*-амилового спирта:

1 — 3-н. $\text{KCl} + 9 \cdot 10^{-4}$ н. PbCl_2 , 2 — то же + $2 \cdot 10^{-3}$ мол *n*-амилового спирта; 3 — $5 \cdot 10^{-3}$ мол (создалось подобие максимума первого рода свинца); 4 — $1 \cdot 10^{-2}$ мол

вующая 1, 2, 3 электронам. На рис. 7 показано, что, применяя разное давление ртути, можно попасть на такой режим вытекания ртути, что вторая волна больше первой в 2 и в 3 раза.

Следует отметить, что в случае ложных волн вычисление n — числа

электронов, по котангенсу угла наклона прямой $\lg \frac{i}{i_a - i}$ в большинстве случаев указывает на их

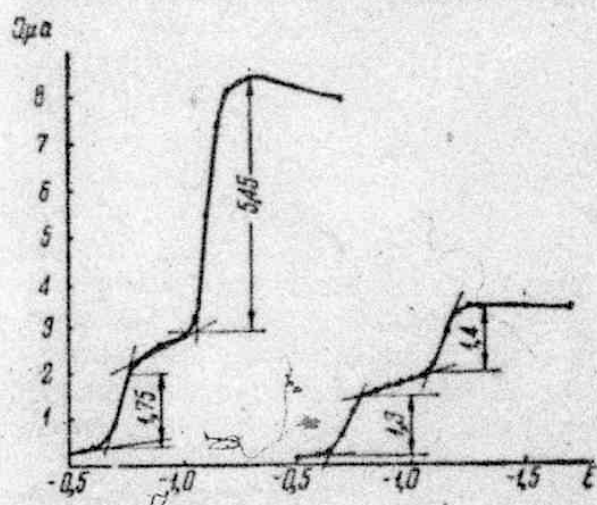


Рис. 7. Ложное ступенчатое восстановление кадмия в присутствии *n*-гексилового спирта

природу, не связанную с восстановлением, θ может иметь любое значение, уменьшающееся при увеличении концентрации поверхностно-активного вещества. При своем изменении оно проходит, правда, и через значения 0,059, 0,029 и 0,020, но это случается редко, так как наклон прямой $\lg \frac{i}{i_a - i} - E$ изменяется не только от концентрации поверхностно-активного вещества, но и от скорости вытекания ртути.

Обычно в полярографии ложные волны могут явиться следствием загрязнений, о существовании которых даже трудно было подозревать.

Вследствие того, что торможение пропорционально квадрату адсорбируемости, достаточно ничтожных количеств высокомолекулярных соединений, чтобы вызвать значительное торможение. Такие соединения может содержать, например, вода (см. следующее сообщение). Очень большие загрязнения вносят каучуковые соединения. На рис. 8 приведены случаи образования ложных волн вследствие обычных в практической полярографии загрязнений. На кривой 1 показана полярограмма 3-н. KCl + $1 \cdot 10^{-3}$ -н. CdSO_4 ; кривая 2 — тот же раствор, но приготовленный на воде, перегнанной в стеклянном приборе, но без предварительного кипячения с щелоч-

ным раствором перманганата. Кривая 3 — раствор приготовлен из перекристаллизованного, но не прокаленного KCl. Кривая 4 — раствор приготовлен на обыкновенной дистиллированной воде, вытекающей из куба по резиновой трубке.

Ложную волну, происшедшую от обычных загрязнений, получили Орлеманн и Кольтоф [4] при восстановлении таллия на фоне насыщенного хлористого калия при скорости капая $t = 3,5$ сек. Они сочли ее волной восстановления воды, наступающего по каким-то причинам в концентрированных растворах хлористого калия. Для объяснения этого явления они развили теорию, противоречащую обычным термодинамическим представлениям, рассматривать которую сейчас не имеет смысла.

В обычной полярографии происходят загрязнения веществами сильно поверхностно-активными, но мало растворимыми, попадающими,

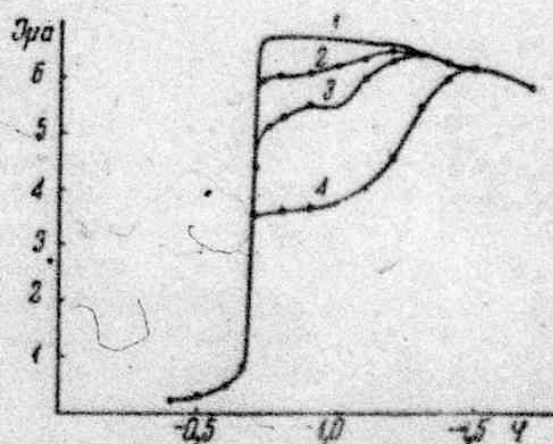


Рис. 8. Ложные волны, вызванные обычными в полярографии загрязнениями

например, из фильтровальной бумаги, каучука и т. п. Движение поверхности сносит адсорбированное вещество к верхней части капли, и там концентрация адсорбированного вещества значительно больше равновесной в том же растворе. Выравнивание концентрации путем объемной диффузии происходит в слабой степени, оно может идти путем диффузии по поверхности капли. Тогда каждая отрывающаяся капля, падая, уносит значительное количество вещества из объема рас-

твора (вблизи выходного отверстия капилляра). Раствор как бы очищается от загрязнений, и торможение уменьшается. Поэтому при быстром капании ртути ложные волны уменьшаются и даже совсем исчезают. Нами описаны многочисленные случаи исчезновения ложных волн, вызванных подобными загрязнениями [5]. На рис. 9 приведен

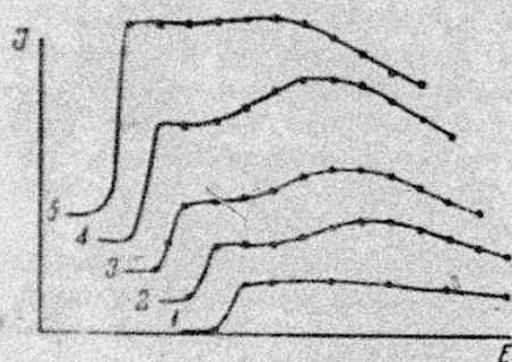


Рис. 9. Появление и исчезновение ложной волны; вызванной загрязнениями в непрокаленном КС1 при увеличении скорости течения ртути в капилляре:

1 — 38 мм/сек; 2 — 43 мм/сек; 3 — 68 мм/сек; 4 — 95 мм/сек и 5 — 152 мм/сек (снято при разной чувствительности гальванометра)

один из таких типичных случаев. Ложная волна по мере увеличения скорости движения поверхности сначала увеличивается, а затем уменьшается и совсем исчезает. Опыт показал, что ложная волна исчезает, когда время образования одной капли $t = 1,0$ сек. (см. рис. 10). Поэтому в обычной полярографии, когда опасно прибавлять желатину, следует избегать средних скоростей течения ртути в капилляре. В зависимости от конструкции полярографа следует работать или при очень малых скоростях ($t = 5 - 6$ сек., когда и движение поверхности очень мало) или, наоборот, при очень больших скоростях течения ($t = 1,0$ сек.).

Таким образом, для устранения ложных волн, мешающих полярографическим исследованиям, можно: 1) работать в чистых условиях, т. е. с реактивами, не содержащими следов поверхностно-активных веществ, и это вполне безукоризненный способ исследования; 2) работать в условиях сильного «загряз-

нения», когда добавляются вещества, адсорбирующиеся при всех потенциалах полярографической кривой (способ, применимый далеко не во всех случаях).

Для устранения полярографических максимумов предложено много поверхностно-активных веществ: метил-оранж, метил-виолет, фуксин и другие красители, желатина, агар-агар, тилоза и др. Первая группа рекомендовалась для подавления главным образом положительных и некоторых отрицательных максимумов первого рода, максимумов, вызванных неравномерной поляризацией и появляющихся в узкой области потенциалов. Для подавления токов максимума второго рода, имеющих место на всем протяжении полярографической кривой, эти вещества непригодны. Они адсорбируются в узкой области потенциалов и ведут к появлению ложных волн. Вещества второй группы адсорбируются при всех потенциалах полярографической кривой и при всех потенциалах тормозят движения и уменьшают ток

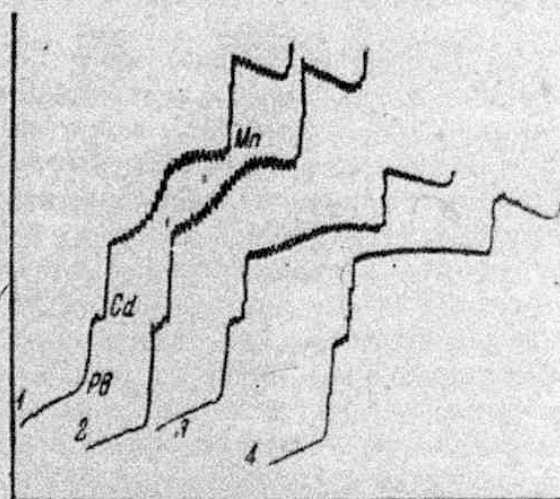


Рис. 10. Исчезновение ложной волны при увеличении скорости вытекания ртути из капилляра:

1 — 2,3 сек.; 2 — 1,8 сек.; 3 — 1,5 сек. и 4 — 1,0 сек. (снято при разной чувствительности гальванометра)

максимума. Однако далеко не всегда образование на поверхности ртути адсорбированной пленки, например желатины, безразлично для ряда. На рис. 11 приведены кривые полярограмм меди, свинца, кадмия, никеля и марганца и поляро-

грамма того же раствора, но без никеля. Вместо волны никеля появилась типичная ложная волна вследствие обычных в полярографии загрязнений. Для решения вопроса о природе наблюдаемых на полярограмме волн добавлено 0,01% столярного клея. Исчезли не только ложная волна, но

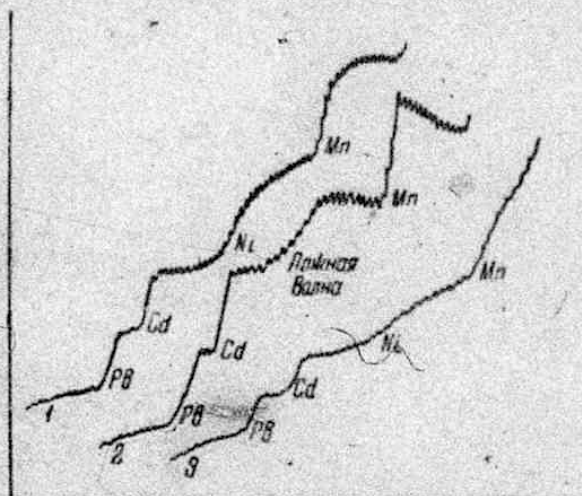


Рис. 11. Полярограммы Pb, Cd, Ni и Mn на фоне 1-н. KCl (кривая 1). Кривая 2 — тот же раствор, но без Ni, вместо него ложная волна; кривая 3 — к раствору добавлено 0,01% столярного клея

и настоящие волны никеля и марганца. По данным М. А. Лошкарёва, при обычном потенциале восстановления почти полностью прекращается выделение меди, олова и других катионов на капельном ртутном катоде в присутствии смеси тимола, дифениламина и *p*-нафтола. Восстановление наступало только при потенциале десорбции этих веществ, когда исчезала адсорбированная пленка.

Как видно из рассмотренных явлений, воздействие поверхностно-активных веществ на процессы, происходящие на капельном ртутном электроде, очень велико, поэтому нарушение нормальной работы электрода может быть использовано для обнаружения этих веществ,

а также для изучения их свойств и в первую очередь их адсорбируемости.

В следующих сообщениях на отдельных примерах мы постараемся показать как, используя максимум второго рода, можно разработать методы определения очень малых количеств поверхностно-активных веществ в воде и растворах, подсобный метод контроля работы периферических колонок при получении очень чистых органических соединений. Торможение максимума второго рода позволяет также следить за протеканием некоторых реакций органических веществ, наблюдать их в начальной стадии, еще не обнаруживаемой другими методами, позволяет судить о скорости поглощения веществ из воздуха и многое другое.

Выводы

Поверхностно-активные вещества, адсорбирующиеся на границе ртуть — раствор, тормозят движения поверхности капли ртути, вытекающей из капилляра, в той области потенциалов, в которой они адсорбируются. В остальных областях потенциалов движение происходит беспрепятственно. В соответствии с этим, меняется сила тока максимума и на полярографической кривой образуются ложные волны, аналогичные волнам восстановления многих катионов, имитирующие ступенчатое восстановление, и т. п.

В условиях практической полярографии образование ложных волн происходит вследствие попадания в раствор поверхностно-активных веществ из обыкновенной дистиллированной воды, непрокаленных солей, каучуковых пробок, бумажных фильтров и т. п.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Фрумкин. Юбилейный сборник XXX-летия Октября, изд. Акад. Наук СССР, ч. I, стр. 512 (1947).
2. А. Фрумкин и В. Левич. Журнал физической химии, XXI, 1183 (1947).
3. Т. А. Крюкова. Журнал физической химии, XXII (1948).

4. Ф. Орлемани и И. Кольтгоф. Журнал американской химии, 64, 833 (1942).
5. Т. А. Крюкова и Б. Н. Кабанов. Журнал общей химии, XV, 294 (1945).