

ВЛИЯНИЕ АДсорбции ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ДВИЖЕНИЕ КАПЛИ ПРИ ВЫТЕКАНИИ РТУТИ ИЗ КАПЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА

Т. А. Крюкова

В литературе неоднократно освещался вопрос о полярографических максимумах и действии на эти максимумы поверхностно-активных веществ. Однако до сих пор не рассматривалась возможность искажения полярографической кривой под влиянием поверхностно-активных веществ в тех случаях, когда наличие обычных максимумов считалось невозможным.

Кривые сила тока — напряжение в некоторых условиях при восстановлении ионов в концентрированных растворах посторонних электролитов вместо ровных ступеней приобретают своеобразную форму и на них наблюдаются максимумы, иногда очень похожие на полярографические волны. Такие кривые получены разными авторами [1, 2, 3, 4].

Эти явления или вовсе не объяснялись, или, если и давалось объяснение, то неправильное. Так, Орлеман и Кольтгоф [2] наблюдали неожиданное увеличение силы тока на полярографической кривой и сочли его волной, соответствующей восстановительному процессу. Так как при данных условиях никакой известный восстановительный процесс происходить не мог, то они предположили, что происходит восстановление молекул воды с образованием амальгамы водорода. Однако, как следует, в частности, из работ А. Фрумкина и его сотрудников [5], не только не происходит растворения водорода в ртути, но даже и заметной его адсорбции. Как мы увидим ниже, описанный Орлеманом и Кольтгофом эффект ничего общего не имеет с процессом какого бы то ни было восстановления.

Маас [4] считает, что искажение формы кривой сила тока — напряжение происходит от неправильной работы капилляра. Однако Маас не выясняет механизма этого явления.

Искажения формы и ложные волны, отраженные на полярографических кривых, подробно описаны нами [3]. Мы показали, что эти искажения особенно велики при определенных скоростях вытекания ртути из капилляра и что сила тока в этих случаях значительно превышает диффузионный ток, полученный в присутствии желатинизатора, подавляющего максимумы при всех потенциалах полярографической кривой. Наши ориентировочные опыты показали, что лишь немногие поверхностно-активные вещества полностью устраняют эти искажения кривой и, наоборот, многие приводят к еще большим искажениям.

Все это побудило нас заняться систематическим изучением действия поверхностно-активных веществ на форму кривых сила тока — напряжение.

В настоящее время можно считать доказанным, что появление на кривой $i - E$ тока, превышающего диффузионный в неподвижном растворе, связано с тангенциальными движениями ртути. Установлены две причины появления этих движений: неравномерная поляризация капли (максимум первого рода) и процесс вытекания ртути из капилляра (максимум второго рода). Все это подробно будет обсуждено в следующей нашей работе.

Сочетание действия обеих причин дает весьма сложные формы движений и сложную поляризационную кривую. До сих пор действие поверхностно-активных веществ изучалось в основном на таких сложных максимумах и поэтому не могло привести к простым и четким результатам.

Максимум второго рода, не осложненный максимумом первого рода, легко получить в достаточно концентрированных растворах посторонних электролитов; кроме того, в таких растворах движение, вызывающее этот максимум, наблюдается в пределах почти двух вольт. Поэтому мы изучали действие поверхностно-активных веществ на максимум второго рода. Мы произвели ряд полярографических исследований как при практически полном отсутствии поверхностно-активных соединений, так и в присутствии последних, а также в присутствии веществ, из которых они могут попасть в раствор в условиях практической полярографии.

Методика эксперимента

Опыты велись в описанной ранее [3] закрытой ячейке с каплющим ртутным катодом. Капилляры применялись длиной 230 мм, радиусом 0,053 и 0,065 мм. В приборе и электролизере для получения водорода не было никаких каучуковых соединений. Особое внимание было обращено на освобождение применявшихся реактивов от следов органических примесей.

Дважды перекристаллизованный хлористый калий прокаливался при температуре красного каления в течение часа на воздухе. Другие соли, которые нельзя прокалить, очищались многократной перекристаллизацией; ни при одной из этих операций не применялось фильтрование через бумажный фильтр. Березовый уголь промывался соляной кислотой и дистиллированной водой и прокаливался в струе водорода при 500°. Уголь добавлялся лишь в тех случаях, когда производились визуальные наблюдения качественного порядка. Для получения кривых в чистых условиях уголь вовсе не добавлялся.

Полученный электролизом на никелевом электроде водород проходил через трубки с хлористым кальцием, печь с палладиевым катализатором, щелочной раствор окиси свинца и снова через хлористый кальций. Дистиллированная вода для приготовления раствора, после длительного кипячения с перманганатом (для окисления органических примесей), вторично перегонялась в стеклянном приборе без каучуковых соединений. Ртуть, очищенная 5%-ным раствором азотной кислоты и 5%-ным раствором азотнокислой закиси ртути, промывалась несколько раз дистиллированной водой. Перед опытом через раствор пропускали водород в течение 4 час.

Потенциал капли измерялся с помощью 1 N каломельного электрода, сифон которого, наполненный тем же раствором, что и в ячейке, подвешивался к капле на расстоянии 0,1—0,01 мм.

Для опытов использовались лишь такие растворы, в которых концентрация восстанавливаемого иона была мала (не выше 0,001 M), а постороннего электролита велика (1,0 N и выше).

Результаты опытов

Поляризационная кривая 0,0003 N раствора $HgCl_2$, насыщенного KCl, полученная в наиболее чистых условиях, приведена на рис. 1 (кривая 1). Из чертежа видно, что ток возрастает до $-0,5$ V, затем постепенно снижается. Таким образом, в чистых условиях кривая $i - \varphi$ получается простой формы. Подобный же вид имеет кривая 0,001 N раствора хлористого свинца на фоне насыщенного хлористого калия, приведенная на том же чертеже (кривая 2).

Добавка поверхностно-активных веществ * приводит к искажению формы кр. вой, в результате чего на кривой появляются новые волны, которые мы будем называть ложными. На рис. 2 и 3 приведены такие кривые, полученные в растворах, содержащих в разных концентрациях поверхностно-активные вещества: амиловый спирт, фенол, метилен-блау, олеат калия, крахмал, желатина, агар-агар и сапони мыльного орня

* Препараты фирмы Кальбаум применялись без какой-либо специальной очистки или перекристаллизации.

(*Sarponaria officinalis*). Последние в полярографии применяются для подавления максимумов.

Обсуждение результатов

В концентрированных растворах не восстанавливающегося электролита саморазмешивание раствора происходит вследствие движения поверхности ртутной капли при вытекании ее из капилляра [3, 8]. При

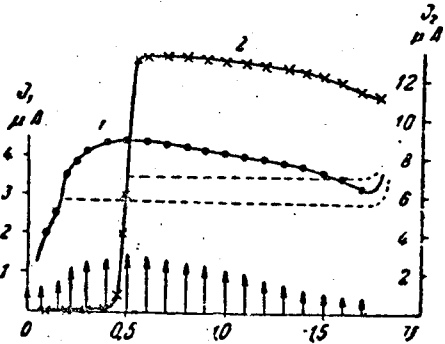
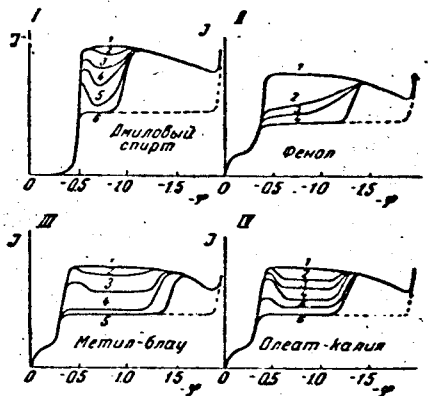


Рис. 1. Полярографические кривые 0,0003 N HgCl_2 + нас. KCl (1) и 0,001 N PbCl_2 (2). Стрелками изображена скорость движения поверхности ртути

таким движении ртути заряды двойного электрического слоя сдвигаются к верхней части капли. А. Фрумкин и В. Левич [9] вывели формулу зависимости скорости движения поверхности ртутной капли от величины заряда поверхности ϵ , электропроводности χ и вязкости раствора μ и ртути μ' .

Рис. 2.

I. Влияние амилowego спирта: 1 — чистый раствор 0,001 N PbCl_2 + нас. KCl; 2 — тот же раствор с амилowym спиртом в концентрации $1 \cdot 10^{-3}$ M; 3 — то же, $2 \cdot 10^{-3}$ M; 4 — то же, $3 \cdot 10^{-3}$ M; 5 — то же $5 \cdot 10^{-3}$ M; 6 — то же $1 \cdot 10^{-2}$ M. II. Влияние фенола: 1 — чистый раствор 0,001 M CuSO_4 + 1,0 N KCl; 2 — тот же раствор с фенолом в концентрации $3 \cdot 10^{-3}$ M; 3 — то же, $1 \cdot 10^{-2}$ M; 4 — то же, $5 \cdot 10^{-2}$ M. III. Влияние метилена-блау: 1 — чистый раствор 0,001 M CuSO_4 + 1,0 N KCl; 2 — тот же раствор с метилена-блау в концентрации $3 \cdot 10^{-3}$ M; 3 — то же, $2 \cdot 10^{-2}$ M; 4 — то же, $2 \cdot 10^{-1}$ M; 5 — то же, $1 \cdot 10^{-1}$ M. IV. Влияние олеата калия: 1 — чистый раствор 0,001 M CuSO_4 + 1,0 N KCl; 2 — тот же раствор с олеатом калия в концентрации $1 \cdot 10^{-3}$ M; 3 — то же, $5 \cdot 10^{-2}$ M; 4 — то же, $1 \cdot 10^{-1}$ M.



Наблюдаемое в нашем случае изменение скорости движений раствора лучше всего может быть охарактеризовано соотношением скоростей

$$\frac{v_1}{v_0} = \frac{2\mu + 3\mu'}{2\mu + 3\mu' + \frac{\epsilon^2}{\chi}}$$

где v — скорость движения поверхности капли при какой-то величине заряда ϵ и v_0 — скорость движения при тех же условиях вытекания, но при $\epsilon = 0$, т. е. при потенциале максимума электрокапиллярной кривой.

Согласно этой формуле, если электропроводность мала, то электрическое поле, создающееся в результате конвективного тока, т. е. сноса зарядов к верхней части капли, приводит к торможению движения; степень этого торможения зависит от заряда поверхности.

В концентрированных растворах посторонних электролитов, т. е. при большой электропроводности раствора, конвективный ток понов вдоль поверхности в значительной степени компенсируется токами через близлежащие слои раствора, и заметного накопления понов вверх капли не происходит. Поэтому в концентрированных растворах посторонних электролитов движение поверхности лишь слабо подавляется зарядом

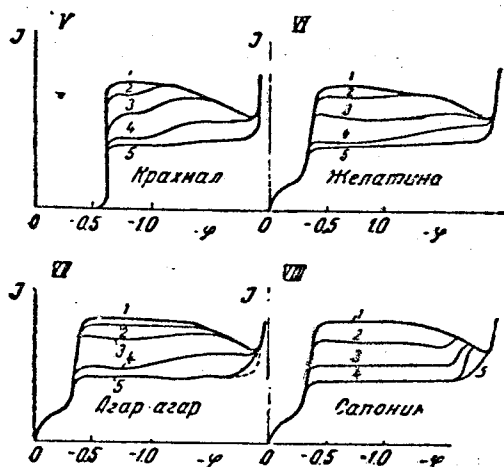


Рис. 3.

V. Влияние крахмала: 1 — чистый раствор $1,001\text{M CdCl}_2 + 1,0\text{N KCl}$; 2 — тот же раствор с крахмалом в концентрации $4 \cdot 10^{-2}\%$; 3 — то же, $1 \cdot 10^{-2}\%$; 4 — то же, $4 \cdot 10^{-3}\%$; 5 — то же, $0,1\%$. VI. Влияние желатини: 1 — чистый раствор $0,001\text{M CuSO}_4 + 1,0\text{N KCl}$; 2 — тот же раствор с желатиной в концентрации $4 \cdot 10^{-2}\%$; 3 — то же, $1 \cdot 10^{-2}\%$; 4 — то же, $5 \cdot 10^{-3}\%$; 5 — то же, $3 \cdot 10^{-3}\%$. VII. Влияние агар-агара: 1 — чистый раствор $0,001\text{M CuSO}_4 + 1,0\text{N KCl}$; 2 — тот же раствор с агар-агаром в концентрации $1 \cdot 10^{-2}\%$; 3 — то же, $3 \cdot 10^{-3}\%$; 4 — то же, $1 \cdot 10^{-3}\%$; 5 — то же, $3 \cdot 10^{-4}\%$. VIII. Влияние сапонина: 1 — чистый раствор $0,001\text{M CuSO}_4 + 1,0\text{N KCl}$; 2 — тот же раствор с сапонином в концентрации $4 \cdot 10^{-2}\%$; 3 — то же, $1 \cdot 10^{-2}\%$; 4 — то же, $6 \cdot 10^{-3}\%$; 5 — то же, $7 \cdot 10^{-3}\%$.

поверхности. Наибольшее движение наблюдается при потенциалах максимума электрокапиллярной кривой и медленно убывает по мере роста потенциала в обе стороны от электрокапиллярного пика. Соответственно этому предельный ток увеличивается при увеличении потенциала до потенциала максимума электрокапиллярной кривой, а затем медленно убывает (рис. 1, кривая I).

Из опыта известно, что некоторые поверхностно-активные вещества устраняют полярографические максимумы. Поскольку всякий максимум обусловлен движением поверхности ртути, то очевидно, что действие поверхностно-активных веществ заключается в замедлении этого движения.

При вытекании ртути из капилляра поверхность ртутной капли движется снизу вверх. Адсорбирующееся на поверхности вещество увлекается в том же направлении. Если адсорбционный процесс происходит недостаточно быстро, то на поверхности верхней части капли концентрация поверхностно-активного вещества оказывается большей, чем на поверхности нижней. Соответственно этому поверхностное натяжение в верхней части капли оказывается меньшим, чем в нижней. Создается сила, направленная вниз, против направления движения.

Этот эффект, так же как и перенос зарядов движением к верхней части капли, замедляет движение поверхности ртути. При соответствующих условиях замедление движения может быть настолько сильным, что движение практически становится незаметным.

Поверхностно-активное соединение может замедлять движение поверхности только в том случае, если оно на ней адсорбируется. Как известно из теории электрокапиллярных явлений, адсорбция сильно зависит от потенциала. Такой же зависимости от потенциала надо было ожидать и для подавления движения ртути. Действительно, при сопоставлении полученных нами поляризационных кривых с электрокапиллярными видно, что движение подавляется в той же области потенциалов, в которой

происходит адсорбция (рис. 4). При достаточно больших зарядах поверхности, при которых адсорбция полностью отсутствует, движение осуществляется беспрепятственно. Наши опыты показали, что обе области потенциалов расширяются по мере увеличения концентрации поверхностно-активного соединения.

Количественная зависимость адсорбции от потенциала дана в работах Фрумкина [10]. Из приведенных в этих работах данных видно, что понижение поверхностного натяжения $\Delta\sigma$ становится меньше 0,5 дин, если концентрация амилового спирта снижается до $3 \cdot 10^{-3}$ M. Таким образом, при указанной концентрации поверхностно-активное соединение вызывает понижение поверхностного натяжения на величину, лишь немного превосходящую ошибку опыта. При той же концентрации амилового спирта движение поверхности ртути останавливается почти полностью.

Эффект торможения движения может быть обнаружен по уменьшению предельного тока даже при концентрациях амилового спирта 10^{-5} M и β -нафтола 10^{-8} M, т. е. адсорбцию поверхностно-активных веществ на границе ртуть/раствор можно по поляризационной кривой обнаружить в концентрациях, в сотни раз меньших, чем по понижению поверхностного натяжения. Столь большая чувствительность отчасти объясняется тем, что при движении поверхности ртутной капли поверхностно-активное вещество накапливается в определенном месте и адсорбированное количество на единицу поверхности достигает величины, во много раз превосходящей равновесную в том же растворе.

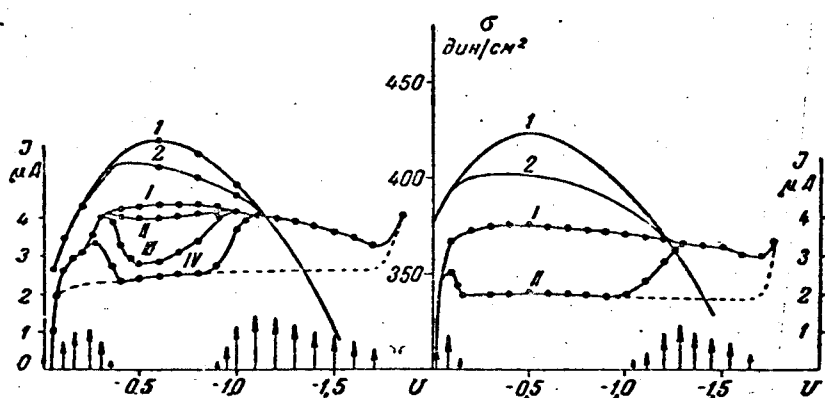


Рис. 4. Сравнение поляризационных кривых с электрокапиллярными:

I — раствор 0,0003N HgCl₂ + нас. KCl без амилового спирта; II — тот же раствор с амиловым спиртом в концентрации $1 \cdot 10^{-2}$ M; III — то же, $1 \cdot 10^{-3}$ M; IV — то же, $1 \cdot 10^{-4}$ M; I — электрокапиллярная кривая 1N NaCl; 2 — тот же раствор с амиловым спиртом $1 \cdot 10^{-2}$ M. В правой части рисунка изображено то же самое для норм. бутилового спирта. Кривые I и I — чистый раствор 1N Na₂SO₄. Кривые 2 и II — тот же раствор с бутиловым спиртом 0,1M. Стрелками изображена скорость движения поверхности ртути для случая кривых с наибольшей концентрацией спиртов.

Описанные выше искажения формы в виде седлообразных прогибов на кривой $i - \varphi$ получаются в том случае, если катионы восстанавливаются при потенциале достаточно положительном, чтобы область потенциалов предельного тока была шире области потенциалов адсорбции, и если концентрация поверхностно-активного вещества мала. Если восстановление катионов (например, Pb, Cd) начинается при потенциалах, близких к потенциалу максимума электрокапиллярной кривой, и если концентрация поверхностно-активных веществ достаточно велика, то вновь возникающие при десорбции движения вызывают появление второй полярографической волны — типичной ложной волны (рис. 2).

В практической полярографии имеется много источников появления в растворе малых количеств сильно поверхностно-активных веществ. На

поверхности кристаллов продажных химически-чистых солей, а также солей, находившихся в соприкосновении с лабораторным воздухом, имеются поверхностно-активные вещества, во многих случаях не удаляемые даже многократной перекристаллизацией, что впервые было обнаружено Проскуриным и Фрумкинским [5] и Борисовой и Проскуриным [11] по понижению емкости двойного слоя на поверхности ртути.

Если для приготовления раствора применить хлористый калий — дважды перекристаллизованный, но не прокаленный, то появляется характерное искажение формы кривой (рис. 5, кривая 3, 0,001 N PbCl_2 на фоне насыщенного KCl). При употреблении воды, дважды дистиллированной в приборе без каучуковых соединений, но без предварительного кипячения с перманганатом, поляризационная кривая того же раствора имеет заметное искажение формы (рис. 5, кривая 2), обнаруживающее наличие поверхностно-активных веществ. Значительно больший эффект дает обыкновенная дистиллированная вода.

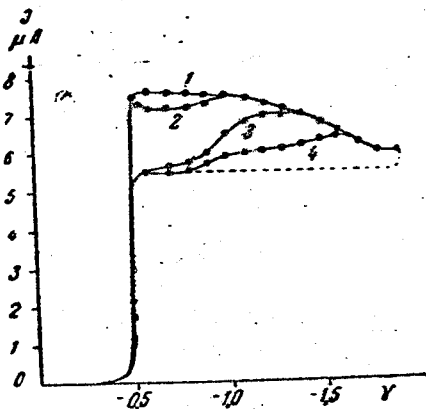


Рис. 5. Образование ложных волн на полярографических кривых:

1 — чистый раствор 0,001N PbCl_2 + нас. KCl ; 2 — такой же раствор, но для приготовления его применялась дважды перегнанная вода без предварительного кипячения с перманганатом; 3 — такой же раствор, но для приготовления его взята дважды перекристаллизованная, но не прокаленная KCl ; 4 — чистый раствор, профильтрованный через бумажный фильтр.

В результате погружения на одну секунду чистой каучуковой пробки в совершенно чистый раствор обнаруживается заметное искажение формы кривой $i - \varphi$. Если пробка остается в соприкосновении с раствором в течение нескольких часов, получается очень сильное искажение полярографической кривой. Такой же эффект получается, если в растворе долгое время (5—6 часов) находится порошок угля, промытый, но не прокаленный в струе водорода, как это видно из нашей ранее опубликованной работы [3]. В этой работе мы применяли для обнаружения движений такой промытый в кислотах и щелочах, но не прокаленный уголь.

Особенно сильное искажение полярографической кривой вызывает предварительное фильтрование исследуемого раствора через бумажный фильтр (рис. 5, кривая 4).

На основании обнаруженной нами зависимости формы полярографической кривой от адсорбции поверхностно-активных веществ становятся понятными явления, описанные Орлеманом и Кольтгофом [1]. Несмотря на применение тщательно очищенных перекристаллизацией солей, на что специально указывают цитируемые авторы, в их системе несомненно присутствовало вполне достаточное для торможения движений количество поверхностно-активных веществ, попавших туда, например из непрокаленного KCl и из резиновой пробки, которой была закрыта электролитическая ячейка. Это подтверждается также и тем, что Орлеман и Кольтгоф не обнаружили движения электролита, тогда как в чистых условиях такое движение электролита должно было происходить беспрепятственно.

Как сказано выше, Маас [4] нашел, что при некоторых формах капилляров получают искаженные полярографические кривые. При сопоставлении его данных с нашей предыдущей работой видно, что эти иска-

жения получались при употреблении капилляров, из которых ртуть вытекает со скоростью, вызывающей значительное тангенциальное движение поверхности капли. Диффузионный ток кадмия, с которым Маас имел дело, начинается при потенциалах вблизи максимума электрокапиллярной кривой. Движение, которое при этом должно было быть, подавлялось загрязнениями, очевидно, присутствовавшими в растворе.

Согласно развитой нами точке зрения, для появления эффекта торможения движения поверхности ртути при малых концентрациях поверхностно-активных веществ необходимо достаточное время для диффузии вещества из глубины раствора и накопления адсорбированного вещества вверху капли. Поэтому надо ожидать, что увеличение частоты падения капель должно снижать эффект действия поверхностно-активных веществ на движение поверхности ртути. При быстром капании вместе с отрывающейся каплей уносится поверхностно-активное вещество и происходит как бы некоторая очистка раствора. При возрастании линейных скоростей движения ртути до очень больших величин вызванное снижением поверхностного натяжения торможение должно относительно ослабляться, так как при быстром движении облегчается выравнивание концентрации путем конвективной диффузии. Действительно, опыт показывает, что если при данном капилляре увеличить скорость течения и падения капель ртути, искажения формы полярографических кривых, вызванные торможением движения, уменьшаются, а при малых концентрациях поверхностно-активных веществ могут полностью устраниться. К этому вопросу мы еще вернемся в одной из следующих наших работ.

В заключение приношу глубокую благодарность акад. А. Н. Фрумкину и Б. Н. Кабанову за внимание к настоящей работе и ценные советы.

Выводы

Исследовано влияние адсорбции поверхностно-активных веществ на движение поверхности капли при вытекании ртути из капилляра. Найдено, что адсорбирующиеся на границе раздела ртуть/раствор вещества тормозят движение поверхности ртути в той области потенциалов, в которой они адсорбируются. В остальных областях потенциалов движение происходит беспрепятственно. Такое изменение скорости движения с потенциалом приводит к искажению формы полярографических кривых сила тока—напряжение, на которых могут появляться ложные волны.

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

Академия Наук СССР
Институт физической химии

Поступила
23. IV. 1946

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. А. Крюкова, Зав. лаб. IX, 691, 699, 1940.
2. F. Orlemann, I. M. Kolthoff, J. Am. Chem. Soc. 64, No. 4, 833, 1942.
3. Т. А. Крюкова и Б. Н. Кабанов, Журн. общ. хим. XV, 294, 1945.
4. Maas, Collection de trav. Chim. Tschecosl. X, No. 1, 42, 1938.
5. Proskurnin u. A. Frumkin, Trans. Farad. Soc. 31, 110, 1935.
6. A. Frumkin u. B. Bruns, Acta physicochim. URSS. 1, No. 2, 232, 1934.
7. H. Antweiler, Zeitschr. f. Elektr., 44, 665, 831, 888, 1938.
8. Т. А. Крюкова и Б. Н. Кабанов, Журн. физ. хим. XIII, 1459, 1939; XIV, 473, 1941.
9. А. Фрумкин и В. Левич, Acta physicochim. URSS (в печати).
10. А. Фрумкин, Тр. Хим. ин-та им. Карпова, вып. 5, 3, 1926; Zeitschr. Physik, 35, 792, 1928.
11. Т. Borisova u. M. Proskurnin, Acta physicochim. URSS, 4, 819, 1936.