

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЕ МАКСИМУМЫ, ВОЗНИКАЮЩИЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВНЕШНЕГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ

Т. И. Попова и Т. А. Крюкова

На кривых «сила тока — напряжение», получаемых с капельным ртутным электродом, часто наблюдаются аномальные возрастания силы тока, вызванные размешивающими жидкость тангенциальными движениями поверхности, которые получили название полярнографических максимумов.

А. Н. Фрумкин и В. Г. Левичем [1] была дана теория полярнографических максимумов, вызванных неравномерностью поляризации (максимумы 1-го рода). Ими было показано, что величина максимумов зависит от скорости движения поверхности капельного электрода, которая, в свою очередь, зависит, с одной стороны, от величины падения потенциала вдоль поверхности капли, определяемого неравномерностью поляризации, и, с другой стороны, от подвижности поверхности, определяемой величиной заряда и электропроводностью. А. Н. Фрумкин и В. Г. Левичем было найдено уравнение для скорости движения поверхности ртутно-капельного электрода, которое, вследствие сложности геометрических условий, в случае капельного электрода имеет, однако, только полуколичественное значение. Тем не менее на основе этого уравнения им удалось объяснить возникновение положительных и отрицательных полярнографических максимумов.

На основании расчета зависимости подвижности поверхности от заряда А. Н. Фрумкин и В. Г. Левич показали, что скорость движения поверхности проходит при определенных значениях положительного и отрицательного заряда через максимум, что должно привести к появлению двух полярнографических максимумов на кривой «сила тока — потенциал», справа и слева от электрокапиллярного нуля, при разряде ионов, восстанавливающихся при потенциалах положительной ветви электрокапиллярной кривой.

Однако этот основной вывод теории не был подтвержден на опыте. Обзор многочисленной литературы по полярнографическим максимумам 1-го рода показывает, что никто из исследователей не получал второго максимума при потенциалах отрицательной ветви электрокапиллярной кривой в случае электрохимических процессов, которые приводят к появлению максимума 1-го рода при потенциалах положительной ветви электрокапиллярной кривой, хотя казалось бы, что условия, благодаря которым возник максимум при потенциалах положительной ветви, сохраняются и для потенциалов, соответствующих отрицательной ветви. Объяснение этого нужно искать в некотором различии условий возникновения положительных и отрицательных максимумов.

Как уже было упомянуто выше, А. Н. Фрумкин и В. Г. Левич показали, что скорость движения зависит не только от подвижности поверхности, но и от величины падения потенциала в растворе вдоль поверхности капли; последняя же зависит как от различия в длине путей тока, так и от различия в условиях подачи восстанавливающегося вещества к различным частям ртутного капельного электрода. Это обстоятельство и приводит к характерным отличиям между положительными и отрицательными максимумами.

З. А. Иофа, В. В. Лосев и И. И. Третьяков [2] впервые заметили, что условия возникновения разностей потенциалов между различными точками у поверхности ртутного электрода различны в зависимости от знака заряда поверхности. Разберем это различие на примере капельного электрода.

В случае капельного электрода нижняя часть электрода поляризуется сильнее, чем верхняя. Когда поверхность ртути заряжена положительно, поверхностное натяжение увеличивается с ростом поляризации и создается движение сверху вниз, так как движение происходит от мест с меньшим к местам с большим поверхностным натяжением. В результате этого движения струя свежего раствора приходит в соприкосновение с верхней частью капли и еще более уменьшает ее поляризацию. Различие в потенциалах и поверхностных натяжениях между нижней и верхней частями капли еще более возрастает и движение вниз усиливается.

Когда поверхность ртути заряжена отрицательно, увеличение поляризации вызывает уменьшение поверхностного натяжения. Вследствие этого в верхней части капли поверхностное натяжение больше, чем в нижней, и движение поверхности и прилегающих слоев электролита происходит вверх. При этом свежий раствор подается к нижней части капли, вследствие чего уменьшается ее поляризация и разность потенциалов между верхом и низом капли снижается. В результате движение поверхности ртутной капли ослабляется. Таким образом, в то время как для положительно заряженной поверхности влияние различий в длине путей тока и в условиях подачи раствора к различным частям капли взаимно усиливают друг друга, в случае отрицательно заряженной поверхности они антагонистичны, что делает условия возникновения полярографических максимумов на отрицательной ветви менее благоприятными. Более детальный анализ условий поляризации отрицательно заряженной поверхности в струе электролита показал, что условия эти делаются особенно неблагоприятными для возникновения разностей потенциалов вдоль поверхности при наступлении концентрационной поляризации. Этим объясняется резкое спадание силы тока отрицательных полярографических максимумов при появлении заметной концентрационной поляризации.

В силу этих же обстоятельств, в случае разряда ионов, восстанавливающихся при потенциалах положительной ветви электрокапиллярной кривой (например, Hg_2^{2+} , Pb^{2+} и др.), движение, прекращающееся при потенциале электрокапиллярного нуля, не может вновь развиться при потенциалах отрицательной ветви.

Таким образом по теории следовало ожидать, что если условия подачи деполяризатора к различным частям электрода сделать одинаковыми или же если условия возбуждения движения сделать не зависимыми от электрохимического процесса, то на кривой «сила тока — потенциал» должны получаться два максимума.

Для проверки теории нами в качестве возбудителя движения было использовано внешнее электрическое поле, вызванное током, проходящим через раствор и не связанным с процессом электровосстановления на ртутном капельном электроде.

Измерение скорости движения электролита может быть произведено различными способами, например фотосъемкой движущихся взвешенных в этой жидкости твердых частиц (уголь, графит), однако этот способ измерения весьма трудоемок. Проще определять скорость движения поверхности электрода по величине предельного тока разряда какого-либо иона, восстанавливающегося при потенциалах положительной ветви электрокапиллярной кривой (например, Hg_2^{2+}), подобно тому как это делала Т. А. Крюкова [3] при изучении торможения движения поверхности капли ртути поверхностно-активными веществами.

Для того чтобы ток электровосстановления сам не вызывал движения поверхности, необходимо применять очень малые концентрации восстанавливающегося вещества. В этих условиях процесс электровосстановления служит лишь показателем интенсивности движения, что и было использовано нами в данной работе.

Экспериментальная часть

Прибор, применявшийся нами, представлен на рис. 1.

В средней части прибора находится ртутный капельный электрод (катод), состоящий из капилляра 1 длиной 20 см, с внутренним диаметром 0,09 мм, соединенного через шлифы с резервуаром для ртути 2. Погруженный в раствор конец капилляра был обрезан под прямым углом. Резервуар для ртути 2 посредством отвода 3 сообщался с грушей и манометром для создания необходимого постоянного давления. Ртуть, капающая из капилляра, могла быть собрана в воронке 4 и отобрана через край 5. В качестве другого электрода (анода) служил слой ртути 6, налитый в нижней части прибора

вокруг воронки 4. Поверхность анода составляла $3,5 \text{ см}^2$. Расстояние между катодом и анодом было 4 см. Для поляризации ртутного капельного катода употреблялась обычная схема.

Потенциал капельного электрода измерялся компенсационно против 0,01 *N* каломельного электрода. Сифон 9 каломельного электрода подводился к поверхности ртутной капли на расстояние $\sim 0,1 \text{ мм}$ через отвод 7 со шлифом 8. Сифон был расположен в плоскости, перпендикулярной к направлению поля и проходящей через центр капли.

При помощи трубок 10 со шлифами на концах прибор соединялся с водородной установкой (электролизером). Для очистки водорода применялся палладиевый катализатор и раствор плумбита натрия. Очищенный водород пропусклся через раствор в течение 3 час. до полного удаления растворенного воздуха. Водород из прибора выходил через трубки 11 с водяными затворами.

В боковые отростки прибора вводились на шлифах платиновые электроды 12, посредством которых на капельный ртутный электрод накладывалось внешнее электрическое поле. В качестве источника тока для создания поля использовалась сухая батарея БС-70 с максимальной силой разрядного тока 20 мА.

Положительный полюс батареи присоединялся к одному из зажимов мостика сопротивления; отрицательный полюс соединялся с другим зажимом. От подвижного контакта мостика ток отводился через миллиамперметр к аноду поля. Катод поля присоединялся к зажиму мостика, соединенному с отрицательным полюсом сухой батареи. Передвижением подвижного контакта можно было устанавливать необходимую силу тока, проходящего через электролит. Проходящий через капельный электрод ток измерялся непосредственно соединенным с ним зеркальным гальванометром.

Для того чтобы уменьшить диффузию кислорода, выделяющегося на платиновом аноде, анодное пространство отделялось пробкой из стеклянной ваты. Опыты показали, что диффузия кислорода через пробку из стеклянной ваты была незначительна и практически не влияла на результаты опытов. Сила тока, проходящего через электролит, устанавливалась таким образом, чтобы падение потенциала в растворе вдоль диаметра капли (1 мм) составляло 0,03—0,10 В.

Напряжение поля вычислялось по формуле:

$$E = \frac{I}{S\chi},$$

где I — сила тока в амперах, S — площадь сечения горизонтальной трубки прибора в см^2 , χ — удельная электропроводность в $\text{ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$.

Падение потенциала на каплю рассчитывалось по формуле: $\Delta\Phi = \frac{3}{2} Ed$, где d — диаметр капли.

Вычисление напряжения поля из измеренной силы тока позволяло не учитывать падения потенциала на самих платиновых электродах. Режим вытекания ртути из капилляра был выбран таким, чтобы максимумом 2-го рода, обусловленным вытеканием ртути, можно было пренебречь. Период образования капли был 5—6 сек. при давлении 146 мм рт. ст. Опыты, проведенные с раствором 3 *N* KCl + $3 \cdot 10^{-4}$ *N* HgCl₂, показали, что при этих условиях капания ртути максимум 2-го рода практически

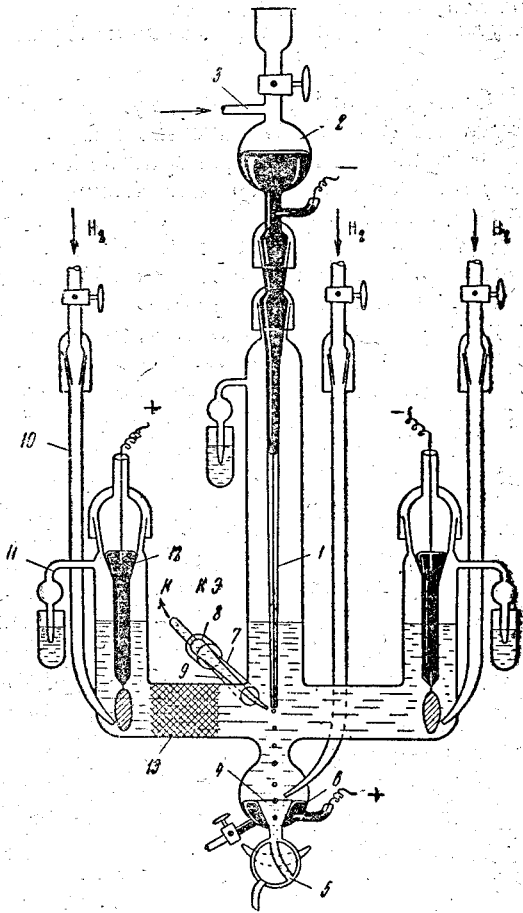


Рис. 1. Схема прибора

отсутствует. При данном режиме вытекания ртути измерялся ток заряжения, получающийся в чистых растворах перхлората калия, на который впоследствии вносились поправка при вычислении величин токов, вызванных электрохимическим процессом.

Все применявшиеся реактивы были тщательно очищены; соли несколько раз перекристаллизованы из дважды перегнанной воды, не содержащей поверхностно-активных веществ. Растворы для исследования также приготовлялись на дважды перегнанной дистиллированной воде, не содержащей поверхностно-активных веществ, отсутствие которых проверялось по методу Т. А. Крюковой [4].

Опыты проводились с двухлористой ртутью $HgCl_2$ и перхлоратом ртути $Hg_2(ClO_4)_2$. В качестве постороннего электролита использовались хлористый калий и перхлорат калия.

Для качественного наблюдения характера движения поверхности ртутной капли под действием поля проводились опыты с электролитами, содержащими порошок отмытого и прокаленного древесного угля. При помощи микроскопа (увеличение 27) можно было наблюдать, что наложение электрического поля с напряжением $E = 0,25-0,7$ В см, что соответствует падению потенциала на каплю, равному $0,04-0,1$ В, приводило в движение поверхность ртутной капли и прилегающие слои электролита в направлении от анода к катоду поля при положительном заряде поверхности и в обратную сторону при отрицательном заряде поверхности.

При потенциале электрокапиллярного нуля движение поверхности ртути прекращалось. Одновременно с этими наблюдениями снимались кривые «сила тока — потенциал». При наложении слабых электрических полей ($E = 0,25-0,7$ В/см) на ртутный капельный электрод в растворе, содержащем ионы ртути, мы наблюдали появление двух максимумов тока при потенциалах соответственно положительной и отрицательной ветвям электрокапиллярной кривой. В дальнейшем мы будем называть, так же как Гейровский, эти максимумы положительным и отрицательным. При потенциале электрокапиллярного нуля ток падал до диффузионного;

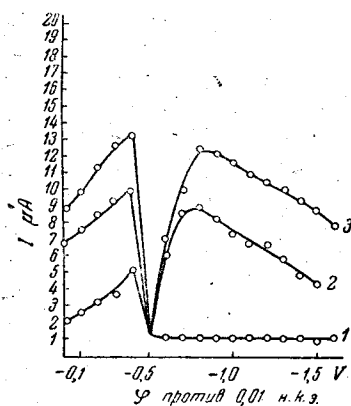


Рис. 2. Поляризационные кривые в $2,57 \cdot 10^{-4}$ N $HgCl_2$ + $0,01$ N KCl

1 — при отсутствии поля; 2 — при наложении поля $E = 0,4$ В/см; 3 — при наложении поля $E = 0,7$ В/см

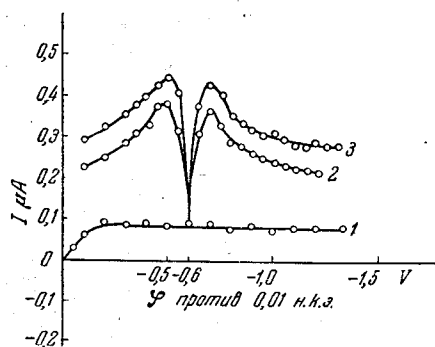


Рис. 3. Поляризационные кривые в $0,28 \cdot 10^{-4}$ N $Hg_2(ClO_4)_2$ + $0,002$ N $KClO_4$ (кривые исправлены на ток заряжения)

1 — при отсутствии поля; 2 — при наложении поля $E = 0,26$ В/см; 3 — при наложении поля $E = 0,47$ В/см

нужно, однако, оговориться, что потенциал минимального тока не совпадал точно с потенциалом электрокапиллярного нуля, т. е. — $0,62$ В против $0,01$ N каломельного электрода, а лежал несколько положительнее, особенно при больших концентрациях ионов ртути (около $-0,55$ В). Вид таких максимумов представлен на рис. 2.

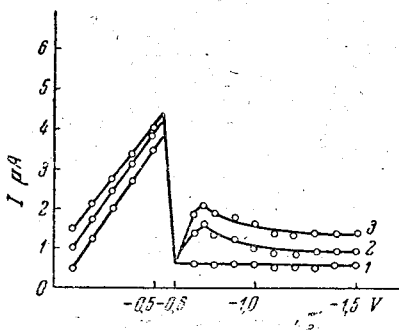
Высота этих максимумов возрастала с увеличением напряжения внешнего поля. Максимумы, изображенные на рис. 2, получены при сравнительно высокой концентрации ртути в растворе $0,01 N KCl$, равной $2,5 \cdot 10^{-4} N HgCl_2$. Как видно из полярограмм, при такой концентрации ртути максимум, получающийся при отсутствии поля, нарушает симметричную форму максимумов, вызванных полем. Иначе говоря, разностями потенциалов, вызываемых неравномерностью поляризации при протекании реакции электровосстановления ионов ртути, уже нельзя пренебречь по сравнению с падением потенциала, вызываемым внешним током.

Для создания одинаковых условий возникновения обоих максимумов слева и справа от электрокапиллярного нуля приходилось пользоваться растворами с более низкой концентрацией ртути. Так, при малых концентрациях ртути в растворе, равных $0,28 - 0,57 \cdot 10^{-4} N Hg_2(ClO_4)_2$ и $\kappa = 1,58 - 2 \cdot 10^{-4} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ ($0,001 - 0,002 N KClO_4$), при отсутствии поля на кривой наблюдался только диффузионный ток, а при наложении электрических полей с $E = 0,26 - 0,48 \text{ В/см}$ (рис. 3) на кривой возникали два симметричных максимума по обе стороны от потенциала электрокапиллярного нуля. При потенциале нулевого заряда ток спадал до величины диффузионного. Величина тока максимумов превосходила обычный диффузионный ток, полученный при отсутствии поля, в несколько раз при $E = 0,3 - 0,5 \text{ В/см}$. Максимальные значения тока при электропроводности $\kappa = 1,58 \cdot 10^{-4} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ раствора получались при потенциалах на $0,1 \text{ В}$ положительнее и отрицательнее потенциала электрокапиллярного нуля. Были проведены опыты с различными концентрациями постороннего электролита от $0,002 N KClO_4$ ($\kappa = 0,378 \cdot 10^{-4} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$) до $0,015 N KClO_4$ ($\kappa = 2 \cdot 10^{-3} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$) при одной и той же концентрации ртути ($1 \cdot 10^{-4} N Hg_2(ClO_4)_2$). С большей концентрацией постороннего электролита нельзя было получить точных результатов из-за большой силы тока, поддерживающего электрическое поле, необходимой для обеспечения нужного падения потенциала вдоль капли.

Для каждого выбранного значения электропроводности раствора снимались также кривые «сила тока — потенциал» для различных концентраций ртути в растворе, начиная от $0,14 \cdot 10^{-4} N Hg_2(ClO_4)_2$ до $6 \cdot 10^{-4} N Hg_2(ClO_4)_2$. Кривые снимались при отсутствии поля и при наложении электрического поля $E = 0,25, 0,35, 0,5 \text{ В/см}$. При увеличении концентрации ртути в растворе от $0,02 N KClO_4$ до $1,82 \cdot 10^{-4} N Hg_2(ClO_4)_2$ при отсутствии поля, при потенциалах положительной ветви электрокапиллярной кривой появлялся обычный максимум (рис. 4); одновременно максимумы, вызванные по-

Рис. 4. Поляризационные кривые в $1,82 \cdot 10^{-4} N Hg_2(ClO_4)_2 + 0,002 N KClO_4$

1 — при отсутствии поля;
2 — при наложении поля $E = 0,24 \text{ В/см}$; 3 — при наложении поля $E = 0,35 \text{ В/см}$



лем, теряли свою симметричность: положительный максимум приобретал заостренную форму и величина его превосходила величину отрицательного максимума. Потенциал положительного максимума тока сдвигался ближе к потенциалу нулевого заряда до потенциала на $0,05 \text{ В}$ положитель-

нее электрокапиллярного нуля. Потенциал отрицательного максимума сдвигался в более отрицательную сторону до потенциала на 0,15 V отрицательнее электрокапиллярного нуля. Полного объяснения этого явления дать нам не удалось; было только замечено, что удаление сифона каломельного электрода от капли увеличивает сдвиг отрицательного максимума в более отрицательную сторону.

Нужно иметь в виду, что в тех условиях, когда максимумы, вызываемые током электровосстановления, сравнимы с максимумами, вызываемыми внешним полем, даже при относительно больших значениях последнего, измеренные значения потенциала капли могут уже существенно отличаться от истинных. Выше указывалось, что падение потенциала по диаметру капли, вызванное внешним полем, доходило до 0,1 V; при этом сифон каломельного электрода был расположен так, чтобы измерять некоторое среднее значение потенциала. Если ток, текущий на каплю, вызывая движение такой же интенсивности, как внешнее поле, то можно предположить, что он создавал и падения потенциала того же порядка. К сожалению, из-за сложности распределения этого тока по поверхности капли, в котором главную роль, как показал Аптвейлер [5], играет экранировка части поверхности концом капилляра, вычислить величину неравномерности поляризации не представляется возможным; нельзя также указать, при каком положении конца капилляра может быть достигнуто усреднение по отношению к этой составляющей электрического поля. Однозначное истолкование результатов, полученных при относительно больших концентрациях восстанавливающегося вещества и малых величинах электропроводности, сделается возможным только после детального изучения распределения потенциала по поверхности капли.

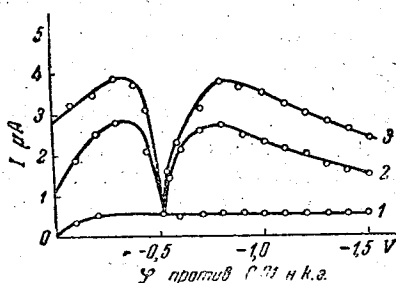


Рис. 5. Поляризационные кривые в $0,78 \cdot 10^{-4} N \text{ Hg}_2(\text{ClO}_4)_2 + 0,01 N \text{ KClO}_4$

1 — при отсутствии поля; 2 — при наложении поля с напряжением $E = 0,21 \text{ V/cm}$; 3 — при наложении поля с напряжением $E = 0,42 \text{ V/cm}$

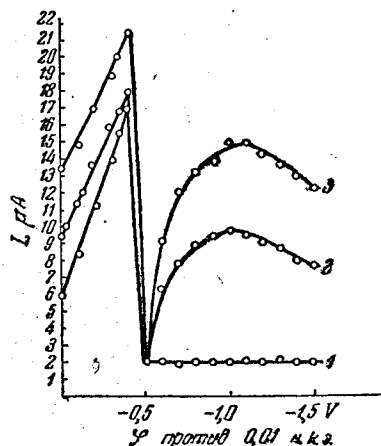


Рис. 6. Поляризационные кривые в $5,9 \cdot 10^{-4} N \text{ Hg}_2(\text{ClO}_4)_2 + 0,01 N \text{ KClO}_4$

1 — при отсутствии поля; 2 — при наложении поля с напряжением $E = 0,42 \text{ V/cm}$; 3 — при наложении поля с напряжением $E = 0,7 \text{ V/cm}$

При электропроводности раствора $\kappa = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ максимумы на кривых $I - \phi$, полученные под действием поля $E = 0,21 - 0,42 \text{ V/cm}$, имели более пологую форму, и их вершины располагались от потенциала нулевого заряда на 0,15—0,2 V в положительную сторону и на 0,25—0,3 V в отрицательную сторону (рис. 5). Увеличение концентрации ртути нарушает и в этом случае симметрию обоих максимумов. Так, например (рис. 6), при составе раствора $5,9 \cdot 10^{-4} N \text{ Hg}_2(\text{ClO}_4)_2 + 0,01 N \text{ KClO}_4$ положительный максимум приобретает острую форму и по высоте значительно превосходит отрицательный максимум.

Положительный максимум сдвигается в более отрицательную сторону и располагается на 0,1 V положительнее потенциала электрокапиллярного нуля, а отрицательный максимум располагается на 0,46 V отрицательнее электрокапиллярного нуля.

Обсуждение результатов

Проведенные опыты по действию внешнего электрического поля на поляризованный ртутный капельный электрод показали, что электрическое поле вызывает движение поверхности капли. При таких концентрациях ртути, при которых при отсутствии поля наблюдался только диффузионный ток, под влиянием внешнего электрического поля возникают симметричные максимумы при потенциалах, соответствующих положительной и отрицательной ветвям электрокапиллярной кривой. Этот случай соответствует предпосылкам, при которых теория применима в наиболее простой форме, и мы остановимся на нем подробнее.

Фрумкин и Левич показали [1], что скорость движения поверхности при действии поля определяется соотношением:

$$v = \frac{1}{2} \frac{\epsilon \Delta \Phi}{2\mu + 3\mu' + \frac{\epsilon^2}{\kappa}}, \quad (1)$$

где $\Delta \Phi$ — падение потенциала вдоль капли, μ — вязкость раствора, μ' — вязкость ртути, ϵ — заряд поверхности.

Величину $Z = \frac{\epsilon}{2\mu + 3\mu' + \frac{\epsilon^2}{\kappa}}$, т. е. скорость при $\Delta \Phi = 1$, они называют подвижностью поверхности; подвижность достигает максимального значения при некотором значении заряда ϵ_{\max} :

$$\epsilon_{\max} = \sqrt{\kappa(2\mu + 3\mu')}. \quad (2)$$

Максимальное значение подвижности, как следует из (1) и (2), равно

$$Z_{\max} = \frac{\kappa^{1/2}}{2(2\mu + 3\mu')^{1/2}}. \quad (3)$$

Как показал Левич [6], сила тока, текущего на каплю, пропорциональна корню квадратному из скорости движения поверхности. На рис. 7 представлена кривая зависимости силы тока максимума от потенциала в растворе 0,01 N KCl, вычисленная по теории Фрумкина и Левича [1].

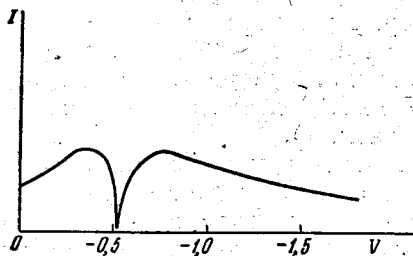


Рис. 7. Теоретическая зависимость величины силы тока максимума от потенциала в растворе 0,01 N KCl

Вид этой кривой очень похож на кривые максимумов, полученные на опыте (ср. рис. 7 с рис. 5) в растворе $0,79 \cdot 10^{-4}$ N $\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2 + 0,01$ N KClO_4 при действии внешнего электрического поля на поляризованный капельный электрод. Кривые рис. 3, полученные в более разбавленном растворе добавочного электролита (0,002 N KClO_4), имели более острую форму.

По уравнению (2) нами были вычислены значения зарядов ϵ_{\max} для различных электропроводностей раствора и соответствующие им значения потенциала. Величины зарядов для 0,01 N раствора перхлората калия при различных потенциалах вычислялись по уравнению Липмана — Гельмгольца $\frac{d\sigma}{d\phi} = -\epsilon$, где σ — поверхностное натяжение.

Значения поверхностного натяжения σ были взяты из электрокапиллярных кривых, снятых нами для 0,01 N раствора перхлората калия. Значения зарядов для 0,002 N раствора перхлората калия вычислялись по току заряжения.

Рассчитанные величины ϵ_{\max} и соответствующих им потенциалов капельного электрода приведены в табл. 1. Для сравнения с вычисленными значениями потенциалов, соответствующих максимальным подвижностям, приведены потенциалы, соответствующие максимальным значениям тока, полученные из полярографических кривых (см. кривые 2 и 3 рис. 3 и 5).

Таблица 1

Концентрация перхлората калия	Электропроводность раствора в $\text{ом}^{-1}\text{см}^{-1}$	Вычисленный заряд поверхности соответствующий максимальной подвижности ϵ_{\max} в кул/см ²	Потенциал электрокапиллярного нуля, полученный из электрокапиллярных кривых в вольтах против 0,01 N к. э.	Потенциал спада тока, полученный из полярографических кривых в вольтах против 0,01 N к. э.	Вычисленные потенциалы, соответствующие максимальным подвижностям в вольтах против 0,01 N к. э.	Наблюдаемые потенциалы, соответствующие максимальным значениям тока в вольтах против 0,01 N к. э.
0,01	$1,21 \cdot 10^{-3}$	$2,84 \cdot 10^{-6}$	-0,62	-0,55	-0,47 -0,82	-0,4—0,45 -0,80—0,85
0,002	$2,84 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	-0,62	-0,6	-0,52 -0,72	-0,5 -0,7

Как уже указывалось выше, потенциал электрокапиллярного нуля в случае раствора 0,01 N KClO_4 не точно совпадает с потенциалом спада тока на полярографических кривых. То же наблюдается с потенциалами, соответствующими максимальным значениям тока, они несколько сдвинуты. В остальном, как показывает таблица, имеется удовлетворительное совпадение опытных и вычисленных результатов.

В разбавленных растворах посторонних электролитов движения, возникающие под действием электрического поля, имеют место в области потенциалов, близких к максимуму электрокапиллярной кривой. Так, например, в растворе 0,002 N KClO_4 максимальная подвижность соответствует потенциалам на 0,1 V положительнее и отрицательнее электрокапиллярного нуля. При увеличении концентрации постороннего электролита (0,01 N KClO_4) движение наблюдается в более широкой области потенциалов (табл. 1).

Различие между положениями этой точки на положительной и отрицательной ветви связано с тем, что одинаковым значениям ϵ из-за большей емкости двойного слоя на положительной ветви соответствует меньшее расстояние от нуля заряда, чем на отрицательной.

Максимальная подвижность поверхности ртутной капли, согласно уравнению (3), падает с уменьшением электропроводности раствора. Это подтверждается опытными данными. На рис. 8 приведены кривые 1, 2, характеризующие зависимость силы тока отрицательных максимумов от электропроводности раствора (концентрации постороннего электролита) при постоянной концентрации ртутной соли $1 \cdot 10^{-4}$ N $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$. Согласно, вышесказанному, максимальная сила тока должна быть пропорциональ-

на $\chi^{1/4}$. В логарифмической шкале зависимость силы тока от электропроводности выражается прямыми линиями с тангенсом угла наклона 0,3—0,4, в то время как теоретический наклон 0,25. На рис. 8 приведены значения для максимальной силы тока отрицательного максимума, так как сила тока положительного максимума при данной концентрации ртути

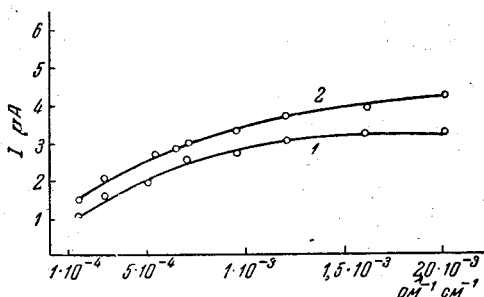


Рис. 8. Зависимость величины отрицательного максимума, вызванного полем, от электропроводности раствора при концентрации ртути $1 \cdot 10^{-4} N \text{ Hg}_2(\text{ClO}_4)_2$
1 — при напряжении поля $E = 0,28 \text{ В/см}$; 2 — при напряжении поля $E = 0,35 \text{ В/см}$

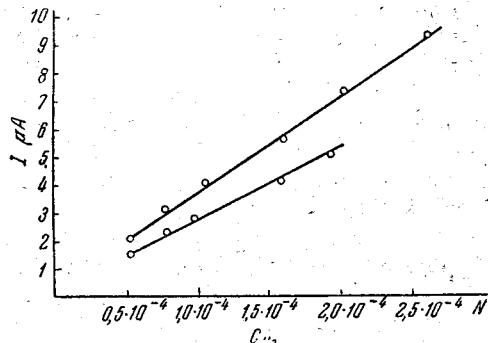


Рис. 9. Зависимость тока максимума, вызванного полем, от концентрации ртути $\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2$ при электропроводности раствора $\chi = 1,21 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ ($0,01 N \text{ KClO}_4$).

верхняя кривая — при наложении поля $E = 0,21 \text{ В/см}$; нижняя — при наложении поля $E = 0,42 \text{ в/см}$

в сильно разбавленных растворах ($\chi = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$) увеличена током максимума 1-го рода, возникающего в таких растворах и без поля.

Зависимость величины тока максимума от концентрации ртути представлена графически для растворов с электропроводностью, равной $\chi = 1,21 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ (рис. 9). В исследованном интервале концентраций ртути от $0,10 \cdot 10^{-4}$ до $2,7 \cdot 10^{-4} N \text{ Hg}_2(\text{ClO}_4)_2$ при наложении полей $E = 0,21$ и $0,42 \text{ В/см}$ наблюдается линейная зависимость. С увеличением напряжения поля при прочих равных условиях величина максимального тока увеличивается примерно пропорционально корню квадратному из напряжения, что находится в согласии с теорией.

Что касается положительных максимумов, вызванных полем, то в этом случае линейная зависимость от концентрации ртутных ионов сохраняется до появления на кривой $I - \varphi$ при отсутствии поля максимума 1-го рода. Если концентрация ртути такова, что имеет место максимум 1-го рода на кривой $I - \varphi$ (при отсутствии поля), то зависимость между силой тока положительного максимума, вызванного полем, и концентрацией ртутных ионов становится нелинейной.

Величина силы тока положительного максимума не является аддитивной величиной движения поверхности, вызванного полем, и неравномерностью поляризации. Так, например, при концентрации ртути $5,0 \cdot 10^{-4} N \text{ Hg}_2(\text{ClO}_4)_2$ положительный максимум и без поля уже имеет высокое значение, и наложение внешнего электрического поля лишь немного увеличивает максимальную величину тока (рис. 6).

В заключение выражаем глубокую благодарность акад. А. Н. Фрумкину за предложенную тему и ценные указания при ее проведении.

Выводы

На основании проведенной работы можно сделать следующие выводы.

1. Внешнее электрическое поле, наложенное на поляризованный ртутный электрод, погруженный в раствор ртутных ионов, вызывает тангенциальное движение поверхности ртути при потенциалах, соответствующим

щих положительной и отрицательной ветвям электрокапиллярной кривой, что влечет за собой появление двух максимумов — положительного и отрицательного — на кривой «сила тока — потенциал».

2. При таких концентрациях ртути, когда при отсутствии внешнего электрического поля на кривой наблюдается только диффузионный ток, при наложении поля получают максимумы, равные по величине, при потенциалах, соответствующих, согласно теории, максимальным подвижностям поверхности.

3. Сила тока максимума, вызванного полем, падает с уменьшением электропроводности раствора.

4. Сила тока отрицательного максимума, вызванного полем, линейно зависит от концентрации восстанавливающегося вещества.

5. Положительный максимум, вызванный полем, при больших концентрациях ртути (когда при отсутствии поля уже наблюдается максимум 1-го рода) зависит от концентрации нелинейно.

6. При большой концентрации ртутных ионов симметричная форма обоих максимумов нарушается и они сдвигаются в сторону более отрицательных потенциалов.

Академия Наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
24. II. 1950

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Фрумкин и В. Г. Левич, Журн. физ. хим., **21**, 1335, 1947.
2. З. А. Иофа, В. В. Лосев и И. И. Гретьяков, Журн. физ. хим., **19**, 358, 1945.
3. Т. А. Крюкова, Журн. физ. хим., **20**, 1179, 1946.
4. Т. А. Крюкова, Зав. лаб., **14**, 767, 1948.
5. H. Antweiler, Zeitschr. Electrochem., **43**, 596, 1937; **44**, 719, 831, 888, 1938.
6. В. Г. Левич, Журн. физ. хим., **22**, 721, 1948.