

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР канд. хим. наук *В. В. Бондарь*
 ЗАМЕСТИТЕЛЬ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА канд. хим. наук *А. Б. Нейдинг*
 УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ РЕДАКЦИОННОЙ КОЛЛЕГИИ
 канд. хим. наук *М. Б. Ибрагимова*

ЧЛЕНЫ РЕДАКЦИОННОЙ КОЛЛЕГИИ: докт. биол. наук *Л. М. Бродде*,
 докт. хим. наук *М. Е. Вольпин*, канд. хим. наук *Э. А. Гилинская*,
 академик *М. И. Кабачник*, чл.-корр. АН СССР *В. В. Кафаров*,
 академик *Я. М. Колотыркин*, чл.-корр. АН СССР *В. Л. Кретович*,
 чл.-корр. АН СССР *Д. Н. Курсанов*, канд. биол. наук *Н. С. Казанская*,
 канд. техн. наук *М. М. Мельникова*, канд. хим. наук *Ц. Д. Осипенко*,
 канд. техн. наук *А. Л. Прогорович*, чл.-корр. АН СССР *И. В. Торгов*,
 докт. хим. наук *Н. А. Фукс*, *Г. П. Харлампиди*,
 канд. хим. наук *В. В. Шпанов*

Том 13 состоит из 4 обзоров.

Первый обзор посвящен исследованиям полярографических максимумов третьего рода. Описаны закономерности, характеризующие эти явления.

Во втором обзоре рассмотрены вопросы кристаллической структуры, электрофизические и химические свойства окисных систем, кинетика и механизм электровосстановления кислорода на различных типах окисных и халькогенидных катализаторов и др.

В третьем обзоре обобщены результаты электрохимических исследований π -комплексов переходных металлов. Электрохимические свойства рассмотрены в совокупности с другими физико-химическими свойствами указанных комплексов.

В четвертом обзоре приведен справочный материал по условиям электроосаждения, составу, структуре и свойствам осадков двойных сплавов меди.

Авторы:

А. Н. Фрумкин, *Н. В. Федорович*, *Е. В. Стенина*,
М. Р. Тарасевич, *Е. И. Хрущева*, *Н. А. Шумилова*,
С. П. Губин, *Л. И. Денисович*

Научный редактор
 докт. хим. наук *Ю. М. Полукаров*

© ВИНТИ, 1978

УДК 541.135.6

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЕ МАКСИМУМЫ ТРЕТЬЕГО РОДА

А. Н. Фрумкин,
Н. В. Федорович, *Е. В. Стенина*

1. ВВЕДЕНИЕ

Полярографическими или вихревыми максимумами тока принято называть увеличение тока в некоторой области потенциалов выше его предельного значения, ограниченного скоростью диффузии к радиально растущей капле, если оно вызвано возрастанием скорости подвода восстанавливающегося вещества к электроду вследствие появления тангенциальных движений поверхности жидкого электрода.

Впервые максимумы тока на поляризационных (J , E)-кривых наблюдались Гейровским и сотр. как на капельном, так и на стационарном ртутных электродах [1, 2, 3]. После открытия Гейровским максимумов тока перед исследователями встала задача выяснить причины их появления, а также установить зависимости максимумов тока от потенциала электрода и состава раствора. Выяснению причин появления максимумов тока были посвящены работы Гейровского, Брунса, Фрумкина, Антвейлера, Крюковой, Штакельберга и ряда других исследователей [3, 4, 5].

Впервые связь между полярографическими максимумами и движениями поверхности ртути была установлена в работе Фрумкина и Брунса [6], которые по движению частиц угля в растворе установили, что возникновение максимума тока сопровождается тангенциальным движением раствора около поверхности катода. Согласно работе [6], дополнительное размешивание раствора, которое обеспечивает возможность подачи к электроду значительно большего количества вещества, чем в случае разряда на радиально растущей капле, вызвано интен-

сивным движением поверхности жидкой ртути. Для доказательства непосредственной связи между движениями раствора и движениями поверхности ртути в работе [7] получены данные по зависимости тока от агрегатного состояния ртути в растворе одного и того же состава. Поляризационная кривая, снятая на жидкой ртути, имеет типичный максимум тока, а при понижении температуры только на два градуса, когда ртуть замерзает, максимум тока на поляризационной кривой исчезает. Связь между появлением максимумов тока и движением поверхности ртутного электрода была подтверждена в дальнейшем в большем числе экспериментальных работ [5].

В настоящее время в зависимости от причин, которые вызывают тангенциальные движения поверхности ртутной капли, полярографические максимумы подразделяют на максимумы первого, второго и третьего рода, причем разграничение полярографических максимумов на максимумы первого и второго рода было впервые введено Крюковой [8].

Причиной тангенциальных движений поверхности, приводящей к развитию полярографических максимумов первого рода, является неравномерность поляризации и неравномерность подачи восстанавливающегося вещества. Прямые опыты, проведенные Брунсом и сотр. [7], показали, что в случае стационарного ртутного электрода потенциал, а следовательно, и плотность тока в различных частях ртутного электрода различны. Долгое время считали, что различие в плотностях тока на различных участках капельного электрода связано с экранированием верхней части капли срезом капилляра и расположением вспомогательного электрода ближе к нижнему концу капли [3, 4, 5]. Однако, использование капилляров с очень тонкими стенками и симметричное расположение вспомогательного электрода в виде цилиндра не устраняло неравномерного распределения плотности тока, и в этих условиях на I, E -кривой наблюдался характерный максимум первого рода [9, 10].

В 1965 г. Леви [11] показал, что основная причина неравномерного распределения плотности тока при возникновении максимумов первого рода — неравномерность подачи восстанавливающегося вещества к ртутной капле вследствие эксцентричного ее роста, который рассматривается как результат двух процессов: радиального расширения капли и дополнительного перемещения центра капли вниз. Как показал Леви, при таком механизме роста капли плотность тока у дна капли больше плотности тока у ее шейки приблизительно в два раза, что связано с большей скоростью движения растягивающейся поверхности навстречу потоку диффузии именно в нижней части капли. Таким образом, эксцентричный характер роста капли вызывает неравномерное распределение плотности тока на капле, которое в обычных условиях усиливается за счет экранирования верхней части капли срезом капилляра. В разбавленных растворах

неравномерное распределение тока вызывает заметное омическое падение потенциала между отдельными участками поверхности, то есть неравномерную поляризацию.

Специфическими для ртутного капельного электрода являются полярографические максимумы второго рода, открытые Крюковой [12]. Причиной возникновения тангенциальных движений второго рода служат движения поверхности ртути, связанные с самим процессом вытекания ртути из капилляра: при больших скоростях течения ртути струя ртути сначала движется вертикально до дна капли, а затем, растекаясь в стороны, образует симметричные завихрения [9, 8, 12]. Движения, возникающие в капле ртути в процессе вытекания, сносят заряды двойного слоя к верхней части капли. Электрическое поле, которое при этом появляется, тормозит движения, и на I, E -кривой наблюдается увеличение тока с максимумом при потенциале нулевого заряда (ПНЗ).

Известны также смешанные полярографические максимумы, которые вызываются наложением движений первого и второго рода, так называемые инвертированные максимумы [13].

В работе Фрумкина, Стениной и Николаевой-Федорович [14] полярографические максимумы, причиной которых являются тангенциальные движения, вызванные неравномерностью адсорбции органических веществ на поверхности ртути и возникновением вследствие этого градиента поверхностного натяжения, были названы полярографическими максимумами третьего рода.

2. ЗАВИСИМОСТЬ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИХ МАКСИМУМОВ ТРЕТЬЕГО РОДА ОТ ПОТЕНЦИАЛА, КОНЦЕНТРАЦИИ И ПРИРОДЫ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Досс впервые обратил внимание на тангенциальные движения и максимумы тока на I, E -кривых, которые возникают при потенциалах адсорбции-десорбции диоктилсульфосукцината натрия, но ошибочно предположил, что последние — причина появления пиков на кривых зависимости дифференциальной емкости от потенциала [15]. В работе Фрумкина, Сатьянараяна и Николаевой-Федорович [16] были получены максимумы при десорбции органических веществ в растворах, содержащих избыток бутилового или октилового спиртов, эмульгированных в виде капелек. Сатьянараяна [17] обнаружил хорошо выраженные максимумы при потенциалах адсорбции-десорбции каффары.

В последнее время полярографические максимумы третьего рода были предметом подробных исследований [14, 18—28]. Тангенциальные движения поверхности ртути третьего рода изучались или по движению частиц угля в прилегающем к капле объеме раствора или по увеличению скорости электрохими-

ческой реакции на ртутном капельном электроде, если наиболее медленной стадией является диффузионная стадия разряда.

В связи с тем, что полярографические максимумы третьего рода возникают в растворах с небольшими концентрациями органических веществ и добавление порошка угля к изучаемым растворам приводит к полному поглощению содержащегося в нем органического вещества, для исследования тангенциальных движений по движению частиц угля в этих растворах была разработана специальная методика [29]. Приготовленная для опыта навеска измельченного активированного угля марки АР-3, специально очищенного по методике, приведенной в [30], помещалась в бюкс с определенным количеством исходного раствора органического вещества в воде, который использовался для приготовления более разбавленных по органическому веществу растворов. Смесь оставляли стоять на 10—12 час для получения порошка угля, поверхность которого насыщалась изучаемым поверхностноактивным органическим веществом, а затем раствор декантировали. Полученный таким образом порошок угля использовали в опытах по исследованию движений в прилегающем к капельному ртутному электроду объеме раствора. Многочисленные эксперименты, проведенные в настоящее время практически со всеми органическими веществами, при адсорбции которых возникают тангенциальные движения третьего рода, позволили эмпирически подобрать условия, при которых введение порошка угля, приготовленного этим способом, не приводит к изменению концентрации органического вещества в растворе [29].

Наблюдения над движениями частиц угля в прилегающем к ртутной капле объеме раствора, проведенные визуально [23] и с помощью кино съемки, показывают, что во всей области потенциалов возникновения полярографических максимумов третьего рода в растворе у поверхности ртутного капельного электрода имеют место движения раствора. Однако при сравнении движения раствора для максимумов третьего и второго рода при одинаковой силе тока, соответствующей максимуму тока, скорость движения частиц угля в растворе в первом случае, за исключением области, непосредственно прилегающей к поверхности капли, оказывается значительно меньше, чем во втором. Вблизи поверхности капли скорость движения частиц резко возрастает, и как у самой поверхности, так и на поверхности капли движение очень интенсивно и нерегулярно, причем движения на различных участках капли могут иметь различную интенсивность и направление. Оказалось, что при отсутствии движения одних частей капли могут наблюдаться сильные движения других ее частей, причем при положительных зарядах поверхности ртути потоки преимущественно направлены от шейки капли к ее дну, а при отрицательных зарядах основное направление движений обратное.

Этот метод изучения движений может дать информацию о характере движений, о распределении потоков жидкости у поверхности ртутного капельного электрода в зависимости от различных параметров (потенциал, концентрация органического вещества, время роста капли) и величины скорости движения раствора в отдельных точках пространства вокруг электрода. Все эти данные необходимы для создания теории максимумов третьего рода, поскольку, зная особенности этих движений, их можно отнести к определенному типу спонтанных движений, изученных на других подвижных границах, и применить к ним установленные в настоящее время теоретические представления [31, 32].

Суммарный эффект этих сложных по характеру потоков раствора, вызванных движениями поверхности ртутного электрода, проще изучать по изменению скорости подвода реагирующей частицы к поверхности ртутной капли, что приводит к увеличению тока реакции выше его предельного значения, ограниченного скоростью диффузии к радиально расширяющейся капле в отсутствие тангенциальных движений на ее поверхности. В качестве индикаторных реакций наиболее удобно использовать те реакции, потенциал полуволны которых расположен при достаточно положительных зарядах поверхности так, чтобы область адсорбции органического вещества располагалась в области потенциалов предельного диффузионного тока. В работах по изучению полярографических максимумов третьего рода обычно использовались реакции восстановления Cu^{2+} , Ag^+ , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ и $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$.

В работе [14] исследована зависимость тока максимума от концентрации катиона Cu^{2+} при постоянной концентрации органического вещества и установлено, что величина тока максимума пропорциональна концентрации катионов меди при изменении ее на порядок. Подобная зависимость, отличная от зависимости максимумов первого рода от концентрации восстанавливающегося вещества, указывает, что движения, вызывающие максимум третьего рода, определяются только процессом адсорбции поверхностноактивного органического вещества (ПАОВ) на поверхности ртутной капли и не зависят от протекания тока, а следовательно, и от падения потенциала вдоль поверхности капли.

Необходимо отметить, что характер тангенциальных движений третьего рода не зависит от природы используемой индикаторной реакции и одинаков при восстановлении Cu^{2+} и $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, что позволяет исключить процессы, протекающие на микрокристаллах металлов, в качестве причины появления максимумов тока на I, E -кривых [33].

В настоящее время полярографические максимумы третьего рода получены при адсорбции органических веществ, относящихся к различным классам, как, например, камфары [14],

борнеола [21, 24], изоборнеола, ряда производных адамантана (адамантанол-1, адамантанол-2, адамантановая кислота, ацетиминоадамантан, хлоргидрат аминокадамантана, адамантанон, бромид адамантана, оксиметиладамантан) [18], 2-оксаадамантана [26] и его пространственных изомеров, гуанина, 5-метилцитозина, пеларгоновой кислоты [25, 27], декаметилена-бис(N-диметил-N-адамантил)аммонийхлорида, 3-оксигомоадамантана.

На рис. 1—3* приведены полярографические максимумы третьего рода, которые наблюдаются в растворе 10^{-3} н. $\text{AgNO}_3 + 1\text{M}$ Na_2SO_4 с добавками различных концентраций адамантанола-1, 2-оксаадамантана и 2-оксатвистана (пространственный изомер 2-оксаадамантана), для которых наблюдаются наиболее интенсивные движения третьего рода (первая группа веществ). Приведенные на этих рисунках значения токов относятся к концу жизни капли. Из исследованных в настоящее время веществ к первой группе относятся камфара, борнеол, изоборнеол, производные адамантана. Поляризационная кривая без добавок органических веществ имеет обычную форму полярографической волны (кривая 10, рис. 1, кривые 1, рис. 2, 3), причем поляризационные кривые при высоких положительных зарядах поверхности на рисунках не приведены, поскольку они искажены полярографическими максимумами первого рода.

При введении в раствор адамантанола-1, 2-оксаадамантана или 2-оксатвистана уже в очень небольших концентрациях в области потенциала нулевого заряда наблюдается увеличение тока выше его предельного значения в отсутствие органических добавок. С увеличением концентрации ПАОВ ток максимума растет, и область потенциалов полярографического максимума третьего рода расширяется. Дальнейшее увеличение концентрации органического вещества приводит к разделению максимума и снижению тока в области потенциала нулевого заряда. На поляризационных кривых появляются сначала два закругленных, а затем два острых максимума тока при положительных и отрицательных зарядах поверхности ртути, причем с увеличением концентрации ПАОВ максимумы сдвигаются в сторону более высоких зарядов поверхности.

Необходимо отметить, что при сравнении полярографических максимумов третьего рода при адсорбции веществ первой группы в растворах с одинаковыми концентрациями ПАОВ наблюдаются весьма значительные различия. На рис. 4 проведено такое сравнение для ряда веществ первой группы. Как видно из рис. 4, при концентрации ПАОВ $6 \cdot 10^{-5}$ М в присутствии 2-оксаадамантана наблюдается один слегка раздвоенный максимум, камфара в этой же концентрации заметно тормозит тангенциальные движения третьего рода в области потенциалов

* Потенциалы в работе даны относительно нормального каломельного электрода (кроме рис. 13).

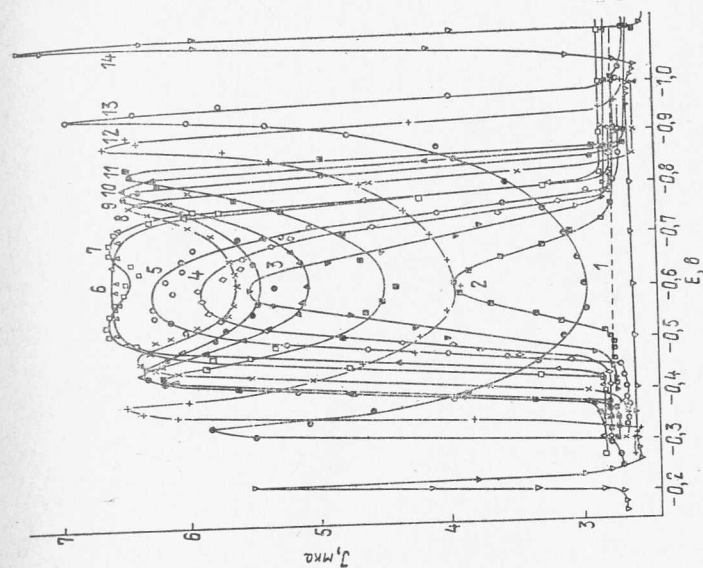


Рис. 2. Зависимость тока от потенциала при восстановлении 10^{-3} н. $\text{AgNO}_3 + 1\text{M}$ Na_2SO_4 в присутствии 2-оксаадамантана в концентрациях (моль/л):

1 — 0; 2 — $4,1 \cdot 10^{-5}$; 3 — $4,25 \cdot 10^{-5}$; 4 — $4,5 \cdot 10^{-5}$; 5 — $5,5 \cdot 10^{-5}$; 6 — $5,6 \cdot 10^{-5}$; 7 — $5,75 \cdot 10^{-5}$; 8 — $6 \cdot 10^{-5}$; 9 — $7 \cdot 10^{-5}$; 10 — $8 \cdot 10^{-5}$; 11 — $9 \cdot 10^{-5}$; 12 — $1,1 \cdot 10^{-4}$; 13 — $1,5 \cdot 10^{-4}$; 14 — $3 \cdot 10^{-4}$

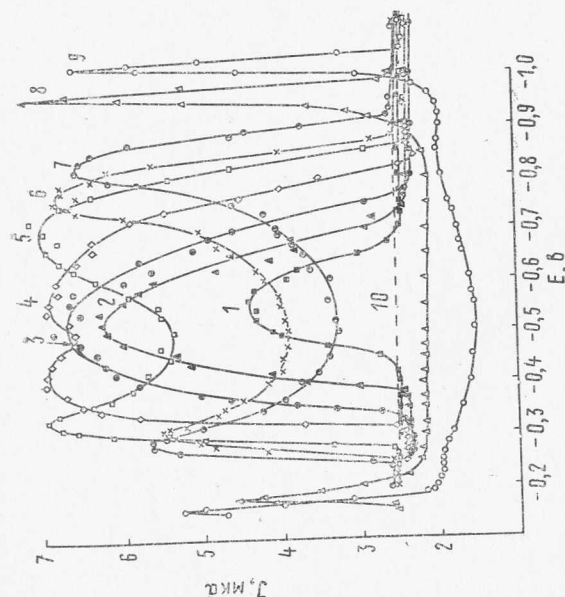


Рис. 1. Зависимость тока от потенциала при восстановлении 10^{-3} н. $\text{AgNO}_3 + 1\text{M}$ Na_2SO_4 в присутствии адамантанола-1 в концентрациях (моль/л):

1 — $1,5 \cdot 10^{-5}$; 2 — $1,7 \cdot 10^{-5}$; 3 — $2 \cdot 10^{-5}$; 4 — $2,5 \cdot 10^{-5}$; 5 — $3 \cdot 10^{-5}$; 6 — $3,5 \cdot 10^{-5}$; 7 — $4 \cdot 10^{-5}$; 8 — $8 \cdot 10^{-5}$; 9 — $1 \cdot 10^{-4}$; 10 — 0,0

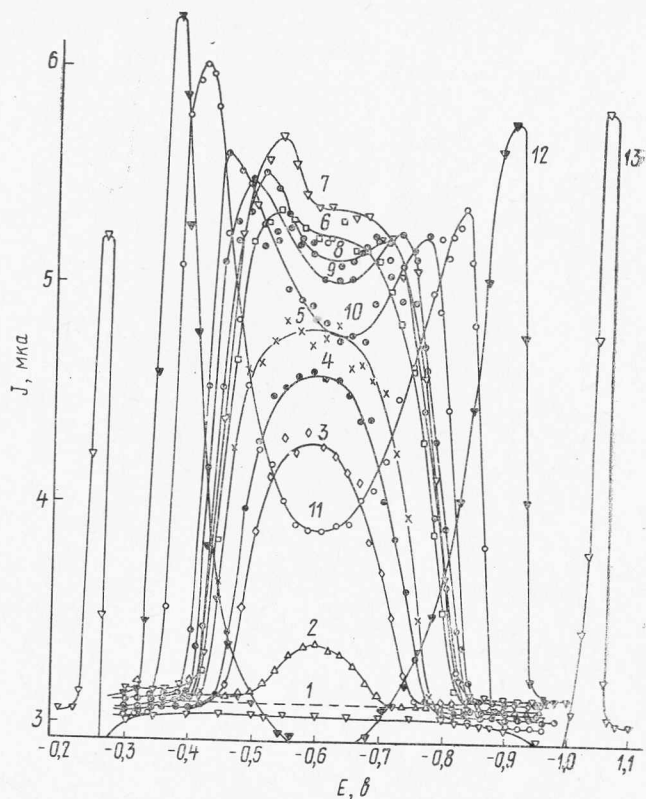


Рис. 3. Зависимость тока от потенциала при восстановлении 10^{-3} н. $\text{AgNO}_3 + 1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ в присутствии 2-оксатвистана в концентрациях (моль/л):

1 — 0; 2 — $5 \cdot 10^{-5}$; 3 — $8 \cdot 10^{-5}$; 4 — $8,2 \cdot 10^{-5}$; 5 — $8,35 \cdot 10^{-5}$; 6 — $8,5 \cdot 10^{-5}$; 7 — $9 \cdot 10^{-5}$; 8 — $9,5 \cdot 10^{-5}$; 9 — 10^{-4} ; 10 — $1,1 \cdot 10^{-4}$; 11 — $1,3 \cdot 10^{-4}$; 12 — $1,5 \cdot 10^{-4}$; 13 — $3,3 \cdot 10^{-4}$

нулевого заряда, присутствие борнеола приводит к полному затуханию движений в узкой области потенциалов вблизи точки нулевого заряда ртути, а адамантанол вызывает появление на I, E -кривой двух острых полностью раздвоенных максимумов тока. В растворе 2-оксатвистана концентрации $5 \cdot 10^{-5}$ М на I, E -кривой появляется небольшой максимум в области потенциала нулевого заряда, а при той же концентрации 3-оксигомоадамантиана наблюдаются два полностью разделенных максимума при значительных положительных и отрицательных зарядах поверхности.

В присутствии веществ второй группы, к которой относятся пеларгоновая кислота, трибензилметиламмонийсульфат, 5-метилцитозин, гуанин, декаметил-бис(N-диметил, N-адамантил)

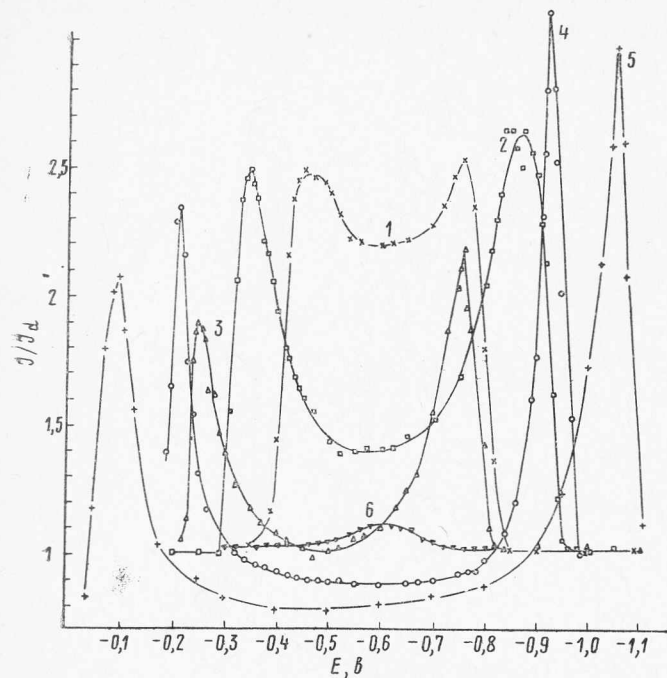


Рис. 4. Зависимость тока от потенциала при восстановлении $5 \cdot 10^{-4}$ М $\text{CuSO}_4 + 1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ в присутствии $6 \cdot 10^{-5}$ М:

1 — 2-оксаадамантиана; 2 — камфары; 3 — борнеола; 4 — адамантанола-1; в присутствии $5 \cdot 10^{-5}$ М: 5 — 2-оксатвистана и 6 — 3-оксигомоадамантиана

аммонийхлорид, полярографические максимумы третьего рода не удается получить в области потенциалов нулевого заряда. Для этих веществ максимумы наблюдаются только при потенциалах адсорбции-десорбции органических веществ и их характерными особенностями по сравнению с максимумами, которые возникают при потенциалах десорбции для веществ первой группы, являются значительно меньшая величина токов и широкая область потенциалов, в которой наблюдаются движения (рис. 5 и 6).

Для понимания природы полярографических максимумов третьего рода для подавляющего большинства веществ, в присутствии которых наблюдаются тангенциальные движения третьего рода, проведено исследование адсорбции на границе ртуть/раствор [17, 18, 21, 24, 26, 34, 35].

На рис. 7 и 8 приведены кривые зависимости дифференциальной емкости ртутного капельного электрода от потенциала (C, E -кривые) и концентрации ПАОВ в растворах с добавками адамантанола-1 и 2-оксатвистана. Отсчет значений дифференци-

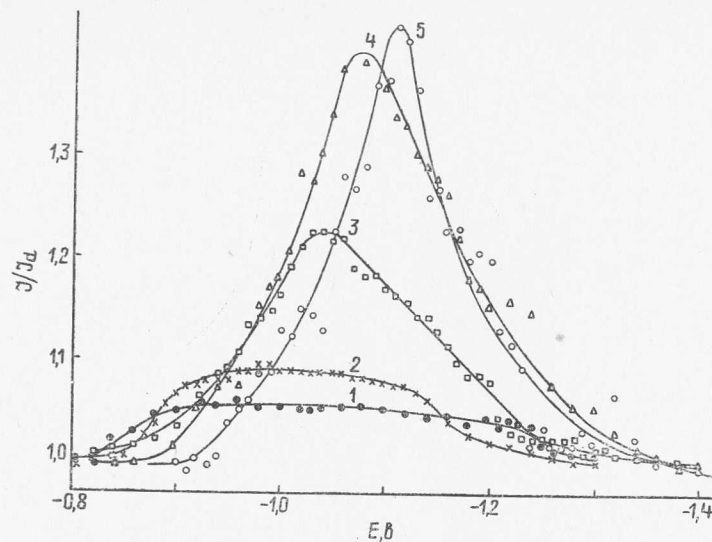


Рис. 5. Зависимость тока от потенциала при восстановлении $0,75 \cdot 10^{-3}$ М $\text{CdSO}_4 + 2,0$ М MgSO_4 в присутствии пеларгоновой кислоты (моль/л):

1 — $2 \cdot 10^{-5}$; 2 — $5 \cdot 10^{-5}$; 3 — 10^{-4} ; 4 — $1,5 \cdot 10^{-4}$; 5 — $2 \cdot 10^{-4}$

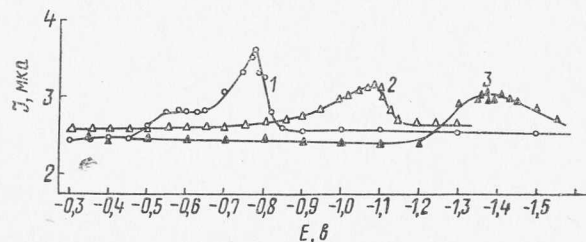


Рис. 6. Зависимость тока от потенциала при восстановлении $5 \cdot 10^{-4}$ М $\text{CuSO}_4 + 1$ М Na_2SO_4 в присутствии:

1 — $5 \cdot 10^{-5}$ М гуанин; 2 — 10^{-5} М 5-метилцитозина; 3 — $6 \cdot 10^{-5}$ М трибензилметиламмонийсульфата

альной емкости производился в конце жизни капли так же, как и отсчет значений тока при снятии I, E -кривых.

Форма этих C, E -кривых характерна и для других веществ, принадлежащих к первой группе, и характеризуется отсутствием пиков емкости при потенциалах адсорбции-десорбции, что характерно для адсорбционных процессов, следующих изотерме Фрумкина со значением аттракционной постоянной $a > 2$

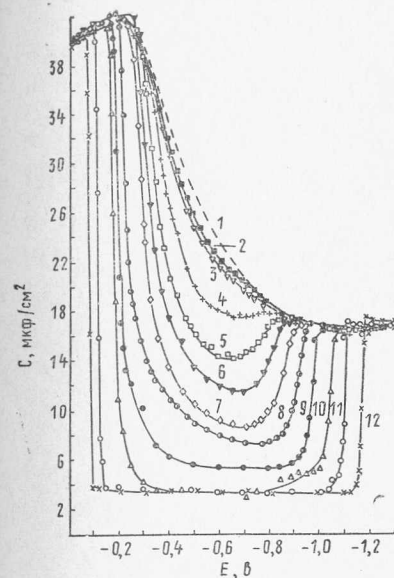


Рис. 7. Зависимость дифференциальной емкости от потенциала в 1 М Na_2SO_4 с добавками адамантанола-1 в концентрациях (моль/л):

1 — 0; 2 — $1,7 \cdot 10^{-5}$; 3 — $2 \cdot 10^{-5}$; 4 — $2,5 \cdot 10^{-5}$; 5 — $3 \cdot 10^{-5}$; 6 — $3,5 \cdot 10^{-5}$; 7 — $4 \cdot 10^{-5}$; 8 — $6 \cdot 10^{-5}$; 9 — $8 \cdot 10^{-5}$; 10 — 10^{-4} ; 11 — $1,8 \cdot 10^{-4}$; 12 — $3 \cdot 10^{-4}$

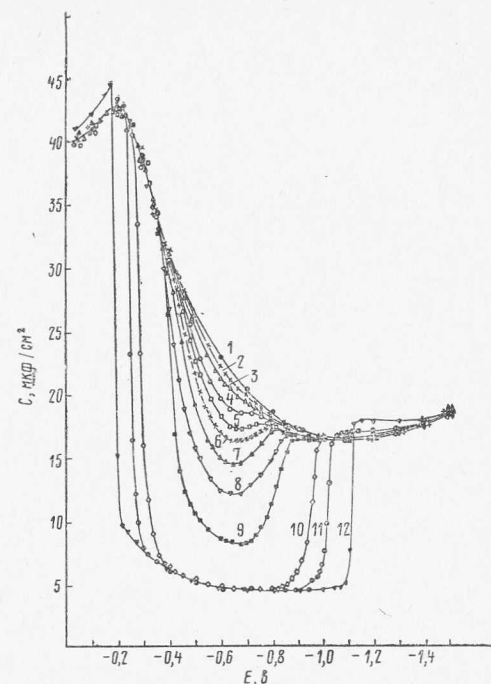


Рис. 8. Зависимость дифференциальной емкости от потенциала в 1 М Na_2SO_4 с добавками 2 — оксалистана в концентрациях (моль/л):

1 — 0; 2 — $8 \cdot 10^{-5}$; 3 — $8,5 \cdot 10^{-5}$; 4 — $9 \cdot 10^{-5}$; 5 — $9,5 \cdot 10^{-5}$; 6 — 10^{-4} ; 7 — $1,1 \cdot 10^{-4}$; 8 — $1,3 \cdot 10^{-4}$; 9 — $1,5 \cdot 10^{-4}$; 10 — $2,4 \cdot 10^{-4}$; 11 — $3,3 \cdot 10^{-4}$; 12 — $4,7 \cdot 10^{-4}$

[36]. При небольших концентрациях ПАОВ, то есть в неравновесных условиях, когда на капельном ртутном электроде не успевает установиться равновесное значение степени заполнения, снижение емкости происходит быстрее увеличения концентрации добавки, что также указывает на S-образный характер изотермы, хотя частично может зависеть и от автокаталитического протекания процесса адсорбции при наличии вызванных адсорбцией тангенциальных движений, ускоряющих установление адсорбционного равновесия. При достаточно больших концентрациях ПАОВ минимальное значение емкости остается постоянным при изменении концентрации ПАОВ и не изменяется или очень мало изменяется с потенциалом, что соответствует предельному заполнению поверхности органическим веществом, и при дальнейшем увеличении концентрации ПАОВ расширяется только область потенциалов адсорбции. В этих условиях на C, E -кривых при потенциалах адсорбции-десорбции наблюдается

резкий скачок дифференциальной емкости, соответствующий переходу в очень узком интервале потенциалов (10—20 мВ) от полностью заполненной поверхности ($\theta=1$) к поверхности, свободной от органического вещества ($\theta=0$).

Как было показано в работе [37], при измерениях на висящей ртутной капле, то есть в условиях, когда равновесие достигается при всех исследуемых концентрациях камфары, форма C, E -кривых для всех концентраций одинакова: в области максимальной адсорбции значения C совпадают и соответствуют полному заполнению поверхности ПАОВ, рост концентрации ПАОВ сказывается лишь в расширении области потенциалов адсорбции. Однако следует отметить, что для изучения условий возникновения полярографических максимумов третьего рода являются необходимыми измерения C, E -кривых при тех же концентрациях ПАОВ и временах адсорбции, что и при снятии I, E -кривых. Иными словами, необходимы данные по дифференциальной емкости в присутствии ПАОВ, снятые на ртутном капельном электроде, и являющиеся неравновесными при малых концентрациях ПАОВ.

Как следует из сопоставления C, E -кривых для веществ различных групп (рис. 9), при наличии в адсорбционном поведе-

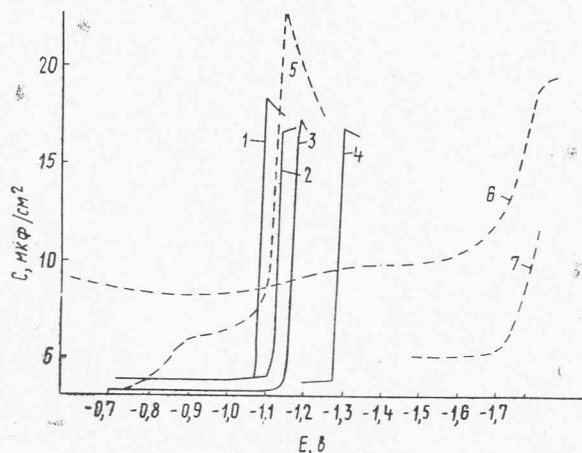


Рис. 9. Зависимость дифференциальной емкости от потенциала в 1 М Na_2SO_4 с добавками:

1 — $6 \cdot 10^{-4}$ М борнеола; 2 — $5 \cdot 10^{-4}$ М 2-оксаадамантана; 3 — $3 \cdot 10^{-4}$ М адамантола-1; в растворах: 4 — 0,1 н. NaF + $2 \cdot 10^{-3}$ М камфары; 5 — 1 М Na_2SO_4 + насыщенный раствор пеларгоновой кислоты; 6 — 0,1 М Na_2SO_4 + $3 \cdot 10^{-3}$ М трибензилметилламмонийсульфат; 7 — 1 н. Na_2SO_4 + 10^{-4} М декаметиленис-бис-(N-диметил, N-адамантил)аммонийхлорид [94]

нии ряда общих черт, а именно: практическом отсутствии пиков емкости на C, E -кривых, независимости или небольшой зависимости дифференциальной емкости в области максимальной ад-

сорбции от потенциала, могут наблюдаться весьма значительные отличия при потенциалах адсорбции-десорбции. Как видно из рис. 9, на C, E -кривых при этих потенциалах в случае камфары, борнеола, адамантола-1 и 2-оксаадамантана наблюдается резкий переход в интервале ~ 20 мВ от полностью заполненной органическим веществом поверхности до поверхности, свободной от адсорбированного органического вещества, в то время как в присутствии пеларгоновой кислоты, трибензилметилламмонийсульфата и некоторых других органических катионов этот переход происходит значительно более плавно, например, при десорбции трибензилметилламмонийсульфата в интервале ~ 200 мВ.

Из сопоставления I, E - и C, E -кривых следует, что полярографические максимумы третьего рода возникают в области адсорбции органического вещества (рис. 10, 11). Как следует из рис. 10, при малых концентрациях 2-оксаадамантана, когда не достигается предельное заполнение, тангенциальные движения третьего рода развиваются во всей области адсорбции ПАОВ, причем наибольшего значения ток максимума достигает в этом случае при потенциале максимальной адсорбции. При увеличении концентрации 2-оксаадамантана в растворе до $3,3 \cdot 10^{-4}$ М тангенциальные движения третьего рода в этой области потенциалов исчезают и локализуются только в узком интервале потенциалов адсорбции-десорбции (рис. 11).

В связи с тем, что полярографические максимумы третьего рода наблюдаются в области потенциалов адсорбции ПАОВ, а степень заполнения поверхности электрода органическим веществом зависит от потенциала, представляло интерес сопоставить ход I, E -кривых с изменением θ в интервале потенциалов адсорбции. Величины θ находились из уравнения

$$C = C_0(1 - \theta) + C'\theta, \quad (1)$$

где C_0 и C' — значения емкости соответственно при степенях заполнения $\theta=0$ и $\theta=1$. Расчет θ проводился без учета дополнительной емкости, так как из теории неравновесных кривых дифференциальной емкости в присутствии органических веществ [38, 39] следует, что величина дополнительной емкости оказывается тем меньше, чем выше аттракционное взаимодействие между адсорбированными органическими молекулами. Если же величина аттракционной постоянной, входящей в изотерму Фрумкина, оказывается больше двух, как это имеет место при адсорбции веществ первой группы, то в области частот 400—1000 гц в первом приближении можно приравнять измеряемую емкость истинной емкости двойного слоя, выражаемой уравнением (1). Формула (1) дает возможность рассчитать зависимость степени заполнения от потенциала электрода при различных концентрациях ПАОВ.

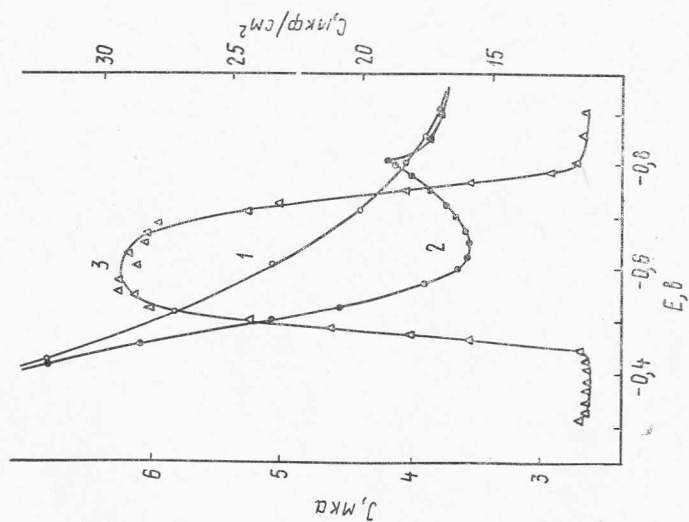


Рис. 10. Сопоставление C, E - и j, E -кривых при концентрации 2-оксадамантана $5,5 \cdot 10^{-5}$ M:
1 — C, E -кривая в 1 M Na_2SO_4 ; 2 — C, E -кривая в 1 M $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2$ -оксадамантан; 3 — j, E -кривая в 10^{-3} н. $\text{AgNO}_3 + 1$ M $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2$ -оксадамантан

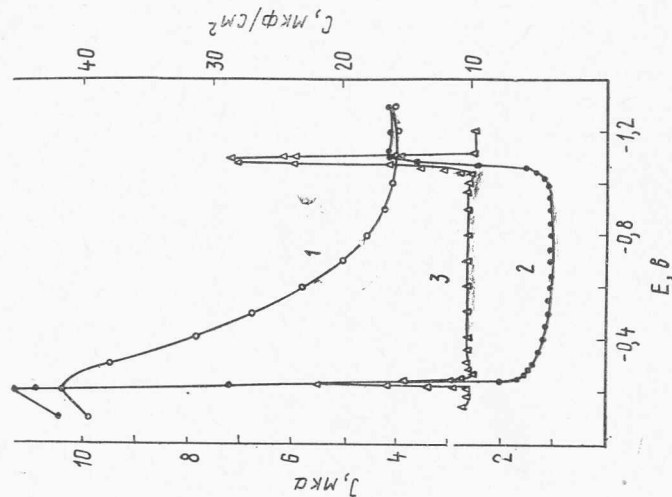


Рис. 11. Сопоставление C, E - и j, E -кривых при концентрации 2-оксадамантана $3,3 \cdot 10^{-4}$ M:
1 — C, E -кривая в 1 M Na_2SO_4 ; 2 — C, E -кривая в 1 M $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2$ -оксадамантан; 3 — j, E -кривая в 10^{-3} н. $\text{AgNO}_3 + 1$ M $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2$ -оксадамантан

На рис. 12 приведены зависимости тока максимума (Δj) от степени заполнения при разных потенциалах в растворах с добавками 2-оксатвистана, причем подобная форма кривых характерна для всех веществ первой группы.

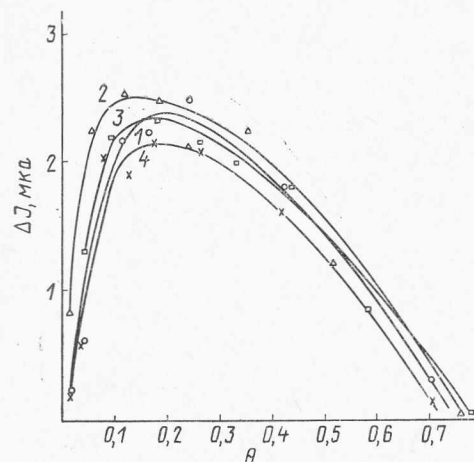


Рис. 12. Зависимость тока полярографического максимума третьего рода при адсорбции 2-оксатвистана от заполнения поверхности при потенциалах (В):
1 — $E = -0,46$; 2 — $E = -0,50$; 3 — $E = -0,60$; 4 — $E = -0,74$

Из рис. 12 видно, что зависимость тока полярографического максимума третьего рода от степени заполнения проходит через максимум в области степеней заполнения 0,1—0,5. При меньших и больших степенях заполнения наблюдается уменьшение интенсивности движений третьего рода. Следует отметить, что нарастание интенсивности движений с ростом θ при $\theta < 0,1$ происходит очень резко, и уже при $\theta = 0,05$ ток достигает половины своего максимального значения. Из этих данных можно заключить, что оптимальными условиями для развития движений третьего рода являются степени заполнения в интервале 0,1—0,5. Отсюда следует, что необходимым условием для возникновения тангенциальных движений третьего рода является частичное покрытие поверхности ПАОВ, что может приводить к резкому различию свойств отдельных участков поверхности, то есть к наличию на поверхности ртутной капли участков с пониженным пограничным натяжением (σ) вследствие адсорбции органической добавки и участков, свободных от органических молекул. Таким образом, в интервале заполнений 0,1—0,5 на поверхности электрода, вероятно, создаются наиболее

благоприятные условия для возникновения градиентов пограничного натяжения. Одной из причин появления градиентов поверхностного натяжения, достаточных для того, чтобы привести поверхность ртути в движение в тангенциальном направлении, может явиться, по всей вероятности, образование на границе раздела ртуть/раствор ассоциатов из молекул ПАОВ.

На границе газ/жидкость образование подобных ассоциатов предполагалось в работе Фрумкина, посвященной изучению монослоев жирных кислот [40]. В настоящее время установлено, что на границе газ/жидкость нерастворимые ПАОВ в монослоях далеких от насыщения существуют в виде отдельных островков, поскольку значительные силы притяжения между молекулами препятствуют образованию газообразного слоя [41]. В ряде случаев существование подобных ассоциатов на границе жидкость/газ зафиксировано экспериментально [42, 43]. В работе [44] предполагается, что при образовании на границе ртуть/раствор двумерных конденсированных слоев, адсорбционный слой является гетерогенным, то есть на поверхности существуют участки двух типов: с θ , близким к нулю, и с θ , близким к единице. Это может в определенных условиях привести к разделению диффузной части двойного слоя в соответствии с существованием двух типов участков на поверхности, то есть к неэквипотенциальности внешней плоскости Гельмгольца, и двойной электрический слой при адсорбции такого типа должен, согласно авторам [44], описываться моделью четырех параллельных конденсаторов. В ряде работ, посвященных исследованию адсорбции ПАОВ на ртутном электроде, высказывается предположение о возможной агрегации молекул ПАОВ на границе ртуть/электролит [45—49].

Все органические вещества, при адсорбции которых наблюдаются полярографические максимумы третьего рода, образуют, по-видимому, на границе ртуть/раствор различного типа двумерные конденсированные слои, для которых Сатьянараяна приводит четыре основных признака [50]:

1. На C, E -кривых в области потенциалов адсорбции-десорбции не наблюдаются пики емкости, так как заполнение поверхности резко изменяется от единицы до нуля.

2. В равновесных условиях емкость в области адсорбции должна быть равна емкости монослоя для любой концентрации ПАОВ в растворе.

3. Должна существовать двумерная критическая температура, выше которой двумерный конденсированный слой не может существовать и C, E -кривые будут иметь обычную форму с характерными пиками емкости при потенциалах адсорбции-десорбции.

4. Ингибирование электрохимической реакции при наличии на электроде двумерного конденсированного слоя значительно больше, чем когда адсорбат подвижен, так как введение реаги-

рующего иона в двойной слой в случае конденсированного адсорбата будет вызывать совместное движение нескольких молекул, по сравнению с движением отдельных молекул в подвижном адсорбированном слое.

Впервые представление о двумерном конденсированном слое, как о двумерном аналоге твердого тела, характеризующемся практической несжимаемостью вследствие очень плотной упаковки молекул и большой энергией связи между молекулами, введено Адамом [51], который выделил несколько классов пленок.

В настоящее время в литературе высказывается мнение о существовании нескольких типов двумерных конденсированных пленок на границе жидкость/газ [41] вследствие различия в интенсивности межмолекулярного взаимодействия. Так, для нерастворимых монослоев ПАОВ на жидких поверхностях вводится понятие о жидкоконденсированных, сверхжидких, твердых и твердых с плотной упаковкой монослоях.

Вещества, склонные к образованию на границе жидкость/газ двумерных конденсированных пленок, даже при неполном заполнении поверхности не распределяются равномерно вдоль границы раздела, а образуют ассоциаты вследствие высокого энергетического барьера, обусловленного когезией алифатических цепей [41].

Обычно адсорбционное поведение органического вещества на границе жидкость/газ близко к его адсорбционному поведению на границе ртуть/раствор [52], и поэтому явления двумерной конденсации и ассоциации могут иметь место и на поверхности ртутного электрода.

Образование двумерных конденсированных слоев на ртутном электроде впервые наблюдалось при адсорбции камфары [17, 53, 54] и пеларгоновой кислоты [55]. В настоящее время C, E -кривые типичной для двумерной конденсации формы получены для ряда веществ, в присутствии которых возникают тангенциальные движения третьего рода. Условия, при которых должна происходить двумерная конденсация на электроде, были проанализированы в работах [36, 50, 52] с точки зрения теории адсорбции органических соединений Фрумкина и Дамаскина [36], основанной на модели двух параллельных конденсаторов. Анализ показал, что в равновесных условиях скачкообразный переход от разреженного «газообразного» слоя с малой степенью заполнения к конденсированной пленке, для которой θ близка к единице, должен происходить при значениях аттракционной постоянной (a) органического вещества больше двух ($a > 2$).

В ряде работ предполагается, что на границе ртуть/раствор возможно образование конденсированных мицеллярных пленок [45—49]. В работе Лоренца [55] высказывается мнение, что при адсорбции пеларгоновой кислоты сказывается замедлен-

ность стадии двумерной ассоциации молекул ПАОВ на поверхности электрода и выведено уравнение для скорости этой стадии.

Поскольку полярографические максимумы третьего рода возникают при адсорбции органических веществ, образующих на границе ртуть/раствор двумерные конденсированные слои, то для объяснения этого явления необходимо установить связь между адсорбционными параметрами этих веществ и характером движений. Особый интерес представляет определение величины a , по которой можно судить об интенсивности взаимодействия между адсорбированными частицами, причем положительные значения a свидетельствуют о преобладании сил притяжения между адсорбированными молекулами.

Число работ, посвященных изучению адсорбционного поведения веществ, способных образовывать на границе электрод/раствор двумерные конденсированные слои, очень невелико. Поведение камфары как поверхностноактивного вещества впервые было исследовано на ртути в работе [56] с помощью обычного капиллярного электрометра, однако наблюдалась плохая

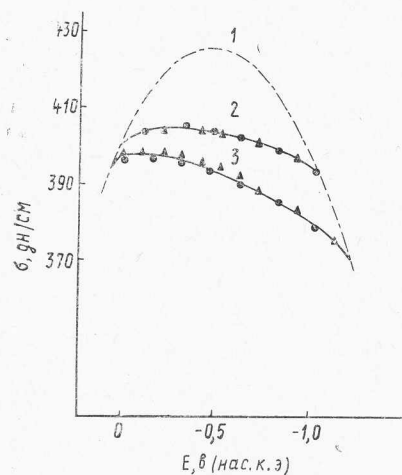


Рис. 13. Электрокапиллярные кривые I — в 0,1 М растворе NaF и с добавками:

— $8 \cdot 10^{-4}$ М борнеола и $3 \cdot 10^{-3}$ М адамантанола; сплошная линия — результат двукратного интегрирования соответствующей C - E -кривой; Δ — расчет по уравнению (2) в [35]; $\bullet$ — экспериментальные величины пограничного натяжения

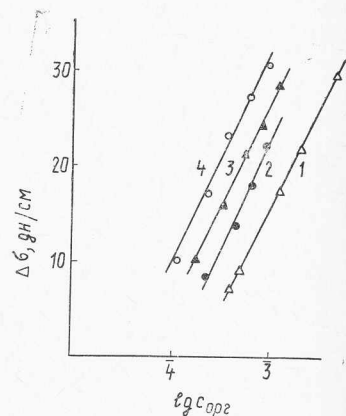


Рис. 14. Снижение пограничного натяжения в зависимости от логарифма концентрации:

I — камфары; 2 — борнеола; 3 — адамантанола-1 на фоне 0,1 М NaF и 4 — борнеола на фоне 1 М Na_2SO_4

воспроизводимость данных, вследствие медленности и неравновесного характера адсорбции камфары. Это обстоятельство отмечалось и в работе [50] и послужило, вероятно, причиной

того, что в этих работах были получены завышенные значения предельной адсорбции камфары, не согласующиеся с геометрическими размерами ее молекулы.

В работах [34, 35] были изучены адсорбционные свойства камфары, борнеола и адамантанола-1 (рис. 13) с помощью видоизмененного электрокапиллярного метода, в котором пограничное натяжение определялось по максимальному давлению в капле ртути, выдавливаемой из U-образного капилляра, что позволило избежать прилипания ртути к стеклу. На основе σ, E -кривых рассчитали зависимости понижения пограничного натяжения σ от концентрации камфары, борнеола и адамантанола-1 (рис. 14), из которых затем с помощью уравнения Гиббса определялась адсорбция Γ . Как видно из рис. 14, наклон $\Delta\sigma, \lg c_{\text{орг}}$ -кривой во всем исследованном интервале концентраций остается постоянным и отвечает предельной величине адсорбции Γ_{∞} . В то же время начальный участок $\Delta\sigma, \lg c_{\text{орг}}$ -кривой, где происходит переход от $\Gamma=0$ к $\Gamma=\Gamma_{\infty}$ относится к столь низким концентрациям веществ, что вследствие диффузионных ограничений процесс адсорбции носит неравновесный характер. Это обстоятельство не позволяет рассчитать равновесные изотермы адсорбции для этих веществ. Одновременно в тех же растворах проводились измерения C, E -кривых мостовым методом. Анализ экспериментальных C, E - и σ, E -кривых по методу, описанному в [52], позволил определить параметры адсорбционного слоя изученных веществ, которые приведены в табл. 1.

Таблица 1*

Ф о н	Органическое вещество	$\ln B_0 + a_0$	$E_N, \text{в}$	$C', \text{мкф/см}^2$	$RT\Gamma_{\infty} = \frac{A}{\text{мкДж/см}^2}$	$\Gamma_{\infty} \cdot 10^{10} \text{ моль/см}^2$		
						из C, E	из σ, E	Средняя
1 М Na_2SO_4 0,1 М NaF » »	Борнеол	10,55	+0,16	3,8	0,93	3,8	4,25	4,0
	«	9,43	+0,15	3,8	0,94	3,8	4,25	4,0
	Адамантанола-1	10,07	+0,46	3,5	1,04	4,2	4,00	4,1
	Камфара	8,57	+0,66	3,7	1,12	4,5	4,00	4,2

* B_0 — константа адсорбционного равновесия при потенциале нулевого заряда; a_0 — аттракционная постоянная при потенциале нулевого заряда; C' — емкость двойного слоя при $\theta=1$; E_N — сдвиг точки нулевого заряда при переходе от $\theta=0$ к $\theta=1$.

Из табл. 1 видно, что найденные двумя способами величины Γ_{∞} находятся в удовлетворительном согласии. Кроме того, значения Γ_{∞} , которые практически одинаковы для камфары, борнеола и адамантанола-1, согласуются со значениями площади, приходящейся на молекулу органического вещества и рассчитанной на основе связевой модели Драйдинга. Следует отме-

тить, что отсутствие пиков на C, E -кривых в присутствии изученных веществ, а также неравновесный характер изотермы адсорбции в области $\theta < 1$ не позволяют разделить величины B_0 и a_0 .

Полученные в этих работах данные по пограничному натяжению и дифференциальной емкости сравнивались с величинами, рассчитанными по модели двух параллельных конденсаторов Фрумкина—Дамаскина. Рассчитанные по этой модели σ, E -кривые с использованием приведенных в табл. 1 параметров хорошо совпадают с экспериментальными σ, E -кривыми, что указывает на возможность количественного описания адсорбции соединений, образующих на границе ртуть/раствор двумерные конденсированные слои, с помощью модели двух параллельных конденсаторов.

Образование двумерного конденсированного слоя установлено при адсорбции камфары на цинке [57, 58], висмуте [59], причем определенные в [59] адсорбционные параметры камфары на висмуте практически совпадают с найденными в [34] параметрами, характеризующими адсорбцию камфары на ртути.

Следует отметить, что обычный способ определения аттракционной постоянной по параметрам пиков емкости невозможен для веществ, образующих двумерные конденсированные слои, либо вследствие отсутствия пиков на C, E -кривых, либо из-за их неравновесного характера [60].

В работе [37] при снятии C, E -кривых в насыщенном растворе камфары на электроде в виде висающей ртутной капли при низких частотах (45 гц) были получены очень узкие и высокие максимумы емкости в области потенциалов адсорбции-десорбции. В предположении, что уравнение для дифференциальной емкости, вытекающее из модели двух параллельных конденсаторов [36, 52], справедливо в условиях, когда скорость адсорбции ограничена диффузией, путем ряда упрощений в [61] было выведено уравнение, описывающее зависимость C от времени, и на основе экспериментальных данных по изучению этой зависимости при адсорбции камфары было получено значение $a = 2,01$. В работе [62] в аналогичных условиях на переменноточковых полярограммах также наблюдались очень узкие и высокие максимумы при потенциалах, отвечающих десорбции камфары с поверхности ртути. По форме этих пиков было найдено значение аттракционной постоянной для камфары, равное 1,95.

С другой стороны, авторы [63] путем расчета C, E -кривых в области потенциалов адсорбции-десорбции при различных значениях аттракционной постоянной и анализа формы полученных кривых, пришли к выводу, что заметный скачок емкости на C, E -кривых наблюдается только при значениях $a \geq 3,5$; причем в этом случае пик на C, E -кривой практически исчезает, а при $2 \leq a \leq 2,5$ C, E -кривые имеют довольно широкий пик адсорбции-десорбции и весьма близки по форме к C, E -кривым при

$a < 2$. На основании выводов, полученных в этой работе, и, исходя из формы C, E -кривых в присутствии камфары, авторы [34] пришли к заключению, что аттракционная постоянная камфары $a \geq 3,5$.

Подобное расхождение в оценках величины аттракционной постоянной камфары связано с отсутствием надежных методов ее определения для веществ, образующих на границе ртуть/раствор двумерные конденсированные слои.

Вероятно, наиболее надежным в настоящее время следует признать определение a для веществ этого типа путем сравнения экспериментальной C, E -кривой и теоретически рассчитанных C, E -кривых при различных значениях a . Этим способом была определена аттракционная постоянная адамантанола, причем для сравнения с теоретическими C, E -кривыми использовалась экспериментальная C, E -кривая в растворе $3 \cdot 10^{-4}$ М адамантол-1 + 0,1 М NaF. Для расчета C, E -кривых в присутствии адамантанола-1 было использовано следующее уравнение, вытекающее из модели двух параллельных конденсаторов [36, 52]:

$$C = C_0(1 - \theta) + C'\theta + \frac{[q_0 + C'(E_N - E_0)]^2}{A} \cdot \frac{\theta(1 - \theta)}{1 - 2a\theta(1 - \theta)}. \quad (2)$$

Входящие в это уравнение величины θ определяли следующим образом: задавали различные значения аттракционной постоянной: 2; 2,5; 3; 3,5; 4; 4,5; 5; 5,5, полагая их независимыми от потенциала. Для каждого значения a находили соответствующее значение величины $B_0 = 10,07 - a_0$. Далее при помощи уравнения

$$B = B_0 \exp \left[- \frac{\int_0^{E_0} \int_0^{E_0} C dE + C'E_0 \left(E_N - \frac{E_0}{2} \right)}{A} \right] \quad (3)$$

рассчитывали значения B при различных потенциалах и по уравнению изотермы Фрумкина

$$Bc_{\text{орг}} = \frac{\theta}{1 - \theta} e^{-2a\theta} \quad (4)$$

находили значения θ для каждого из заданных a . Расчет выполняли для 45 значений E в интервале E от $-1,3$ до $+0,2$ в, причем в области потенциалов адсорбции-десорбции расчеты проводились с интервалом в 10 мв. Затем по уравнению (2) определяли значение C для каждого потенциала.

Как видно из рис. 15, на котором приведены результаты расчета, рост аттракционной постоянной сопровождается уменьшением значений дифференциальной емкости в области пиков адсорбции-десорбции до полного их исчезновения при значениях $a \geq 4,5$ и появлением все более резкого скачка дифференциальной емкости в этой области потенциалов при $a \geq 3,5$, на что уже

указывалось в работе [63]. В соответствии с данными этой работы, при значениях a , не превышающих 2,5, рассчитанные C, E -кривые напоминают обычные кривые дифференциальной

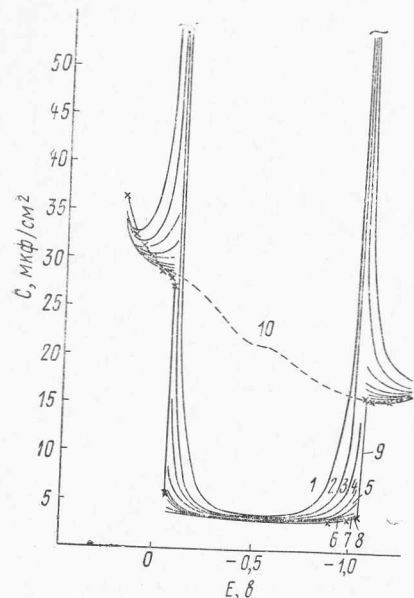


Рис. 15. Сопоставление C, E -кривых, рассчитанных при значениях a : 1 — 2; 2 — 2,5; 3 — 3; 4 — 3,5; 5 — 4; 6 — 4,5; 7 — 5; 8 — 5,5 с 9 — экспериментальной C, E -кривой в растворе 0,1 М NaF+3·10⁻⁴ М адамантола-1; 10 — C, E -кривая в 0,1 М растворе NaF

емкости для процессов, не сопровождающихся двумерными фазовыми превращениями. Из приведенного на рис. 15 сопоставления экспериментальной C, E -кривой в присутствии адамантола-1 и C, E -кривых, рассчитанных при различных значениях аттракционной постоянной, следует, что при $a = 5,5$ наблюдается практически полное совпадение экспериментальной кривой с теоретически рассчитанной. Таким образом, значение $a = 5,5$ можно принять за величину аттракционной постоянной адамантола.

Дополнительным подтверждением сделанного вывода могут служить проведенные Дяткиной измерения по изучению адсорбционного поведения камфары и адамантола-1 в присутствии этилового спирта. Оказалось, что присутствие этанола заметно изменяет форму $\Delta\sigma, \lg c_{\text{орг}}$ -кривых: если в отсутствие спирта эта зави-

симость прямолинейна, что соответствует одинаковому для всех концентраций значению Γ , равному Γ_{∞} (рис. 14), то при введении в растворы спирта наблюдается постепенное изменение наклона $\Delta\sigma, \lg c_{\text{орг}}$ -зависимости с ростом концентрации камфары или адамантола. Это обстоятельство делает возможным построение изотерм адсорбции камфары и адамантола-1 в присутствии C_2H_5OH . Было установлено, что экспериментальные изотермы адсорбции камфары и адамантола-1 в изученных системах совпадают с теоретически рассчитанными по уравнению (4) лишь при условии монотонного изменения a с ростом θ . Обнаруженную закономерность можно объяснить тем, что совместная адсорбция этилового спирта приводит к резкому ослаблению аттракционного взаимодействия между молекулами камфары или адамантола-1, с чем связано уменьшение значений a до величин, близких к единице. С ростом концентрации этих веществ падает степень заполнения поверхности этиловым спиртом и величина a возрастает. Однако, в

растворах, содержащих спирт, максимальные величины a все же несколько ниже, чем в растворах, где отсутствует добавка этанола, например, в случае адамантола-1 аттракционная постоянная снижается от 5,5 до 4. По-видимому, даже при очень высоких заполнениях поверхности камфарой или адамантолом в поверхностном слое присутствуют молекулы спирта, ослабляющие аттракционное взаимодействие молекул в двумерном конденсированном слое. Этот вывод подтверждается тем, что добавка этанола приводит к уменьшению предельной адсорбции от $\Gamma_{\infty} = 4,2 \cdot 10^{-10}$ до $3,6 \cdot 10^{-10}$ моль/см² для камфары и от $\Gamma_{\infty} = 4,1 \cdot 10^{-10}$ до $2,95 \cdot 10^{-10}$ моль/см² в случае адамантола-1.

Как следует из полученных данных, при столь больших значениях аттракционной постоянной, какие получены для адамантола-1 и камфары, пики адсорбции-десорбции на C, E -кривых должны полностью отсутствовать. Экспериментальные C, E -кривые с очень узкими и высокими пиками в присутствии камфары, полученные в [61, 62], можно, вероятно, объяснить неравновесным характером адсорбционного слоя при использовании низких частот переменного тока в этих работах. Как было теоретически показано в [64], в случае двумерной конденсации при наложении на электрод переменного напряжения в области потенциалов адсорбции-десорбции вследствие конечной скорости диффузии должны происходить не скачкообразные изменения заполнения от $\theta = 0$ до $\theta = 1$, а более плавные изменения θ с потенциалом, форма которых зависит от соотношения скоростей процессов диффузии и адсорбции-десорбции органического вещества. Таким образом, в поле переменного тока низкой частоты при потенциалах адсорбции-десорбции двумерный конденсированный слой как бы частично размывается и аттракционная постоянная оказывается меньше, чем ее равновесное значение.

Приведенные выше данные по влиянию этилового спирта на адсорбцию камфары и адамантола могут, вероятно, объяснить очень высокую чувствительность полярографических максимумов третьего рода к следам органических загрязнений, присутствующих в воде, неорганических солях и органических веществах [29, 65].

Сoadсорбция примесей вызывает изменение характера двумерного конденсированного слоя, что приводит к уменьшению и полному исчезновению тангенциальных движений третьего рода. Известно, что вода, очищенная различными методами, содержит различное количество поверхностноактивных органических загрязнений [30]. Следовательно, уменьшение, а затем и полное исчезновение максимумов третьего рода при переходе от очищенного углем тридистиллата к деионизированной воде связано с возрастанием количества ПАОВ в воде (рис. 16).

В связи с этим исследование полярографических максимумов третьего рода проводится в условиях тщательной очистки

применяемых реактивов и воды от примесей органических веществ: соли, используемые в качестве фона, несколько раз перекристаллизуются из бидистиллата и прокаливаются, все растворы готовятся на тридистиллате, очищенном активированным углем, посуда и ячейка обрабатываются концентрированным

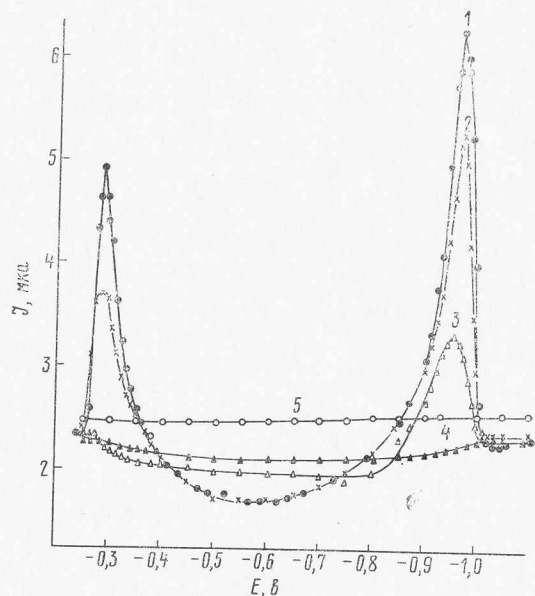


Рис. 16. Зависимость тока от потенциала на ртутном капельном электроде в растворе $5 \cdot 10^{-4} \text{ M CuSO}_4 + 1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 9 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ камфары, приготовленном:

1 — на тридистиллате, очищенном углем; 2 — на бидистиллате; 3 — на воде, полученной на установке Re-5 (Польша); 4 — на деионизованной воде; 5 — I, E -кривая в растворе $5 \cdot 10^{-4} \text{ M CuSO}_4 + 1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$

ной серной кислотой и промываются последовательно редистиллатом, бидистиллатом и тридистиллатом, не содержащим примесей органических веществ. Водопроводная вода для мытья ячеек и посуды не применяется.

Как было установлено, несмотря на то, что при исследовании полярографических максимумов третьего рода используются очень разбавленные растворы органических веществ (10^{-4} – 10^{-5} M), содержащееся в навеске органического вещества ничтожное количество примесей может существенно исказить результаты измерений.

Нами был разработан метод очистки растворов органических веществ суспензией активированного угля, предварительно насыщенного исследуемым органическим веществом [29]. Как

видно из рис. 17, использование такой методики приводит к дополнительной очистке растворов от примесей ПАОВ без изменения концентрации исследуемого органического вещества, поскольку область потенциалов максимумов не изменяется, а высота их значительно возрастает.

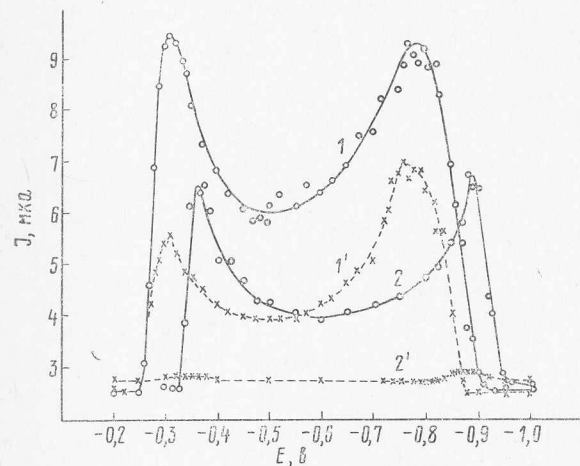


Рис. 17. Поляризационные кривые в растворах $5 \cdot 10^{-4} \text{ M CuSO}_4 + 1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 3,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ адамантанол-1 (1, 1') и $10^{-3} \text{ n. AgNO}_3 + 1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ 2-оксаадамантана (2, 2') до (1', 2') и после (1, 2) очистки раствора суспензией активированного угля, предварительно насыщенного органическим веществом

Вероятно, все вещества первой группы имеют большие величины аттракционных постоянных, близких к a , найденным для адамантанола и камфары, так как C, E -кривые этих веществ имеют одинаковую форму с резким скачком емкости при потенциалах адсорбции-десорбции, соответствующим фазовому переходу от поверхности, полностью заполненной органическим веществом, до поверхности, свободной от адсорбированного органического вещества (рис. 9, кривые 1–4). Для веществ второй группы интенсивность тангенциальных движений значительно меньше и локализуются они, как правило, в области потенциалов адсорбции-десорбции (рис. 5, 6). Фазовый переход для веществ второй группы происходит в значительно более широком интервале потенциалов, что, согласно проведенным расчетам (рис. 15), свидетельствует о гораздо более низких значениях аттракционной постоянной (рис. 9, кривые 5–7). Действительно, аттракционная постоянная для пеларгоновой кислоты при потенциале нулевого заряда равна 1,5 [66], что характерно для неконденсированных слоев. Авторам [66] не удалось рассчитать, a, E -кривую для пеларгоновой кислоты, однако ими

было показано, что для кислот предельного ряда с числом углеродных атомов от четырех до шести эта зависимость имеет параболическую форму, причем значения a возрастают с ростом заряда и это возрастание тем резче, чем больше длина цепи. Таким образом, можно считать, что возникновение полярнографических максимумов третьего рода в растворах пеларгоновой кислоты лишь при потенциалах десорбции связано с тем, что только вблизи этих потенциалов величина a резко возрастает и адсорбционный слой пеларгоновой кислоты приобретает свойства двумерного конденсированного слоя.

Небольшие величины аттракционной постоянной для органических катионов можно связать с ослаблением взаимодействия между адсорбированными частицами, что можно объяснить наличием у этих частиц зарядов.

Необходимо отметить, что в растворах с одинаковой концентрацией различных органических веществ наблюдаются при одном и том же потенциале тангенциальные движения третьего рода различной интенсивности (рис. 4). Эти данные указывают на то, что в этих системах на поверхности ртутного электрода создаются различные условия для развития тангенциальных движений третьего рода. В работе [35] установлена корреляция между формой поляризационной кривой и некоторыми адсорбционными параметрами, например суммой $\ln B_0 + a_0$, характеризующей поверхностную активность, и величиной адсорбционного скачка потенциала E_N . Было показано, что увеличение поверхностной активности в ряду камфара < борнеол < адамантанол соответствует постепенному затуханию движений третьего рода в области максимальной адсорбции. Это связано с увеличением в этом ряду степени заполнения (в области $\theta > 0,5$) в растворах с одинаковыми концентрациями органических веществ ($6 \cdot 10^{-5} M$) и при одинаковом времени жизни капли. Адсорбционный скачок потенциала, практически совпадающий с потенциалом минимума на I, E -кривых, определяет, по-видимому, область потенциалов, где развиваются движения третьего рода.

Следует отметить, что на кинетику формирования двумерных конденсированных слоев помимо диффузионной стадии оказывает влияние и замедленность собственно адсорбционной стадии, на что указывается в работах [55, 62]. Для веществ, которые не образуют двумерные конденсированные слои, время адсорбции, хотя и имеет конечную измеряемую величину, мало, порядка 10^{-4} — 10^{-5} сек [67—71], и наиболее медленной стадией в общем процессе адсорбции является диффузия. Лоренцем [55] было показано, что для ряда жирных кислот с достаточно длинной углеродной цепью скорость двумерной конденсации гораздо меньше скорости адсорбции: постоянная времени для двумерной конденсации в случае жирных кислот с числом углеродных атомов от 6 до 9 лежит в пределах 10^{-1} — 10^{-3} сек. В ра-

боте [62] установлено, что на общую скорость адсорбции камфары влияет замедленность двух стадий — диффузии и адсорбции, причем постоянная времени адсорбционной стадии камфары, определенная в этой работе, составляет $2,8 \cdot 10^{-3}$ сек. Поскольку в работе [55] было установлено, что стадия двумерной ассоциации является более медленной, чем стадия адсорбции для веществ с более сильным межмолекулярным взаимодействием, определенная в работе [62] постоянная времени по всей вероятности относится именно к стадии формирования двумерного конденсированного слоя. Можно полагать, что для веществ с различной интенсивностью межмолекулярных взаимодействий постоянные времени могут быть различными, чем, вероятно, можно объяснить различную степень развития тангенциальных движений третьего рода в растворах органических веществ с одинаковой концентрацией.

3. ВЛИЯНИЕ ИНДИФФЕРЕНТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА НА УСЛОВИЯ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИХ МАКСИМУМОВ ТРЕТЬЕГО РОДА

Как следует в первом приближении из теории электрокапиллярности и теории адсорбции органических веществ [36], возрастание концентрации индифферентного электролита должно приводить к уменьшению области адсорбции органического вещества. Сдвиг пика десорбции на C, E -кривых при отрицательных зарядах поверхности согласно теории отвечает формуле

$$\Delta E = \frac{RT}{nF} \Delta \ln c, \quad (5)$$

то есть при увеличении концентрации фона на порядок сдвиг потенциала десорбции должен составлять 58 мВ для 1,1-валентного электролита.

Известно однако, что при значительных концентрациях постороннего электролита его влияние на адсорбцию органического вещества может быть и прямо противоположным, а именно при увеличении концентрации фона происходит расширение области потенциалов адсорбции органического вещества. Последний эффект связан с высаливанием органического вещества, то есть с увеличением активности органического вещества при его постоянной концентрации в растворе с ростом концентрации индифферентного электролита.

Экспериментальные данные, указывающие на наличие эффекта высаливания, в электрохимической литературе немногочисленны. Впервые эффектом высаливания было объяснено увеличение адсорбции третичного амилового спирта на ртути с ростом концентрации электролита фона [72]. Аналогичный эффект был обнаружен в работе [73]. В [74] отмечалось, что

опытный сдвиг катодного адсорбционного пика с ростом концентрации электролита фона не соответствует формуле (5), и была предпринята попытка на основе разности $\Delta E_{\text{оп}} - \Delta E_{\text{расч}}$ определить коэффициент высаливания K , входящий в формулу Сеченова:

$$S_{\text{орг}}^0 / S_{\text{орг}} = f_{\text{орг}} / f_{\text{орг}}^0 = 10^{Kc}, \quad (6)$$

где $S_{\text{орг}}$ и $f_{\text{орг}}$ — растворимость и коэффициент активности органического вещества, причем индекс «0» относится к чистой воде ($c=0$).

При исследовании влияния концентрации индифферентного электролита на адсорбцию органических веществ, образующих двумерные конденсированные слои, обнаружены [75, 20] очень сильные эффекты высаливания, например, при изменении концентрации фона на порядок потенциал десорбции адамантанола сдвигается в сторону более отрицательных потенциалов на 200 мВ (рис. 18). Следует отметить, что столь значительные эффекты высаливания не были до сих пор описаны в электрохимической литературе.

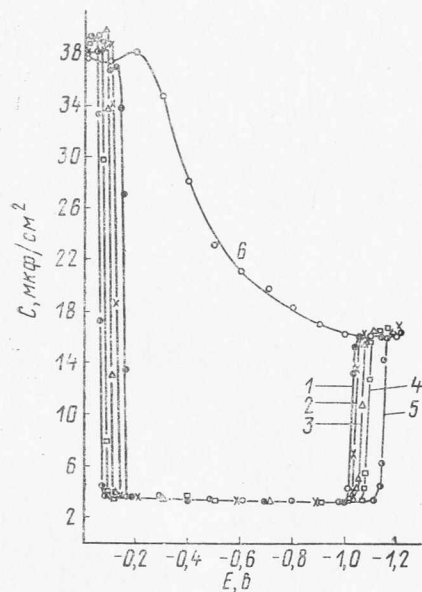


Рис. 18. Зависимость дифференциальной емкости от потенциала в растворах $3 \cdot 10^{-4}$ М адамантанола-I в присутствии Na_2SO_4 концентрации (моль/л): 1—0,1; 2—0,3; 3—0,5; 4—0,7; 5—1; 6—C, E-кривая в 0,1 М Na_2SO_4

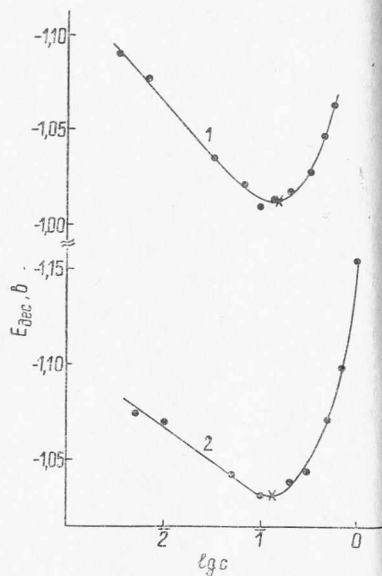


Рис. 19. Зависимость катодных потенциалов десорбции:

1—камфары от концентрации NaF и 2—адмантанола-I от концентрации Na_2SO_4 . Концентрация адамантанола-I и камфары $3 \cdot 10^{-4}$ М; х—экстремальные точки

В разбавленных растворах (до $\sim 0,1$ М), когда отсутствует эффект высаливания, увеличение концентрации фона сдвигает потенциал десорбции в соответствии с термодинамической теорией. Таким образом, при исследовании зависимости потенциала десорбции от концентрации лостороннего электролита в широком интервале концентраций последнего, на $E_{\text{дес}}, \lg c$ -кривой должен наблюдаться экстремум. На рис. 19 представлена такая зависимость для адамантанола-1 на фоне сульфата натрия и для камфары на фоне NaF.

В соответствии с теорией электрокапиллярности предельный наклон $E_{\text{дес}}, \lg c$ -кривой при малых концентрациях фона должен составлять 58 мВ. Для растворов камфары в NaF найденный из экспериментальных C, E-кривых наклон этой зависимости равен 55 мВ, что близко к теоретическому значению. В случае адамантанола-1 наклон $E_{\text{дес}}, \lg c$ -кривой при малых концентрациях фона равен ~ 36 мВ, что, по-видимому, связано с тем, что в качестве фона использовался несимметричный электролит Na_2SO_4 .

Доказательством того, что необычная зависимость потенциала десорбции от концентрации индифферентного электролита обусловлена высаливанием, является практическое отсутствие сдвига потенциала десорбции от концентрации индифферентного электролита в растворах камфары, близких по концентрации к насыщенным растворам.

Как следует из экспериментальных данных по зависимости дифференциальной емкости в растворах исследованных органических веществ от концентрации электролита фона (рис. 19), активность органического вещества при его постоянной концентрации в растворе возрастает с ростом концентрации индифферентного электролита. Увеличение активности с ростом концентрации фона приводит к тому, что степень заполнения, например, камфарой или борнеолом, в области максимальной адсорбции возрастает и в случае, например, борнеола [24] изменяется от 0,4 в 0,1 М Na_2SO_4 до 0,9 в 1 М Na_2SO_4 при концентрации борнеола, равной 10^{-4} М. Поскольку интенсивность тангенциальных движений зависит от степени заполнения, то при постоянной концентрации органического вещества в разбавленных растворах фона наблюдается один максимум, а с увеличением концентрации Na_2SO_4 форма и величина полярнографических максимумов изменяются так же, как и при увеличении концентрации органического вещества: интенсивность движений в области ПНЗ уменьшается при переходе от 0,1 М раствора к более концентрированным растворам до полного торможения в 1 М растворе Na_2SO_4 (рис. 20).

В работе [75] сочетанием изотермы Фрумкина и формулы Сеченова было выведено уравнение, однозначно связывающее коэффициент высаливания K с зависимостью потенциала де-

сорбции от концентрации электролита фона:

$$B_0 c_{\text{орг}} f_{\text{орг}} \exp \left[- \frac{\sigma_0^0 - \sigma_0 + C' E_0 \left(E_N - \frac{E_0}{2} \right)}{RT \Gamma_{\infty}} \right] = \frac{\theta}{1 - \theta} \exp(-2a\theta), \quad (7)$$

где B_0 — константа адсорбционного равновесия при ПНЗ, σ_0 — пограничное натяжение в растворе фона, σ_0^0 — значение σ_0 при ПНЗ, E_N — сдвиг точки нулевого заряда при переходе от $\theta=0$ к $\theta=1$, потенциал E_0 отсчитан от ПНЗ при $\theta=0$. При дифферен-

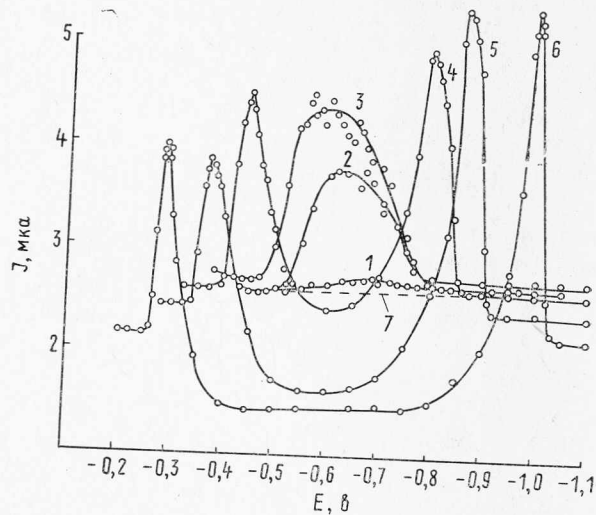


Рис. 20. Зависимость тока от потенциала при восстановлении Cu^{2+} в растворе $5 \cdot 10^{-4} \text{ M CuSO}_4 + 9 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ камфары на фоне Na_2SO_4 концентрации (моль/л): 1—0,01; 2—0,05; 3—0,1; 4—0,3; 5—0,5; 6—1; 7—поляризационная кривая в растворе $0,1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 5 \cdot 10^{-4} \text{ M CuSO}_4$.

цировании уравнения (7) по c при $c_{\text{орг}} = \text{const}$, учитывая, что при больших концентрациях органического вещества потенциал десорбции приблизительно соответствует $\theta=0,5$ и что согласно основному уравнению электрокапиллярности для 1,1-валентного электролита:

$$\frac{\partial \sigma_0}{\partial c} = \left(\frac{\partial \sigma_0}{\partial c} \right)_E + \left(\frac{\partial \sigma_0}{\partial E} \right)_c \frac{dE}{dc} = - \frac{RT}{c} (\Gamma_+ + \Gamma_-) - q_0 \frac{dE}{dc}, \quad (8)$$

после несложных преобразований можно получить

$$2,3K = \frac{1}{RT \Gamma_{\infty}} \left\{ \left(\frac{\partial E_{\text{дес}}}{\partial c} \right)_{c_{\text{орг}}} [q_0 + C' (E_N - E_{\text{дес}})] + \frac{RT}{c} (\Gamma_+ + \Gamma_-) \right\}. \quad (9)$$

Согласно теории диффузного слоя для 1,1-валентного электролита [76]:

$$\Gamma_+ + \Gamma_- = \frac{4A \sqrt{c}}{F} \text{sh}^2 \left[\frac{1}{2} \text{arcsch} \left(\frac{q_0}{2A \sqrt{c}} \right) \right], \quad (10)$$

где $A = \sqrt{DRT/c}$, что при подстановке в (9) приводит к следующему уравнению, связывающему константу высаливания и производную $(\partial E_{\text{дес}} / \partial c)_{\text{орг}}$:

$$2,3K = \frac{1}{RT \Gamma_{\infty}} \left\{ \left(\frac{\partial E_{\text{дес}}}{\partial c} \right)_{c_{\text{орг}}} [q_0 + C' (E_N - E_{\text{дес}})] + \frac{4RTA}{F \sqrt{c}} \text{sh}^2 \left[\frac{1}{2} \text{arcsch} \left(\frac{q_0}{2A \sqrt{c}} \right) \right] \right\}. \quad (11)$$

Как было установлено в работе [75], экстремальная точка зависимости $E_{\text{дес}}$ от $\lg c$ отвечает условию:

$$2,3K = \frac{4A}{F \Gamma_{\infty} \sqrt{c_{\text{экстр}}}} \text{sh}^2 \left[\frac{1}{2} \text{arcsch} \left(\frac{q_0}{2A \sqrt{c_{\text{экстр}}}} \right) \right]. \quad (12)$$

Результаты расчета коэффициентов высаливания, вычисленных по формуле (11) в работах [20, 24, 75], приведены в табл. 2. Как видно из табл. 2, значения K , полученные при раз-

Таблица 2

Электролит	Органическое вещество	c , М	$E_{\text{дес}}$, в (н. к. э.)	K	$K_{\text{ср}}$
Na_2SO_4	Камфара ($9 \cdot 10^{-5}$ М)	0,3	—0,800	0,503	0,59
		0,5	—0,880	0,605	
		1,0	—0,970	0,650	
	Борнеол ($9 \cdot 10^{-5}$ М)	0,3	—0,675	0,430	0,59
		0,5	—0,728	0,570	
		1,0	—0,794	0,780	
	Адамантанол ($3 \cdot 10^{-4}$ М)	0,4	—1,055	0,670	0,63
		0,5	—1,070	0,630	
		0,7	—1,098	0,630	
		0,9	—1,135	0,590	
NaF	Камфара ($1,2 \cdot 10^{-4}$ М)	0,3	—0,800	0,318	0,32
		0,5	—0,825	0,310	
		0,7	—0,850	0,318	
		0,9	—0,890	0,343	

личных концентрациях NaF, очень мало отличаются друг от друга. Кроме того, было показано, что среднее значение K для камфары в растворах NaF хорошо согласуется с величиной $K = 0,30$, полученной по формуле (12) из экстремальной точки на

кривой зависимости $E_{\text{дес}}$ от $\lg c$. Некоторый ход значений K с концентрацией Na_2SO_4 объяснен в [75] влиянием двузарядных анионов SO_4^{2-} (уравнение (11) выведено для 1,1-валентного электролита фона).

В растворах с добавками камфары коэффициент высаливания, кроме того, был определен [75] с использованием уравнения Сеченова (6) по растворимости камфары, которая находилась спектрофотометрически. Этим методом было найдено: $K = 0,64 \pm 0,05$ на фоне Na_2SO_4 и $K = 0,29 \pm 0,03$ на фоне NaF . Как легко видеть, результаты, полученные двумя независимыми методами, находятся в хорошем согласии. Это подтверждает возможность использования формул (11) или (12) для расчета коэффициентов высаливания органических веществ по зависимости потенциалов десорбции от концентрации электролита фона.

В работе [77] был предложен метод расчета заряда поверхности электрода, основанный на измерении сдвига $E_{\text{дес}}$ от концентрации электролита фона и использовании формулы (12). Было показано, что этот метод применим для электродов с высоким перенапряжением водорода, например, Zn [58] и Bi [78], что дало возможность оценить ПНЗ для этих металлов путем экстраполяции q , E -зависимостей.

4. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ОБ УСЛОВИЯХ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ТАНГЕНЦИАЛЬНЫХ ДВИЖЕНИЙ ТРЕТЬЕГО РОДА

В ряде работ была сделана попытка теоретического истолкования явления гидродинамической неустойчивости границы ртуть/раствор при адсорбции некоторых поверхностноактивных органических веществ.

При объяснении возникновения движений поверхности ртути при адсорбции камфары Сатьянараяна [17] исходил из теории движения капли в поле градиента концентрации ПАОВ, развитой в [16], но связывал возникновение этого градиента с наличием градиента электрического поля у поверхности капли. Последнее предположение неверно, так как исследование проводилось в концентрированных растворах, где возникновение градиента электрического поля маловероятно. Кроме того, Сатьянараяна предполагал при рассмотрении кинетики адсорбции камфары применимость изотермы Генри. Однако, как было показано выше, адсорбция камфары и других веществ, образующих на ртути двумерные конденсированные слои, следует изотерме Фрумкина со значением аттракционной постоянной, большей двух.

В настоящее время общепризнано, что причиной гидродинамической неустойчивости границы ртуть/раствор является возникновение градиента поверхностного натяжения на меж-

фазной границе при адсорбции ПАОВ. Впервые эти представления использовались в [16] при теоретическом рассмотрении возможности возникновения движений поверхности ртути в условиях неравновесной адсорбции ПАОВ на капельном электроде. Приближенная теория была дана в этой работе на основании расчетов, проведенных для движения капли в электрическом поле [79, 80], причем для оценки разницы пограничных натяжений $\Delta\sigma$ между «полюсами» капли с радиусом r использовалось соотношение, предполагающее хотя бы приближенное равновесие между объемной и поверхностной концентрациями адсорбирующегося вещества:

$$\left| \frac{\partial\sigma}{\partial c_{\text{орг}}} \frac{\partial c_{\text{орг}}}{\partial x} r \right| = \left| \frac{RT\Gamma_a r}{c_{\text{орг}}} \frac{\partial c_{\text{орг}}}{\partial x} \right|, \quad (13)$$

где Γ_a и $\bar{c}_{\text{орг}}$ — некоторые средние величины Γ и $c_{\text{орг}}$. Эта величина совершенно аналогична величине

$$\left| \frac{\partial\sigma}{\partial E} \frac{\partial E}{\partial x} r \right| = qXr$$

в случае капли, находящейся в электрическом поле с напряжением X . Поэтому для скорости движения капли v при наличии градиента концентрации ПАОВ можно написать:

$$v \propto \frac{r \frac{\partial\sigma}{\partial x}}{2\mu + 3\mu' + \gamma_e + \gamma_a}, \quad (14)$$

где $\partial\sigma/\partial x$ — градиент поверхностного натяжения вдоль поверхности капли; r — величина, имеющая размерность длины; μ и μ' — вязкости раствора и ртути соответственно, γ_e и γ_a — торможение движения соответственно зарядами двойного электрического слоя и адсорбированным слоем. Теория движения капли при наличии градиента концентрации ПАОВ была независимо обоснована в [81]. В работе [23] было сделано предположение, что силы вязкого торможения и торможения зарядами двойного слоя невелики по сравнению с адсорбционным торможением. В этом случае, полагая, что выравнивание поверхностных концентраций происходит через поверхностную диффузию и, следовательно, адсорбционное торможение выражается соотношением [80, 82]:

$$\gamma_a = \frac{2r\Gamma}{D_s} \left(\frac{\partial\sigma}{\partial\Gamma} \right) \quad (15)$$

(D_s — коэффициент поверхностной диффузии) для скорости движения капли из (14) получается следующее выражение:

$$v \propto \frac{(\partial\sigma/\partial c_{\text{орг}})(\partial c_{\text{орг}}/\partial x)r}{(2r\Gamma/D_s)(\partial\sigma/\partial\Gamma)} = \frac{D_s}{2\Gamma} \frac{\partial\Gamma}{\partial c_{\text{орг}}} \frac{\partial c_{\text{орг}}}{\partial x}. \quad (16)$$

Существенную роль при выводе уравнений (15) и (16) играет предположение, согласно которому выравнивание поверхностных концентраций происходит по механизму поверхностной диффузии. В [80, 82] было показано, что в случае таких типичных растворимых поверхностноактивных веществ, как например, $n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$, эффективность выравнивания объемной диффузией на много порядков превышает эффективность выравнивания поверхностной диффузией. Однако, соотношения, основанные на предположении о выравнивании через объемную диффузию, выведенные в [16], не позволяют истолковать явления, которые наблюдаются в присутствии таких веществ, как камфара и адамантанол.

Если предположить, как это было сделано в [16], что изменение концентрации органического вещества происходит в результате обеднения раствора, вызванного самим процессом адсорбции, то можно принять, что

$$\frac{\partial c_{\text{орг}}}{\partial x} \simeq k\Gamma$$

и тогда

$$v \simeq k'D_s \frac{\partial \Gamma}{\partial c_{\text{орг}}}, \quad (17)$$

где k и k' — некоторые постоянные.

Таким образом, зависимость скорости тангенциальных движений поверхности капли от потенциала должна быть аналогична зависимости от потенциала величины $\partial \Gamma / \partial c_{\text{орг}}$.

С целью проверки этого вывода были проведены расчеты зависимостей $\partial \Gamma / \partial c_{\text{орг}}$, E для адсорбции адамантанол-1 [22, 23], борнеола [22, 23], 2-оксаадамантана [26] и 2-оксатвистана из экспериментальных S, E -кривых и полученные данные сопоставлены с соответствующими I, E -кривыми. При возникновении тока, текущего на каплю (I), эффекты, связанные с радиальным расширением капли и размещиванием, вызванным тангенциальным движением поверхности, суммируются. В настоящее время не существует количественной теории, связывающей общий ток, текущий на каплю, с токами, которые возникали бы при наличии в отдельности радиального расширения капли (I_r) и тангенциальных движений поверхности (I_t). В [83] была показана практическая применимость приближенного соотношения

$$I \simeq (I_r^2 + I_t^2)^{1/2}. \quad (18)$$

С другой стороны, согласно [80]:

$$I_t = k'' v^{1/2}. \quad (19)$$

Это уравнение выведено в предположении ламинарного режима течения жидкости. Переход к турбулентному режиму должен вызвать повышение показателя у v [80]. Таким образом,

$$I \simeq (I_r^2 + k''' v^n)^{1/2}, \quad (20)$$

где $1 < n < 2$. Поскольку при рассмотрении явлений, связанных со спонтанными движениями поверхности ртути при адсорбции ПАОВ, наиболее интересен случай, когда $I_t \gg I_r$, в первом приближении можно ограничиться сопоставлением I с величиной v , выражаемой уравнением (5).

Необходимые для расчета функции $\partial \Gamma / \partial c_{\text{орг}}$ из соотношения $\Gamma = \Gamma_\infty \theta$ величины θ находились из уравнения (1). Величины $(\partial \Gamma / \partial c_{\text{орг}})_E$ определяли по наклону адсорбционной изотермы. На рис. 21 приведены $(\partial \Gamma / \partial c_{\text{орг}})_E$, E -зависимости при адсорбции 2-оксатвистана. Сопоставление рис. 21 и 3 показывает, что величина $(\partial \Gamma / \partial c_{\text{орг}})_E$ имеет максимальное значение при тех же потенциалах, что и I при соответствующей концентрации, и повторяет ход I, E -кривых, снятых в растворах с теми же концентрациями 2-оксатвистана. Более детальное сопоставление I, E - и $(\partial \Gamma / \partial c_{\text{орг}})_E$, E -кривых в растворах соответствующего состава дано на рис. 22—24. При концентрациях 2-оксатвистана, меньших или равных $8,0 \cdot 10^{-5}$ М, как I, E -, так и $(\partial \Gamma / \partial c_{\text{орг}})_E$, E -кривые проходят через максимум вблизи ПНЗ (рис. 22). При повышении концентрации максимум на обеих кривых расщепляется, однако сохраняется практическое совпадение потенциалов максимумов величин $\partial \Gamma / \partial c_{\text{орг}}$ и I (рис. 23). При дальнейшем повышении концентрации потенциалы максимумов на обеих кривых приближаются к потенциалам пиков десорбции (рис. 24) и в пределе совпадают с ними.

Изложенная выше теория не позволяет в настоящее время строго рассчитать величины токов при наличии тангенциальных движений поверхности ртутного электрода ввиду приближенного характера всей трактовки вопроса, однако существование корреляции между возникновением максимумов третьего рода и потенциалом максимальной крутизны Γ , $c_{\text{орг}}$ -зависимости при адсорбции веществ, образующих на границе ртуть/раствор двумерные конденсированные слои, не вызывает сомнений.

Изложенное выше объяснение механизма возникновения полярографических максимумов третьего рода основано на представлении об априорном существовании на подвижной межфазной границе тангенциальных движений при неравновесной адсорбции ПАОВ и об ослаблении эффекта торможения движений при определенных степенях заполнения ПАОВ, соответствующих максимальным значениям функции $\partial \Gamma / \partial c_{\text{орг}}$. Такая трактовка вопроса не связывает возникновение тангенциальных движений третьего рода с особенностями строения адсорбционного слоя, в частности, не объясняет, почему рассматриваемые явления наблюдаются лишь в присутствии на поверхности ртути двумерных конденсированных слоев. Вывод уравнения (17) как уже упоминалось выше, следан в предположении, что выравнивание поверхностных концентраций происходит, в основном, по механизму поверхностной диффузии. Однако, согласно работам [84—86], посвященным исследованию спонтанных дви-

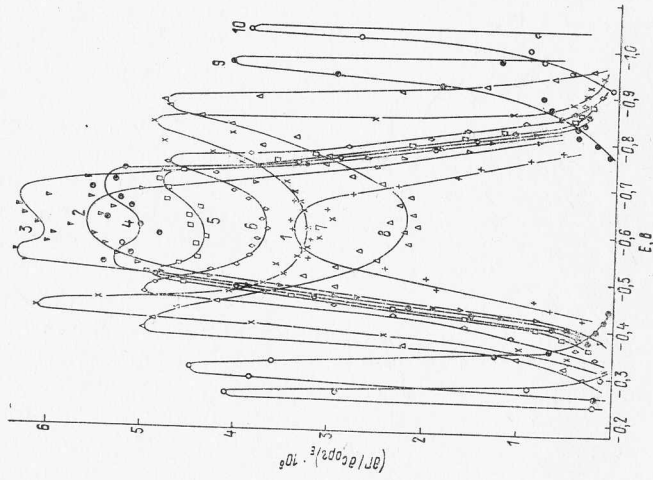


Рис. 21. Зависимость $(\partial \Gamma / \partial C_{\text{орг}})_E$ от потенциала в растворе 1 M Na_2SO_4 с добавками 2-оксантистана в концентрациях (моль/л): 1- $8 \cdot 10^{-4}$; 2- $8,5 \cdot 10^{-4}$; 3- $9 \cdot 10^{-4}$; 4- $9,5 \cdot 10^{-4}$; 5- 10^{-4} ; 6- $1,1 \cdot 10^{-4}$; 7- $1,3 \cdot 10^{-4}$; 8- $1,5 \cdot 10^{-4}$; 9- $2,4 \cdot 10^{-4}$; 10- $3,3 \cdot 10^{-4}$.

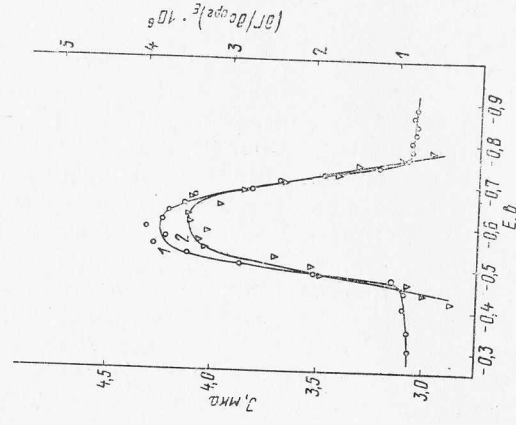


Рис. 22. Сопоставление $(\partial \Gamma / \partial C_{\text{орг}})_E$ и I, E -кривой при концентрации 2-оксантистана $8 \cdot 10^{-5}$ M: 1- I, E -кривая в растворе 10^{-3} н. AgNO_3 + 1 M Na_2SO_4 + 2-оксантистан; 2- $(\partial \Gamma / \partial C)_E$, E-кривая в 1 M Na_2SO_4 + 2-оксантистан.

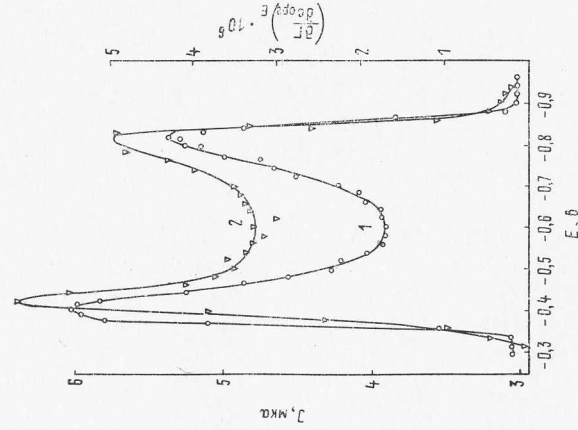


Рис. 23. Сопоставление $(\partial \Gamma / \partial C_{\text{орг}})_E$, E - и I, E -кривых при концентрации 2-оксантистана на $1,3 \cdot 10^{-4}$ M: 1- I, E -кривая в растворе 10^{-3} н. AgNO_3 + 1 M Na_2SO_4 + 2-оксантистан; 2- $(\partial \Gamma / \partial C)_E$, E-кривая в 1 M Na_2SO_4 + 2-оксантистан.

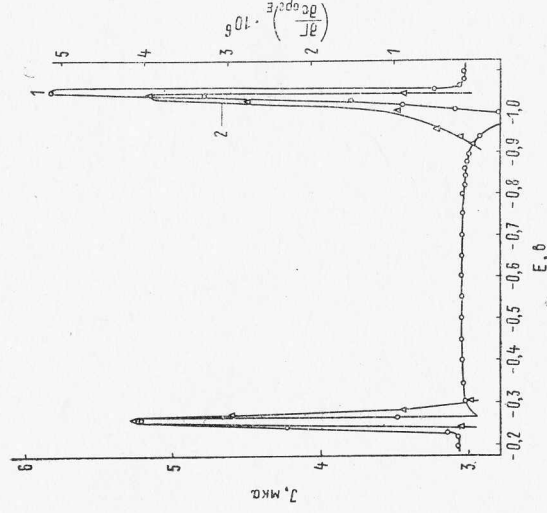


Рис. 24. Сопоставление $(\partial \Gamma / \partial C_{\text{орг}})_E$, E - и I, E -кривых при концентрации 2-оксантистана $3,3 \cdot 10^{-4}$ M: 1- I, E -кривая в растворе 10^{-3} н. AgNO_3 + 1 M Na_2SO_4 + 2-оксантистан; 2- $(\partial \Gamma / \partial C)_E$, E-кривая в 1 M Na_2SO_4 + 2-оксантистан.

жений на подвижных межфазных границах, поверхностная конвенция в системах жидкость/газ оказывает значительно более сильное выравнивающее воздействие на поле концентрации адсорбированного вещества, чем поверхностная диффузия.

Существует обширная литература по изучению явлений гидродинамической неустойчивости на границах жидкость/газ и жидкость/жидкость, причиной которых является возникновение градиентов поверхностного натяжения при протекании различных физико-химических процессов в этих системах, далеких от равновесного состояния, и являются формой, в которой устанавливается равновесие между фазами. Существуют различные типы гидродинамической неустойчивости, известные под общим названием эффекта Марангони и часто проявляющиеся при проведении ряда производственных процессов [87—89] и в научных исследованиях [14, 90—92].

Различные виды гидродинамической неустойчивости наступают при переносе тепла или массы через подвижную межфазную границу, при протекании на этой границе экзотермической реакции с участием растворенных в обеих фазах веществ или при деформации упругого адсорбционного слоя ПАОВ на границе двух фаз. Обычно теоретическое рассмотрение этих явлений основывается на гидродинамической теории устойчивости к малым возмущениям. Роль этих возмущений в реальных условиях играют градиенты поверхностного натяжения, появляющиеся из-за наличия на поверхности градиентов концентрации или температуры. Причиной появления последних являются флуктуации, возникающие при протекании различных процессов на подвижных межфазных границах. Стерлинг и Скривен [31] установили критерии гидродинамической неустойчивости, основанные на сравнении вязкостей двух фаз, коэффициентов диффузии вещества, переходящего из одной фазы в другую, и на анализе зависимости пограничного натяжения от концентрации этого вещества. Эти критерии широко используются для исследования различных типов гидродинамической неустойчивости [90, 91].

В ряде работ проанализировано влияние адсорбции ПАОВ на гидродинамическую устойчивость подвижных межфазных границ [31, 84—86, 93]. В общем случае присутствие слоя ПАОВ на межфазной границе должно приводить к гашению спонтанных движений. Однако при определенном характере зависимости поверхностного натяжения от гиббсовской адсорбции присутствие ПАОВ может приводить к возникновению неустойчивости, обусловленной локальными изменениями межфазного поверхностного натяжения при массообмене. В работе [93] было показано, что существует критическая величина производной $(\partial \ln c_{\text{орг}} / \partial \ln \Gamma)$, характеризующей крутизну адсорбционной изотермы, которая разграничивает области устойчивых и неустойчивых гидродинамических потоков на поверхности. Посколь-

ку в случае S-образной изотермы адсорбции график зависимости этой производной от Γ имеет вид кривой с минимумом, должна существовать область значений адсорбции ПАОВ, наиболее благоприятная для проявления гидродинамической неустойчивости. Таким образом, вывод, сделанный в этой работе, качественно согласуется с результатами работы [23], хотя подход, развитый в [93] для объяснения возникновения гидродинамической неустойчивости межфазной границы при адсорбции ПАОВ, обладающих S-образной изотермой адсорбции, иной, чем в [23]. Следует отметить, что в работе [93] появление спонтанных движений на поверхности объяснено изменением гидродинамических свойств межфазной границы при адсорбции ПАОВ, обладающих S-образной изотермой адсорбции, а в [23] это же явление связывается с ослаблением торможения движений на подвижной межфазной границе при заполнениях, соответствующих максимальным значениям функции $\partial \Gamma / \partial c_{\text{орг}}$.

Полярнографические максимумы третьего рода, причиной которых являются движения поверхности ртутного электрода при адсорбции некоторых ПАОВ, по всей вероятности, можно рассматривать как частный случай эффекта Марангони. Вероятно, наиболее близким к тангенциальным движениям третьего рода гидродинамической неустойчивости является случай, изученный в работе [92]. Авторами исследовано возникновение движений в отсутствие массопереноса на поверхности жидкой фазы, на которой адсорбирована упругая пленка ПАОВ, подвергающаяся деформации вследствие направленного движения внутри объемной фазы. Вероятно, представления, развитые для этого случая, могут быть использованы для создания количественной теории максимумов третьего рода. При построении такой теории следует принимать во внимание свойства адсорбционного слоя ПАОВ, поскольку между формой адсорбционной изотермы и возникновением тангенциальных движений третьего рода на границе ртуть/раствор существует тесная связь. Аналогичный вывод был сделан в изложенной выше работе [93] при изучении границы жидкость/газ, что указывает на общность в возникновении спонтанных движений при адсорбции ПАОВ на различных подвижных межфазных границах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Heyrovský I., Šimunek R. «Philos. Mag.», 1929, 7, 951.
2. Heryasymenko P., Heyrovský I., Tančákivsky K. «Trans. Faraday Soc.», 1929, 25, 1.
3. Гейровский Я., Кута Я. Основы полярнографии. М., «Мир», 1965.
4. Крюкова Т. А., Синякова С. И., Арефьева Т. В. Полярнографический анализ. М., Госхимиздат, 1959.
5. Bauer H. H. Electroanal. Chemistry, V. 8. N.-Y., 1975, p. 169.
6. Фрумкин А. Н., Брунс Б. Н. «Acta physicochimica URSS», 1934, 1, 232.

7. Брунс Б., Фрумкин А., Иофа З., Ванюкова Л., Золотаревская С. «Ж. физ. химии», 1939, 13, 785.
8. Крюкова Т. А. «Ж. физ. химии», 1947, 21, 366.
9. Antweiler H. I. «Z. Electrochem.», 1938, 44, 831.
10. Hemming I., Berg H. «J. Electroanal. Chem.», 1964, 8, 291.
11. De Levie R. «J. Electroanal. Chem.», 1965, 9, 311.
12. Крюкова Т. А. «Ж. физ. химии», 1946, 20, 1179.
13. Крюкова Т. А. «Ж. физ. химии», 1947, 21, 315.
14. Фрумкин А. Н., Стенина Е. В., Федорович Н. В. «Электрохимия», 1970, 6, 1572.
15. Doss K., Venkatesan D. «Proc. Indian Acad. Sci.», 1959, 49, 129.
16. Фрумкин А. Н., Сатьянараяна С., Николаева-Федорович Н. В. «Изв. АН СССР. Отд. хим. н.», 1962, 1977.
17. Sathyanarayana S. «J. Electroanal. Chem.», 1965, 10, 56.
18. Фрумкин А. Н., Стенина Е. В., Николаева-Федорович Н. В., Петухова Г. Н., Юсупова В. А., Шокова Э. А. «Докл. АН СССР», 1971, 201, 1406.
19. Николаева-Федорович Н. В., Стенина Е. В., Петухова Г. Н., Юсупова В. А., Шокова Э. А. «Электрохимия», 1972, 8, 157.
20. Фрумкин А. Н., Стенина Е. В., Дамаскин Б. Б., Юсупова В. А., Федорович Н. В., Петухова Г. Н. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. III. Тарту, 1972, с. 285.
21. Frumkin A. N., Stenina E. V., Nikolaeva-Fedorovich N. V., Petukhova G. N., Yusupova V. A. «Rev. Roumaine Chim.», 1972, 17, 155.
22. Frumkin A. N., Fedorovich N. V., Damaskin B. B., Stenina E. V., Krylov V. S. «J. Electroanal. Chem.», 1974, 50, 103.
23. Фрумкин А. Н., Федорович Н. В., Дамаскин Б. Б., Стенина Е. В., Крылов В. С. «Электрохимия», 1974, 10, 1452.
24. Стенина Е. В., Николаева-Федорович Н. В., Петухова Г. Н., Юсупова В. А. «Вестн. МГУ» сер. хим. № 1, 1974, 60.
25. Stenina E. V., Frumkin A. N., Nikolaeva-Fedorovich N. V., Osipov I. V. «J. Electroanal. Chem.», 1975, 62, 11.
26. Стенина Е. В., Николаева-Федорович Н. В., Бурая И. И. «Электрохимия», 1975, 11, 1613.
27. Стенина Е. В., Фрумкин А. Н., Осипов И. В., Федорович Н. В. «Электрохимия», 1976, 12, 1149.
28. Фрумкин А. Н., Стенина Е. В., Федорович Н. В., Дамаскин Б. Б. Тезисы VII Международного конгресса по ПАОВ. М., 1976, В, с. 146.
29. Стенина Е. В., Федорович Н. В., Петухова Г. Н. «Электрохимия», (в печати).
30. Березина Н. П., Николаева-Федорович Н. В. «Электрохимия», 1967, 3, 3.
31. Sterling C. V., Scriven L. E. «A. I. Ch. E. Journal.», 1959, 5, 514.
32. Linde H., Schwarz F., Zirkel Ch. «Z. phys. Chem.», 1964, 225, 72.
33. Иванов В. Ф., Иофа З. А. «Ж. физ. химии», 1962, 36, 1080.
34. Дяткина С. Л., Дамаскин Б. Б., Федорович Н. В., Стенина Е. В., Юсупова В. А. «Электрохимия», 1973, 9, 1283.
35. Дяткина С. Л., Дамаскин Б. Б., Стенина Е. В., Федорович Н. В. «Электрохимия», 1974, 10, 318.
36. Фрумкин А. Н., Дамаскин Б. Б. Современные аспекты электрохимии. М., «Мир», 1967, с. 170.
37. Baikerigar K. G., Sathyanarayana S. «J. Electroanal. Chem.», 1970, 24, 333.
38. Тедорадзе Г., Золотовицкий Я. «Электрохимия», 1965, 1, 201.
39. Дамаскин Б. Б. «Электрохимия», 1965, 1, 255.
40. Фрумкин А. Н. «Труды химического института им. Л. Я. Карпова», 1925, вып. 4, 56.
41. Абрамзон А. А. Поверхностно-активные вещества. Л., «Химия», 1975.
42. Ries E., Walker C. «J. Coll. Sci.», 1961, 16, 361.
43. Ries H. E., Matsumoto M., Uyeda N., Suito E. VII International Congress on surface active substances, short lecture programme. М., 1976.
44. Эршлер А. Б., Крылов В. С. «Электрохимия», 1976, 12, 1406.
45. Loveland I. W., Elwing P. I. «J. Phys. Chem.», 1952, 56, 935, 941, 945.
46. Gupta S. L. «Proc. Indian Acad. Sci.», 1958, A47, 254.
47. Eda K. «J. Chem. Soc. Japan», 1959, 80, 349, 461, 465, 708.
48. Jehring H. Chem. zvesti, 1964, 18, 313.
49. Jehring H., Retter U., Weiss A. «J. Electroanal. Chem.», 1974, 52, 55.
50. Sathyanarayana S., Baikerigar K. G. «J. Electroanal. Chem.», 1969, 21, 449.
51. Адам Н. К. Физико-химия поверхностей. М., Гостехиздат, 1947.
52. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Батраков В. В. Адсорбция органических соединений на электродах. М., «Наука», 1968, гл. III, IV.
53. Moussa A. A., Sammour H. M., Ghaly H. A., «Egypt. J. Chem.», 1959, 2, 169.
54. Jehring H. «Z. phys. Chem.», 1964, 226, 59.
55. Lorenz W. «Z. Electrochem.», 1958, 62, 192.
56. Стромберг А. Г., Загайнова Л. С. «Ж. физ. химии», 1957, 31, 1042.
57. Батраков В. В., Фрумкин А. Н., Сиднин А. И. «Электрохимия», 1974, 10, 216.
58. Батраков В. В., Дамаскин Б. Б., Ипатов Ю. П. «Электрохимия», 1974, 10, 144.
59. Алумаа А., Пальм У. «Уч. записки Тартусск. ун-та», 1976, вып. 378, 61.
60. Дамаскин Б. Б., Дяткина С. Л. «Электрохимия», 1965, 1, 706.
61. Sathyanarayana S., Baikerigar K. G. «J. Electroanal. Chem.», 1970, 25, 209.
62. Retter U., Jehring H. «J. Electroanal. Chem.», 1973, 46, 375.
63. Дамаскин Б. Б., Дяткина С. Л. «Электрохимия», 1966, 2, 981.
64. Эршлер А. Б., Овсянников Н. Н. «Электрохимия», 1973, 9, 947.
65. Стенина Е. В., Николаева-Федорович Н. В. «Электрохимия», 1970, 6, 1723.
66. Damaskin B., Frumkin A., Chizhov A. «J. Electroanal. Chem.», 1970, 28, 93.
67. Фрумкин А. Н., Мелик-Гайказян В. И. «Докл. АН», 1951, 77, 855.
68. Мелик-Гайказян В. И. «Ж. физ. химии», 1952, 26, 560.
69. Delahay P., Fike C. T. «J. Amer. Chem. Soc.», 1958, 80, 2628.
70. Lorenz W., Möckel F. «Z. Electrochem.», 1956, 60, 507, 939.
71. Lorenz W., Schmalz E. O. «Z. Electrochem.», 1958, 62, 301.
72. Фрумкин А. Н. Электрокапиллярные явления и электродные потенциалы. Одесса, 1919.
73. Григорьев Н. Б., Дамаскин Б. Б. Сб. «Новости электрохимии органических соединений». М., «Наука», 1968, с. 66.
74. Эршлер А. В. Сб. «Прогресс электрохимии органических соединений». Т. 1. М., «Наука», 1969, с. 176.
75. Дамаскин Б. Б., Стенина Е. В., Юсупова В. А., Федорович Н. В. «Электрохимия», 1972, 8, 1409.
76. Grahame D. C. «Chem. Revs.», 1947, 41, 441.
77. Дамаскин Б. Б., Батраков В. В. «Электрохимия», 1974, 10, 140.
78. Алумаа А. Р., Пальм У. В. «Электрохимия», 1976, 12, 293.
79. Фрумкин А. Н., Левич В. Г. «Ж. физ. химии», 1947, 21, 1183, 1335.
80. Левич В. Г. Физико-химическая гидродинамика. М., Физматгиз, 1959, 531.
81. Левич В. Г., Кузнецов А. М. «Докл. АН СССР», 1962, 146, 145.

82. Фрумкин А. Н., Левич В. Г. «Ж. физ. химии», 1947, 21, 1183.
 83. Крюкова Т. А., Фрумкин А. Н. «Ж. физ. химии», 1949, 23, 1477.
 84. Brian P. L. T. «A. I. Ch. E. Journal», 1971, 17, 765.
 85. Brian P. L. T., Smith K. A. «A. I. Ch. E. Journal», 1972, 18, 231.
 86. Brian P. L. T., Ross I. R. «A. I. Ch. E. Journal», 1972, 18, 582.
 87. Weh L. «Plaste und Kautschuk», 1973, 2, 138.
 88. Weh L., Linde H. «Plaste und Kautschuk», 1973, 11, 849.
 89. Weh L. «Plaste und Kautschuk», 1974, 3, 221.
 90. Linde H., Sehrт B. «Monatsber. Dtsch. Acad. Wiss.», 1965, 7, 341.
 91. Linde H., Pfaff S., Zirkel Chr. «Z. phys. Chem.», 1964, 225, 72.
 92. Линде Г., Шварц П. «Теор. основы хим. технологии», 1971, 5, 401.
 93. Whitaker S. «Ind. Engng. Chem. Fundamentals», 1964, 3, 132.
 94. Фрумкин А. Н., Сарбаш Ф. С., Федорович Н. В., Стенина Е. В.
«Электрохимия», 1977 (в печати)
-