

К62
И. М. КОЛЬТГОФ И ДЖ. ДЖ. ЛИНГЕЙН

ПОЛЯРОГРАФИЯ
ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
И ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ
АМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ ТИТРОВАНИЯ

3544
ПЕРЕВОД С АНГЛИЙСКОГО
С. И. СИНЯКОВОЙ и С. В. РЕНЦ

под редакцией чл. корр. АН СССР
А. П. ВИНОГРАДОВА

с дополнением
акад. А. Н. ФРУМКИНА



ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ХИМИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
МОСКВА 1948 ЛЕНИНГРАД

МАКСИМУМЫ
НА ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИХ КРИВЫХ
ТОК-НАПРЯЖЕНИЕ

Академик

А. Н. Фрумкин

Максимумы на полярографических кривых ток-напряжение

При возникновении полярографических максимумов сложным образом сочетаются гидродинамические, электрохимические и адсорбционные явления, вследствие чего изложение теории этих максимумов бесспорно нужно отнести к наиболее трудным главам полярографии. Многие особенности наблюдающихся при этом соотношений между поляризацией, током и условиями вытекания ртути пока еще не могут быть однозначно истолкованы; однако физические основы этого комплекса явлений установлены в настоящее время с достаточной ясностью. Всякая теория полярографических максимумов должна объяснить в первую очередь три явления: 1) появление токов, по своей интенсивности превышающих предельный ток диффузии ионов к растущей капле, вычисляемый по уравнению Ильковича — Райтца — Мак-Гиллави; 2) зависимость силы этого тока от потенциала ртутного капельного электрода, приводящую к более или менее резкому переходу от тока максимума к обычному предельному току; 3) подавление токов максимума поверхностно-активными веществами.

В работах Фрумкина и Брунса¹, Брунса, Фрумкина, Иофа, Ванюковой и Золотаревской², Иофа и Фрумкина³ было показано, что возникновение тока, превышающего обычный предельный ток диффузии, связано с дополнительным размешиванием жидкости, вызываемым движением поверхности ртути. Причиной этого движения является неравномерность поляризации поверхности электрода при прохождении тока и возникающие благодаря этой неравномерности различия пограничного натяжения ртути — раствор. Убедительное доказательство связи между появлением максимумов и движением поверхности ртути дают опыты, проведенные при температурах, лежащих вблизи точки замерзания ртути⁴. На рис. 1а дана кривая ток-напряжение для ртутного кагода (диаметр около 5 мм) в подкисленном растворе $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ в смеси метилового спирта и воды при температуре на 1° выше точки замерзания ртути, на рис. 1б та же кривая при температуре на 1° ниже точки замерзания. На кривой рис. 1а имеется типичный максимум, который исчезает при замерзании, останавливающим движение ртути. Все остальные условия электролиза, кроме

¹ Фрумкин и Брунс. Acta physico-chimica URSS. 232 (1934).

² Брунс, Фрумкин, Иофа, Ванюкова и Золотаревская ЖФХ 14, 786 (1939).

³ Иофа и Фрумкин. ДАН 20. 293 (1938).

подвижности поверхности. в этом случае оставались постоянными. Зейдель¹, Антвейлер и Штакельберг показали существование тангенциальных движений поверхности ртути на капельном ртутном электроде; подробное изложение результатов работ последних двух авторов дано проф. Кольцовым в гл. VIII.

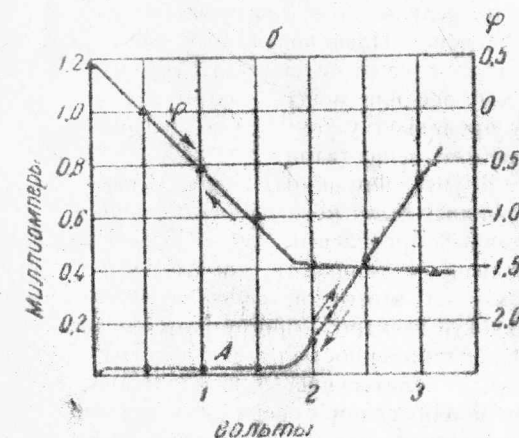
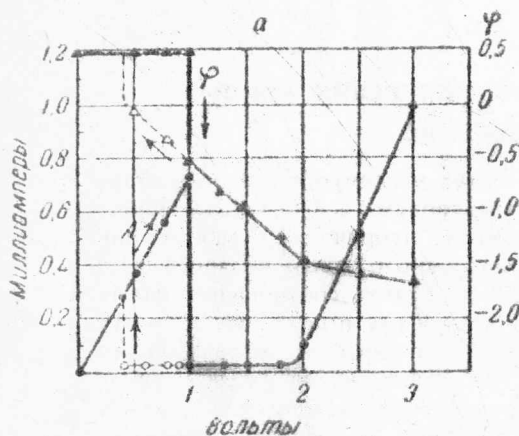


Рис. 1а. Зависимость силы тока I и потенциала ϕ ртутного катода от наложенного напряжения V в выше точки замерзания ртути. Рис. 1б. Зависимость силы тока I и потенциала ϕ ртутного катода от наложенного напряжения V ниже точки замерзания.

а от самого процесса вытекания. Схематическая картина движений, зависящих от вытекания ртути, дана на рис. 3.

При выводе уравнения Ильковича — Райдиля — Мак-Гиллаварри предполагается, что ртутная капля растет, как резиновый шар.

¹ Seidel, Z. angew. Chem, 48, 463 (1935).

² Крюкова и Кабанов, ЖФХ 13, 1454 (1939); там же 15, 473 (1941) ЖОХ 15, 294 (1945).

в который вдувают воздух, т. е. что существует только радиальное движение поверхности ртути. При наличии тангенциального движения



Рис. 2. Движение вблизи капли ртути в растворе 0,1 н. КСl нас. воздухом при потенциале $-0,5$ в (по фотографии Крюковой).

поверхности, независимо от того, под действием каких сил оно возникает, получается дополнительное размешивание жидкости и величина предельного тока диффузии должна возрасти. В. Левиц¹ нашел следующую зависимость между скоростью движения V поверхности капли ртути и величиной тока диффузии из жидкости на каплю:

$$I = 10,7 D^{1/2} V^{1/2} r_d^{3/2} nFc, \quad (1)$$

где остальные обозначения те же, что и в основном тексте.

Непосредственному наблюдению доступно среднее значение I за время вытекания капли. Рассмотрение механизма движения поверхности приводит к выводу, что в условиях, когда значение I близко к предельному, скорости V пропорциональна радиусу капли r_d и, следовательно, I пропорционально r_d^2 или $t^{1/2}$. Отсюда

$$\bar{I} = \frac{3}{5} I = 6,4 D^{1/2} V^{1/2} r_d^{3/2} nFc, \quad (2)$$

где значения величин V и r_d в правой части уравнения относятся к моменту отрыва капли.

Ниже приведено несколько значений $\bar{I}$, вычисленных по уравнению (2) по неопубликованным данным Крюковой и наблюдаемых при тех же

¹ Левиц, ЖФХ, в печати.

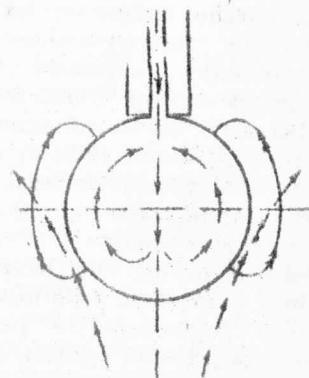


Рис. 3. Вытекание капилляра. Простые стрелки показывают направление движения ртути и раствора, двойные — направление линий поля.

условиях значений $J_{\text{max}} - J_d$, где J_d — обычный предельный ток диффузии. Величины V определялись из движения твердых частиц вблизи нижней части поверхности капли, где скорость движения наибольшая.

Состав раствора	c_d	V	D	$J_{\text{гн.}}$	$J_{\text{max}} - J_d$
0,0006 н. $O_2 + 0,001$ н. KCl^a	$5 \cdot 10^{-2}$	1,7	$1,86 \cdot 10^{-5}$	$23,4 \cdot 10^{-6}$	$18 \cdot 10^{-6}$
0,00057 н. $O_2 + 0,1$ н. KCl	$5 \cdot 10^{-2}$	0,93	$1,86 \cdot 10^{-5}$	$16,5 \cdot 10^{-6}$	$11,2 \cdot 10^{-6}$
0,001 н. $CdCl_2 + 1$ н. KCl	$7 \cdot 10^{-2}$	0,4	$0,72 \cdot 10^{-5}$	$9,5 \cdot 10^{-6}$	$15,8 \cdot 10^{-6}$
0,001 н. $CuSO_4 + 1$ н. KCl	$7 \cdot 10^{-2}$	0,3	$0,72 \cdot 10^{-5}$	$16,8 \cdot 10^{-6}$	$9,5 \cdot 10^{-6}$
0,001 н. $CdCl_2 + 1$ н. KCl	$4 \cdot 10^{-2}$	0,28	$0,72 \cdot 10^{-5}$	$7,0 \cdot 10^{-6}$	$3,4 \cdot 10^{-6}$

^a Измерения тока относились к первой стадии восстановления кислорода, так что для молекулы O_2 принято $n = 2$.

^b В отличие от I_d из уравнения Ильковича I означает предельный ток диффузии при условии тангенциального движения поверхности ртути.

Из таблицы видно, что наблюдаемые значения тока в максимуме всегда несколько ниже вычисленных из скорости движения, как это и следовало ожидать, так как движение вблизи верхней половины капли сильно задерживается концом капилляра. Во всяком случае, вызываемое тангенциальным движением жидкости дополнительное размешивание совершенно достаточно, чтобы обеспечить подачу вещества к катоду, соответствующую наблюдаемому току.

Для того чтобы объяснить зависимость тока в области полярографических максимумов от напряжения, необходимо, очевидно, установить количественную связь между скоростью движения поверхности капли, потенциалом катода и величиной воздействий, вызывающих движение поверхности, т. е. неравномерностью поляризации и скоростью вытекания ртути. Эта задача представляет значительные трудности, которые становятся понятными, если учесть сложность геометрических условий, и полное ее решение в настоящее время невозможно. Левину и автору удалось в последнее время¹ дать количественную теорию для более простых случаев движения капли в однородном электрическом поле и при свободном падении капли, и ряд выводов из этой теории может быть применен к случаю капельного электрода. Ниже мы рассмотрим основные результаты, полученные при развитии этой теории.

Мы начнем изложение с рассмотрения движения в условиях несколько отличающихся от тех, с которыми мы имеем дело в случае капельного электрода, а именно, мы будем считать каплю идеальной

поляризуемой, т. е. предположим, что на поверхности ртути при данном потенциале не происходит электрохимических реакций: ионы раствора не разряжаются и новые ионы не возникают. Такие условия реализуются, например, в широком интервале потенциалов на капле ртути в растворе KCl , из которого удален кислород. Если такую каплю поместить в электрическое поле, то ток, проходящий через раствор, будет обтекать каплю, как это изображено на рис. 4, где стрелками обозначено направление электрических силовых линий. Распределение их вне пределов двойного слоя то же, как если бы вещество капли было изолятором.

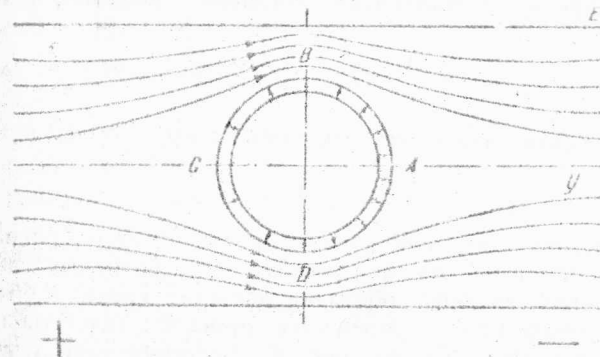


Рис. 4. Схематическое изображение двойного слоя идеальной поляризуемой металлической частицы, помещенной во внешнее электрическое поле. Стрелки показывают направление силовых линий поля.

Однако, внутри капли благодаря металлической проводимости потенциал остается постоянным, и наличие внешнего поля должно, следовательно, привести к перераспределению зарядов в двойном слое. Для того, чтобы могло быть выполнено условие постоянства потенциала внутри капли при наличии внешнего электрического поля, необходимо, чтобы скачок потенциала в двойном слое в правой части капли был бы выше, чем в левой. Если для простоты изобразить двойной слой в виде плоского конденсатора по Гельмгольцу, то картина распределения силовых линий в двойном слое схематически будет соответствовать рис. 4.

На поверхности капли при наличии такого поляризованного двойного слоя должны действовать тангенциальные и нормальные силы, так как пограничное натяжение σ , зависящее согласно уравнению электрокапиллярной кривой от разности потенциалов между раствором и ртутью, в разных точках капли различно. Сила, действующая параллельно поверхности на элемент поверхности ds , которую мы обозначим через $F_t ds$, равна

$$F_t ds = \text{grad } \sigma ds = - \frac{1}{r} \frac{\partial \sigma}{\partial \theta} ds = - \frac{1}{r} \frac{\partial \sigma}{\partial \varphi} \frac{\partial \varphi}{\partial \theta} ds, \quad (3)$$

¹ Фрумкин и Левин, ЖФХ, 19, 573 (1945); Acta physico-chemica URSS, 21, 193 (1946); Фрумкин, Изв. АН СССР, ОХН, 223 (1945); Левин, ЖФХ, в печати.

где θ — угол между радиусом вектором, проведенным из центра сферы, и положительным направлением оси y -ов, а φ — разность потенциалов между раствором и ртутью. Согласно уравнению Липпмана-Гельмгольца, являющемуся основой теории электрокапиллярных явлений:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \eta} = \sigma. \quad (4)$$

С другой стороны, так как внутри металлической капли величина потенциала постоянна, то $\frac{\partial \varphi}{\partial \eta}$ определяется только изменением потенциала в растворе и, следовательно, согласно уравнению электрического поля

$$\frac{1}{r} \frac{\partial \varphi}{\partial \eta} = E_r,$$

где E_r — электрическая сила вдоль поверхности капли. Отсюда

$$F_t = -E_t, \quad (5)$$

т. е. тангенциальная сила, действующая на поверхность, равна силе, которая бы действовала на поверхность со свободным зарядом, равным $-\sigma$ (заряду внешней обкладки двойного слоя). К этому же выводу можно легко прийти, пользуясь простой гельмгольцевской моделью двойного слоя, как на рис. 4. Действительно, у внешней границы двойного слоя напряжение поля равно E_t , и сила, действующая на нее, равна на единицу поверхности $-E_t e$. Внутри металла напряжение поля равно нулю, а следовательно, обращается в нуль и сила, действующая на внутреннюю обкладку двойного слоя.

Вывод значения тангенциальной силы, приведенной выше, имеет более общий характер и не связан с какой-либо определенной моделью двойного слоя. Из уравнения (5) видно, что величина тангенциальной силы достигает своего наибольшего значения в точках B и D и обращается вместе с E_t в нуль в точках A и C (см. рис. 4). Однако так как сумма зарядов на капле равна нулю, то и сумма сил, действующих на каплю, также должна обращаться в нуль. Действительно, помимо тангенциальных сил на каплю действуют еще силы электрического характера нормально к поверхности. О величине их легче всего составить себе представление, принимая во внимание, что лапласовское давление, направленное в каждой точке поверхности сферы к ее центру, равно $\frac{2\sigma}{r}$.

Если бы не было внешнего электрического поля, сумма этих нормальных давлений обращалась бы в нуль и приводила бы только

¹ См. например, М. Делл, Основы теоретической и экспериментальной электрохимии, стр. 401, ОНТИ, 1937.

к всестороннему сжатию капли. При наличии внешнего поля величина σ в правой части капли выше, чем в левой, так как

$$\sigma = \sigma_0 - \Delta\sigma,$$

где σ_0 — пограничное натяжение на незаряженной поверхности ртути, а $\Delta\sigma$ — понижение его, вызванное зарядами двойного слоя, плотность которых в правой части капли больше, чем в левой. Следовательно, нормальное давление в левой части капли, например в точке C , выше, чем в правой части (точка A).

Наблюдаемый эффект можно истолковать таким образом: из лапласовского давления незаряженной поверхности $\frac{2\sigma_0}{r}$ вычитается электрическая сила на единицу поверхности F_n , равная $\frac{2\Delta\sigma}{r}$ и направленная от центра сферы; величина F_n больше в правой части капли, чем в левой.

Результирующая всех сил F_n , очевидно, направлена по силовым линиям внешнего электрического поля (рисунок 5). Подсчет показывает, что совокупность всех сил F_t и F_n , действующая на каплю, равна нулю, как этого и следовало ожидать, поскольку полный заряд капли равен нулю. Однако, тангенциальные силы достигают своего наибольшего значения у верхнего и нижнего края капли, в то время как слагающая нормальных сил по оси y -ов — в средней части капли. В результате в капле возникают вихревые движения, направление которых обозначено на рис. 5 маленькими стрелками.

Движущаяся поверхность ртути увлекает прилегающие слои раствора и благодаря этим движениям возникает реактивное отталкивание от окружающей массы жидкости, которое приводит к движению положительно заряженной капли в целом по направлению поля. Очевидно, что для отрицательно заряженной капли направление движения капли будет обратное. Гидродинамическая теория этого движения приводит к следующему выражению для скорости:

$$U = \frac{eEr}{2\eta + 3\eta'}, \quad (6)$$

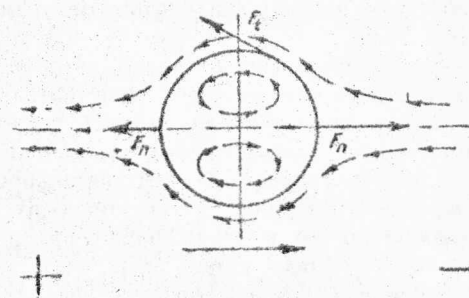


Рис. 5. Движение капли ртути в растворе электролита под действием электрического поля. Маленькими стрелками обозначено направление движения раствора и ртути в каждой точке, большая стрелка внизу показывает направление движения капли в целом.

где z — заряд единицы поверхности, E — напряжение поля на большом расстоянии от капли, r — радиус капли, η и η' — соответственно вязкости воды и ртути. Вычисленные по уравнению (6) скорости U очень велики; при радиусах капли порядка 10^{-3} см они в 10^5 превосходят обычные электрокинетические скорости твердых частиц или жидких непроволящих капель.

Возможность возникновения под действием сравнительно слабых полей значительных тангенциальных скоростей движения поверхности имеет основное значение для появления полярнографических максимумов. Христиансен¹ еще в 1903 г. показал, что под действием внешнего электрического поля капли ртути в растворе электролита приходят в движение и связал это движение с изменением пограничного натяжения при прохождении тока через каплю. Объяснение Христиансена, в основных чертах правильное, носило, однако, чисто качественный характер; кроме того, как видно из вышеизложенного, для возникновения электрокапиллярных движений существенно не прохождение тока через каплю (явление электролиза), а наличие электрического поля в жидкости. Ниже мы еще вернемся к этому обстоятельству.

Наиболее существенно, однако, что и уравнение (6) не описывает полностью этого явления. Действительно, мы до сих пор считали, что поле вблизи капли зависит только от заданных во внешнем пространстве электрических условий и что движение поверхности ртути на него не влияет. В действительности, так как поверхность ртути заряжена, то движение ее приводит к накоплению зарядов на одном конце капли и уменьшению их плотности на другом, что изменяет пол вблизи капли. Для того чтобы разобраться в этом явлении, лучше всего рассмотреть сначала случай, когда движение капли вызвано не электрическим полем в жидкости, а силой тяжести, например, при вытекании капли (рис. 3), тем более, что последний случай имеет также непосредственное значение для полярнографического анализа.

При вытекании капли струя ртути, выходящая из капилляра, должна пройти через каплю до ее нижней поверхности и создать в ней вихревые движения, подобные тем, которые изображены на рис. 3. Как это показал Антвейлер, в случае вытекания капли воды такие движения внутри капли можно сделать доступными наблюдению, применяя окрашенный раствор. В случае капли ртути в растворе электролита, поверхность которой несет заряды двойного слоя, явление, однако, осложняется. Тангенциальное движение поверхности ртути сносит заряды к верхней части капли, увеличивая там их плотность. Благодаря этому в растворе между верхней и нижней частью капли возникает разность потенциалов, которая частично

выравнивается током, проходящим через раствор. Направление линий тока дано на рис. 3 двойными стрелками.

Из того, что было сказано выше о действии поля на заряженную поверхность, очевидно, следует, что возникающая разность потенциалов должна задерживать движение поверхности, которое ее породило. Дальнейший результат определяется соотношением между зарядом поверхности, электропроводностью и вязкостью раствора. При большой электропроводности и малом заряде возникающая разность потенциалов почти полностью выравнивается электропроводностью раствора, и движение ртути происходит беспрепятственно. Напротив, при малой электропроводности и высоком заряде разность потенциалов может достигнуть значительной величины. Предельная ее величина определяется, очевидно, тем, что при достаточно больших ее значениях происходит практически полная остановка тангенциального движения поверхности и при вытекании капля растет только радиально.

Количественная теория этого явления приводит к выводу:

$$V = V_0 \frac{2\eta + 3\eta'}{2\eta + 3\eta' + \frac{z^2}{\kappa}}, \quad (7)$$

где V — тангенциальная скорость движения поверхности капли, V_0 — скорость при тех же условиях вытекания для незаряженной поверхности, κ — электропроводность раствора, а остальные обозначения имеют прежний смысл. Уравнение (7) было строго выведено для несколько более простого в гидродинамическом отношении случая свободного падения капли, но может быть распространено с достаточным приближением и на случай вытекания капли. Из уравнения (7) следует, что характер движения поверхности зависит от безразмерной величины:

$$l = \frac{\epsilon^2}{\kappa(2\eta + 3\eta')}.$$

Если $l \ll 1$, $V \sim V_0$ и заряд капли практически не влияет на движение поверхности, что соответствует первому из разобранных выше случаев. Напротив, если $l \gg 1$, отношение V/V_0 делается очень малым и движение почти полностью останавливается (второй случай).

Легко сообразить, что возникновение тормозящего поля при движении заряженной поверхности должно быть учтено и при рассмотрении движения капли под действием внешнего электрического

¹ Christiansen, Ann. Phys. (4), 12, 1072 (1903).

поля. Действительно, и в этом случае заряды внешней обкладки двойного слоя накапливаются у заднего конца движущейся капли, и между передним и задним концом капли возникает разность потенциалов, которая для положительно заряженной капли имеет положительный знак, т. е. знак, обратный падению потенциала, созданному в растворе внешним полем. Последнее, таким образом, оказывается ослабленным, причем величина этого эффекта опять-таки зависит от заряда поверхности, электропроводности и вязкости раствора.

Физический смысл этого явления может быть сформулирован еще несколько иным образом. При установлении распределения линий тока в растворе мы считали, что ток совершенно не проходит через поляризованную каплю. При учете движения поверхности капли в это представление нужно внести поправку, поскольку перенос зарядов двойного слоя движущейся поверхностью ртути создает некоторую (конвективную) поверхностную электропроводность капли, наличие которой искажает распределение линий тока, изображенное на рис. 4.

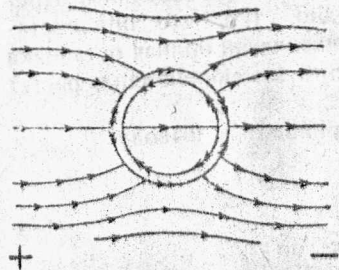


Рис. 6. Распределение линий тока при учете конвективной электропроводности для «идеально поляризуемой» капли ртути (простые стрелки обозначают линии тока электропроводности в растворе и металле, двойные — линии конвективно-го тока в двойном слое. Направление конвективного тока во внешней и во внутренней обкладках противоположно, так как обе обкладки движутся в одну сторону, но несут заряды обратного знака.)

картина меняется и в пределе приближается к распределению линий тока, соответствующему прохождению тока через среду, в которой находится проводящий шар, беспрепятственно пропускающий ток (рис. 6). При распределении линий тока, изображенном на рис. 6, ток электропроводности, принимаемый каплей, полностью переходит в конвективный ток движения поверхности. Так как последний пропорционален величине V_a , то в этих условиях скорость движения должна падать при увеличении заряда, а не расти, как в случае капли в хорошо проводящей среде, изображенной на рис. 4. Полная теория движения капли в электрическом поле приводит к следующему выражению для скорости движения капли в целом:

$$U = \frac{\epsilon E r}{2\eta + 3\eta' + \frac{\epsilon^2}{\chi}} \quad (8)$$

Если отношение $I = \frac{\epsilon^2}{\chi(2\eta + 3\eta')}$ мало, уравнение (8) переходит в вышеприведенное уравнение (6). При $I \gg 1$, однако, получается:

$$U = \frac{Er\chi}{\epsilon} \quad (9)$$

В этом случае скорость обратно пропорциональна заряду. В работе Брунса, Фрумкина и др.¹ было впервые указано, на то, что заряд капли, обуславливающий движение капли, может также уменьшать его скорость. Согласно уравнению (8) скорость капли проходит через максимум при значении

$$\epsilon_{\max} = \chi^{1/2} (2\eta + 3\eta')^{1/2} \quad (10)$$

Это максимальное значение скорости равно

$$U_{\max} = \frac{1}{2} \frac{Er\chi^{1/2}}{(2\eta + 3\eta')^{1/2}} \quad (11)$$

Если вместо силы поля E мы введем величину $j = Ex$, т. е. исходную плотность тока в окружающем растворе, то получим вместо уравнения (8):

$$U = \frac{rj\epsilon}{(2\eta + 3\eta')\chi + \epsilon^2} \quad (8a)$$

и вместо уравнения (11):

$$U_{\max} = \frac{1}{2} \frac{rj}{\chi^{1/2} (2\eta + 3\eta')^{1/2}} \quad (11a)$$

Таким образом, разбор механизма движения заряженной поверхности в простейшем случае «идеально поляризуемой» капли приводит нас к следующим выводам:

1. Если движение вызвано силой тяжести, как в случае вытекания ртути, то скорость его, согласно уравнению (7), убывает при возрастании заряда и уменьшении электропроводности. Тангенциальные движения поверхности, вызванные вытеканием, должны поэтому особенно хорошо проявляться вблизи электрокапиллярного максимума и в хорошо проводящих растворах.

2. Если движение вызвано внешним электрическим полем, то скорость его, равная нулю в электрокапиллярном максимуме, т. е. при нуле заряда, проходит через максимум, при значении заряда, определяемом уравнением (10), и при дальнейшем увеличении заряда падает. При постоянном значении заряда капли и силы тока, протекающей через раствор, скорость убывает при возрастании электро-

¹ Брунс, Фрумкин, Иофа, Ванюкова и Золотаревская ЖФХ 13, 786 (1939).

проводности; то же имеет место согласно уравнению (11а) и для максимальной скорости.

Все эти выводы были получены для идеально поляризуемой капли, на поверхности которой не протекает электрохимической реакции.

Первый вывод был подтвержден наблюдениями Крюковой¹ над явлениями извлечения в живкости твердых частиц вблизи поверхности ртути, вытекающей при различных потенциалах в обескислороженных растворах КСД различной концентрации. Вывод о существовании максимума скорости капли ртути при определенном значении заряда был качественно подтвержден наблюдениями Батонкой над отклонением капель ртути, падающих в водно-глицериновой смеси под действием горизонтального поля.

Для того чтобы использовать эти результаты в случае капельного электрода, необходимо в первую очередь освободиться от допущения, согласно которому граница раствор—металл является идеально поляризуемой. Если через границу металл—раствор может проходить электрический ток, например, если раствор содержит ионы ртути, картина явления делается гораздо более сложной. Если бы прохождение тока совершалось беспрепятственно, т. е. не было бы никакой поляризации, то разность потенциалов между раствором и ртутью оставалась бы постоянной во всех точках поверхности и скорость движения поверхности равнялась нулю. В действительности, прохождение тока изменяет разность потенциалов между металлом и раствором. В том случае, когда это изменение мало (то сравнено с величиной $\frac{RT}{F}$), между плотностью тока i , проходящего через границу металл—раствор, и изменением разности потенциалов $\Delta\varphi$ существует линейное соотношение:

$$\Delta\varphi = -\omega/i, \quad (12)$$

где ω —некоторая постоянная. Рассмотрим, например, случай поверхности ртути в растворе ртутной соли. Разности потенциалов между металлом и раствором равна по уравнению для концентрационной поляризации:

$$\varphi = \frac{RT}{F} \ln \left(1 - \frac{j}{j_d} \right) + \varphi_0, \quad (13)$$

где φ_0 разность потенциалов в отсутствие тока, а j_d —плотность предельного тока диффузии ионов ртути.

Если величина j достаточно мала, то уравнение (13) превращается в

$$\Delta\varphi = \varphi - \varphi_0 = -\frac{RT}{2Fj_d} j,$$

¹ Фрумкин и Левин, *Актa physico-chemica URSS* 21, 209 (1946); Крюкова ЖФХ, 21, 365 (1947).

что идентично уравнению (12), если положить

$$\omega = \frac{RT}{2Fj_d}. \quad (14)$$

Таким образом, в случае концентрационной поляризации, величина ω , выражающая как бы сопротивление поверхности прохождению тока, обратно пропорциональна предельному току диффузии и, следовательно, концентрации реагирующего вещества. Для других случаев поляризации величина ω имеет несколько иное значение, зависящее от кинетики электрохимического процесса, на чем мы, однако, здесь не будем останавливаться. Очевидно, что при малом значении ω , поляризации капли уменьшается и скорость ее движения падает. Обратно, при больших значениях ω мы приближаемся к случаю, рассмотренному первоначально. Иными словами, скорость движения капли при прочих постоянных условиях должна уменьшаться при уменьшении величины ω , являющейся мерой поляризуемости капли. Количественное решение задачи возможно, однако, только, если ω имеет постоянное значение вдоль всей поверхности капли. В этом случае вместо уравнения (8) получаем:

$$U = \frac{Er}{(2\eta + 3\eta') \left(1 + \frac{r}{2\omega} \right) + \frac{\epsilon^2}{\omega}}. \quad (15)$$

Согласно уравнению (8) уменьшение ω , действительно, вызывает уменьшение U , однако, как показывают и численные расчеты, в большинстве случаев этот эффект не настолько велик, чтобы вызвать качественное изменение картины явления, так что основные выводы, полученные выше, сохраняют свою силу. Вывод уравнения (15) предполагает, как уже было указано, постоянство величины ω по всей поверхности капли. В действительности, однако, величина ω в различных частях капли различна. В этом легко убедиться, если вновь обратиться к рис. 5.

Вследствие движения поверхности ртути струя раствора поступает к передней (на рисунке правой) части капли и попадает к задней (на рисунке левой) части капли, уже изменив свою скорость и состав в соприкосновении с поверхностью капли. Величина ω в передней и задней части поверхности капли поэтому различна, что не соответствует условиям вывода уравнения (15), которое можно, следовательно, рассматривать только как приближенное. С этой оговоркой мы должны его использовать в дальнейшем. Обозначим через $\Delta\Phi_0$ разность потенциалов между крайними точками капли по направлению линий поля (точки С и А, рис. 4), тогда из распределения электрического поля вблизи капли следует для идеально поляризуемой капли:

$$\Delta\Phi_0 = 3Er. \quad (16)$$

Возможность прохождения тока через каплю уменьшает величину $\Delta\Phi_0$. В общем случае:

$$\Delta\Phi_0 = \frac{3E\tau}{\left(1 + \frac{r}{2\pi w}\right)} \quad (16a)$$

Уравнения (16) и (16a), выведенные из обычных законов электростатики, не учитывают того изменения поля, которое вызывается движением заряженной поверхности. Иначе говоря, $\Delta\Phi_0$ выражает разность потенциалов, которая установилась бы между двумя точками капли, если бы поверхность капли не была заряжена. Подставляя выражение для $\Delta\Phi_0$ из уравнения (16a) в уравнение (15), мы получаем:

$$U = \frac{\Delta\Phi_0}{3} \frac{e}{2\eta + 3\eta' + \frac{e^2}{x} \left(1 + \frac{r}{2\pi w}\right)^{-1}} = (\Delta\Phi_0) u_0 \quad (17)$$

где величина u_0 обозначает скорость движения поверхности при падении потенциала вдоль капли, равном единице. Уравнения (17) и (7) являются математической основой для объяснения движений поверхности ртути при электролизе с капельным электродом. В уравнение (7) также нужно было бы ввести, собственно говоря, поправку при переходе от „идеально поляризуемой“ капли к капле, через которую может проходить ток; так как это, однако, не приводит к существенным изменениям результатов, то мы здесь не будем на этом останавливаться.

Рассмотрим теперь основные выводы из уравнений (17) и (7).

1. Движение, вызванное неравномерностью поляризации

Уравнение (17) дает точное выражение для скорости движения капли в целом при двух предположениях: 1) полный ток на каплю равен нулю, т. е. количество электричества, входящее в каплю и выходящее из нее, равны между собой; 2) условия поляризации таковы, что величина w постоянна, т. е. сдвиг потенциала при одинаковой плотности тока во всех точках капли одинаков. Если капля в целом покоится, как это имеет место в капельном электроде, то движение поверхности ее сохраняется, максимальная скорость его V (на рис. 4 в точках B и D) относительно центра капли, как показывает гидродинамическая теория, равна

$$V = \frac{3}{2} U,$$

поэтому дальше будем пользоваться символом U для определения скорости движения поверхности капли в капельном электроде.

Выше было уже сказано, что при непостоянстве w уравнения (17) может быть использовано, как приближенное с некоторым средним значением w . Легко понять, что и при невыполнении первого условия, это уравнение в первом приближении должно сохранить

свою приложимость. Действительно, предположим, что на каплю, как это имеет место в капельном электроде, течет некоторый ток, однако, в силу асимметрии геометрических условий поляризации плотность этого тока в разных точках различна. Тогда силовое поле этого тока можно себе представить как результат наложения на поле радиального тока, входящего в каплю, плотность которого во всех точках капли одинакова, и некоторого относительно слабого тока, проходящего через каплю с соблюдением вышеприведенного условия.

Симметричный радиальный ток будет вызывать равномерную все-стороннюю поляризацию капли и понижение концентрации реагирующего вещества у всей поверхности катода. При этом скачок потенциала раствор — металл меняется, но сохраняет постоянное значение во всех точках капли. Налагающееся на симметричную поляризацию действие тока, проходящего через каплю, приводит к возникновению некоторой разности потенциалов вдоль поверхности капли $\Delta\Phi_0$ и согласно уравнению (17) вызывает движение поверхности капли. При применении уравнения (17), естественно, нужно учитывать значение w , соответствующее измененным величинам концентрации реагирующего вещества. Так как последняя при наступлении концентрацииной поляризации сильно падает, что соответствует, как было разъяснено выше, возрастанию w , то при не слишком малой средней поляризации капли величиной $\frac{r}{2\pi w}$ в выражении для u_0 из уравнения (17) можно пренебречь, по сравнению с единицей, так что уравнение (17) приобретает более простой вид:

$$U = \frac{\Delta\Phi_0}{3} \frac{e}{2\eta + 3\eta' + \frac{e^2}{x}} = (\Delta\Phi_0) u_0 \quad (17a)$$

Вследствие сложности геометрических условий у капельного электрода уравнение (17a) имеет только полуколичественное значение и числовые коэффициенты в нем должны быть правильны только по порядку величины, что не мешает, однако, использовать его для объяснения основных особенностей наблюдаемых явлений. Покажем, в первую очередь, что при возрастающей поляризации капельного катода, величина U согласно уравнению (17a) сначала растет, затем переходит через максимум и начинает падать. Действительно, зависимость U от потенциала катода определяется зависимостью величин $\Delta\Phi_0$ и u_0 . Величина $\Delta\Phi_0$, равная нулю в отсутствии тока, естественно резко возрастает, когда достигается значение потенциала, соответствующее началу электрохимической реакции, и через электрод может проходить ток. Однако это возрастание $\Delta\Phi_0$ достигает некоторого предела, связанного с тем, что сила тока доходит до предельного значения, зависящего от скорости подачи вещества к капельному электроду, и дальнейшее изменение U определяется уже изменением u_0 , а следовательно, величины e .

Если поверхность ртути заряжена первоначально положительно, то при катодной поляризации u_0 возрастает, пока $\varepsilon > \varepsilon_{\max}$, где значение $\varepsilon_{\max}$ определяется уравнением (10), дальнейшее уменьшение ε и приближение к электрокапиллярному максимуму, в котором $\varepsilon = 0$, вызывает уменьшение u_0 . Если при потенциале, при котором начинается заметная электрохимическая реакция, $\varepsilon < \varepsilon_{\max}$, то катодная поляризация сразу приводит к уменьшению u_0 . При анодной поляризации капельного электрода ε растет; возрастание ε также вызовет убывание u_0 , которое наступит сразу или после того, как будет пройдено значение ε равное $\varepsilon_{\max}$.

Если поверхность ртути заряжена отрицательно и потенциал электрода не слишком близок к электрокапиллярному нулю, возрастание катодной поляризации приводит к уменьшению u_0 ; если же абсолютное значение ε при начале электрохимической реакции мало, так что $\varepsilon < \varepsilon_{\max}$, то при поляризации отрицательно заряженной поверхности u_0 сначала возрастает, проходит, однако, через максимум при $\varepsilon = \varepsilon_{\max}$ и затем падает. Таким образом, при возрастающей поляризации величина u_0 во всех случаях, в конце концов, должна убывать, и так как величина $\Delta\Phi_0$ при достижении предела концентрационной поляризации перестает расти, то согласно уравнению (17а) и величина U , сначала возрастающая при увеличении поляризации, достигает максимума и затем убывает.

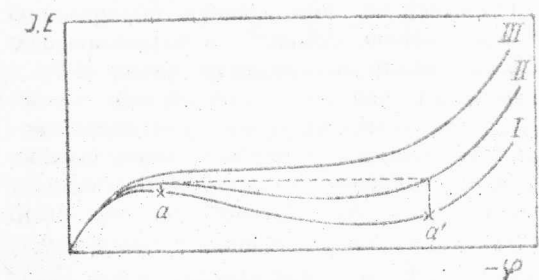


Рис. 7. I — зависимость силы тока J от потенциала электрода φ ; II — зависимость наложенного напряжения E от потенциала катода при значительном сопротивлении цепи; III — та же зависимость при меньшей величине сопротивления цепи.

Согласно уравнению (1) то же относится и к величине предельного тока, который течет на капельный электрод. При возрастании поляризации последний достигает при некотором потенциале максимального значения и затем убывает. Последнее обстоятельство является достаточным условием для появления максимума на кривой ток — напряжение. Действительно, предположим, что зависимость силы тока J от потенциала электрода выражается согласно вышеуказанному кривой, аналогичной кривой I рис. 7 (вторая восходящая ветвь этой кривой связана уже с началом нового процесса на капельном электроде, например выделения водорода). Верхние кривые выражают зависимость напряжения E , наложенного на ячейку от той же переменной, т. е. потенциала электрода. Так как

$$E = -\varphi + JW,$$

где W — сопротивление цепи, то при не слишком малых значениях W зависимость E от $-\varphi$ выразится кривой типа кривой II на рис. 7; при малых W зависимость E от $-\varphi$ имеет форму, подобную выраженной кривой III.

Рассмотрим сначала случай кривой III. При увеличении наложенного напряжения E величина J растет по кривой I, пока не будет достигнуто значение $-\varphi$, соответствующее максимуму на этой кривой, после чего J начинает убывать. Таким образом, на кривой ток — напряжение получается плавный максимум, как и на кривой ток — потенциал. Если зависимость E от $-\varphi$ соответствует кривой II, то при возрастании напряжений до значения, соответствующего максимуму кривой II, дальнейшее непрерывное увеличение E возможно только путем скачкообразного изменения величины $-\varphi$ и перехода на вторую восходящую ветвь кривой II, что должно сопровождаться скачкообразным падением величины J со значения, соответствующего точке a , до значения, соответствующего точке a' . На кривой ток — напряжение в этом случае получается заостренный максимум, как это и наблюдается на полярографических кривых в разбавленных растворах.

Таким образом, зависимость величины u_0 от $-\varphi$, требуемая теорией, приводит к появлению максимумов на кривых ток — напряжение. Однако зависимость эта, повидимому, недостаточна для объяснения всех явлений, сопровождающих возникновение этих максимумов, в особенности в случае отрицательного заряда поверхности. Действительно, как показывают численные расчеты, если ε не слишком близко к нулю, т. е. если мы не находимся в непосредственной близости к электрокапиллярному нулю, величина u_0 изменяется с потенциалом медленно. В разбавленных растворах абсолютное значение $\varepsilon_{\max}$, вычисленное по уравнению (10), мало и соответствующий потенциал лежит близко к потенциалу электрокапиллярного нуля. Так, например, при $x = 1,2 \cdot 10^{-4}$, т. е. в миллинормальном растворе, $\varepsilon_{\max} = 0,9 \cdot 10^{-6}$ кулон/см². Такое значение заряда получается при потенциале, который всего на 0,08 в положительнее электрокапиллярного нуля. Иначе говоря, в разбавленных растворах при поляризации положительно заряженной поверхности скорость движения должна возрастать почти до достижения нуля заряда и затем резко падать, когда заряд поверхности проходит через нулевое значение.

Несколько иначе, казалось бы, должно обстоять дело при поляризации отрицательно заряженной поверхности. В этом случае согласно уравнению (10) убывание абсолютного значения ε при возрастании поляризации происходит медленно, а следовательно, и величина u_0 лишь медленно изменяется с поляризацией. Между тем, как показывает опыт, в случае отрицательного заряда поверхности, при прохождении через полярографический максимум при сравнительно небольшом изменении потенциала наступает практически полное прекращение движения поверхности и величина тока падает точно до

значения определяемого нормальным процессом диффузии. Отсюда вытекает, что для построения полной теории полярграфических максимумов нельзя ограничиться рассмотрением множителя χ_0 в уравнении (17а) и что существенное значение должен иметь также множитель $\Delta\Phi_0$. Легко показать, что характер изменения последней величины будет различен в зависимости от знака заряда поверхности ртути. На это обстоятельство было впервые указано в работе Иофа, Лосева и Третьякова¹. Упомянутое различие заключается в следующем.

При определении разности потенциалов между различными точками электрода обычно принимают во внимание лишь различие в путях тока. Если омическое сопротивление W на пути к какой-нибудь части электрода больше, то, естественно, плотность тока, а следовательно, и поляризация на этой части поверхности меньше. Такого рода явления имеют большое значение, например, при осаждении металлов в гальванотехнике. Однако, когда мы рассматриваем условия поляризации электрода в струе движущейся жидкости, нужно иметь в виду, что наряду с различием в омическом сопротивлении, такое же значение для распределения изменения потенциала по поверхности имеют условия подачи восстанавливаемого вещества к различным точкам поверхности, от которых зависит величина, обозначенная нами через w , определяющая степень поляризуемости электрода. Если свежая струя раствора подается к какой-то части поверхности электрода, то величина w , а следовательно, и сдвиг потенциала при данной плотности тока здесь меньше. В тех частях поверхности, к которым раствор попадает, уже побывав на своем пути в соприкосновении с электродом, подача вещества вследствие обеднения раствора (а также потери скорости струи) замедлена, величина w , а следовательно, и сдвиг потенциала при равной плотности тока на этих частях электрода больше.

В общем случае распределение тока по поверхности электрода, и величина $\Delta\Phi_0$, зависят как от геометрии электрода, определяющего величину W , так и от характера движения жидкости. С этой точки зрения, поведение положительно и отрицательно заряженных поверхностей должно быть существенно различно, как это легко показать на примере капельного электрода. По геометрическим условиям в капельном электроде более легко поляризуемой частью является нижняя поверхность капли, так как верхняя часть ее, к тому же несколько более удаленная от анода (по данным Антвейлера последнее обстоятельство не очень существенно), экранируется капилляром, который затрудняет подвод тока ко ртути. Рассмотрим теперь раздельно два случая.

Если поверхность ртути заряжена положительно, то более сильная поляризация нижней части поверхности вызывает относительно повышение пограничного натяжения, а следовательно, поверхность

ртути и прилегающие слои раствора движутся вниз, как это показано на рис. 43 слева (гл. VIII). При этом свежая струя раствора приходит сначала в соприкосновение с верхней частью капли. Вследствие этого в верхней части капли величина w меньше, чем в нижней, и сдвиг потенциала, который и без того был меньше вследствие неблагоприятных геометрических условий, еще более уменьшается по сравнению со сдвигом потенциала в нижней части капли. Таким образом, эффекты, зависящие от различия в величинах W и w в случае положительно заряженной капли складываются и взаимно усиливают друг друга.

В случае отрицательно заряженной поверхности прохождение тока вызывает уменьшение пограничного натяжения, которое будет сильнее выражено в нижней части капли, и течение поверхности вместе с окружающим раствором направлено вверх. При этом подача свежего раствора происходит к нижней части капли, где величина w , следовательно, меньше, чем в верхней ее части. Поэтому более сильный ток, проходящий через нижнюю часть капли, вызывает относительно не столь большой сдвиг потенциала. Эффекты, зависящие от различия в величинах W и w в верхней и нижней части капли в этом случае не складываются, а вычитаются и взаимно ослабляют друг друга. Вследствие этого, при прочих равных условиях, интенсивность движения при отрицательных максимумах меньше, чем при положительных.

Влияние направления движения струи на распределение поляризации должно возрастать по мере увеличения силы тока, проходящего через каплю. Пока этот ток мал, по сравнению с предельным током диффузии, существенного обеднения раствора в соприкосновении со ртутью не происходит, и концентрация в растворе, поступающем к верхней части капли мало отличается от исходной. Однако при наступлении предельной концентрационной поляризации раствор теряет почти все восстанавливаемое вещество при соприкосновении с поверхностью ртути и к верхней части капли поступает уже в очень обедненном состоянии. Так как к тому же подача нового восстанавливаемого материала к верхней части капли по характеру распределения скоростей затруднена, то в этих условиях через верхнюю часть капли могут проходить лишь очень малые количества и даже сравнительно слабый ток вызовет большой сдвиг потенциала. Иначе говоря, поляризуемость верхней части капли, по сравнению с нижней, по мере усиления концентрационной поляризации в случае отрицательно заряженной поверхности должна возрастать, что приводит, как легко понять, к уменьшению величины $\Delta\Phi_0$ ¹.

Количественной теории этого явления до сих пор не удалось дать ввиду сложности динамических условий, так что выводы в этой части не носят окончательного характера; представляется, однако,

¹ Фрумкин и Левин, ЖФХ, в печати.

¹ Иофа, Лосев и Третьяков, ЖФХ 10, 358 (1945).

несомненным что в случае отрицательно заряженной поверхности после наступления концентрационной поляризации должно происходить значительно более быстрое убывание величины U с поляризацией электрода, чем это нужно было ожидать на основании одного изменения величины u_0 . Для построения полной теории зависимости скорости движения от поляризации капельного электрода, в особенности в случае отрицательных максимумов, необходимы непосредственные измерения распределения потенциала вблизи капельного электрода, которых до сих пор не существует.

Из уравнения (17а) можно сделать вывод общего характера о влиянии содержания посторонних электролитов на величину тока максимума. Действительно, если изменить состав раствора, поддерживая постоянной концентрацию восстанавливаемого вещества и меняя содержание индифферентного электролита, то изменяются как величина $\Delta\Phi_0$, так и u_0 . Величина $\Delta\Phi_0$, по крайней мере в первом приближении, пропорциональна произведению из $j_{\max}$ — сила тока в максимуме на удельное сопротивление раствора x^{-1} . Что касается u_0 , то для положительного максимума величина эта определяется значением $\varepsilon_{\max}$, которое согласно уравнению (10) пропорционально $x^{1/2}$. Таким образом

$$U = k j_{\max} x^{-1} x^{1/2} = k j_{\max} x^{-1/2}, \quad (18)$$

где k — некоторый коэффициент пропорциональности.

Так как согласно уравнению (1) $j_{\max} \propto U^{1/2}$, то

$$U = k_1 U^{1/2} x^{-1/2},$$

и следовательно

$$U = k_2 x^{-1}$$

и

$$j_{\max} = k_3 x^{-1/2}. \quad (19)$$

Уравнение (19) носит приближенный характер, так как при его выводе мы не учитывали осложнений, которые вносит в определение величины $\Delta\Phi_0$ неравномерная поляризуемость различных частей электрода. Кроме того, на практике измерения производятся не при постоянном потенциале электрода, а при постоянном наложенном напряжении. В процессе роста капли, в случае плохо проводящего раствора, омическое падение в растворе существенно меняется и это приводит к значительным изменениям потенциала электрода при постоянном наложенном напряжении, как это имеет место при включении во внешнюю цепь большого сопротивления. Такие изменения потенциала при росте капли могут привести к переходу электрода к потенциалам, соответствующим отсутствию тангенциальных движений (см. Иофа, Лосев и Третьяков¹ и Брдишка²). Возможно, что

уменьшение силы тока кислородного максимума при очень сильных разбавлениях связано с такого рода эффектами, однако эти вопросы также еще пугаются в дальнейшем исследовании.

2. Движение, вызванное процессом вытекания ртути

Если концентрация восстанавливаемого вещества мала, то при достаточной электропроводности раствора неравномерностью поляризации капельного электрода и вызванными ею движениями поверхности ртути можно пренебречь. В этих условиях, однако, согласно уравнению (7) величина $\frac{\varepsilon^2}{x}$ делается малой и особенно хорошо выступают движения, связанные с самим процессом вытекания. Последние также приводят к искажению формы кривых ток-напряжение и к появлению максимумов, которые мы назовем полярографическими максимумами второго рода. Такого рода максимумы, повидимому, неоднократно наблюдались различными авторами, однако до последних работ советских исследователей физическая сущность этих явлений не была разъяснена.

Антвейлер указывает, что в то время, как при электролизе разбавленных растворов $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ наблюдается движение поверхности ртути вниз, как это нужно ожидать в случае положительного максимума первого рода, в присутствии значительного избытка KNO_3 происходит интенсивное движение вверх. Антвейлер не дал, однако, объяснения этому явлению. Кольтгоф и Орлеман¹ наблюдали при реакциях восстановления повышение предельного тока и появление дополнительной волны в случае добавления в раствор посторонних солей в концентрациях, составлявших несколько десятых нормального. Они предполагали, что это явление связано с началом нового электрохимического процесса — электролиза воды.

Так как движения вытекания согласно уравнению (7) хорошо выражены при малых значениях ε , т. е. в области потенциалов, в которой особенно сильно сказывается адсорбция посторонних молекул на поверхности электрода, то максимумы второго рода сильно искажаются в присутствии адсорбирующихся веществ и для наблюдения их в неискаженном виде, как показала Крюкова², необходима тщательная очистка раствора. На рис. 8 (сплошная кривая) дана зависимость тока от напряжения в растворе насыщенный $\text{KCl} + 3,0 \cdot 10^{-4}$ н. HgCl_2 , которая может служить простейшим примером максимума второго рода. Пунктирная кривая дает зависимость тока от напряжения для того же раствора после того как тангенциальные движения были подавлены прибавлением желатины. Как видно, максимум верхней кривой лежит при потенциале электрокапиллярного нуля (при $\varepsilon = 0$), т. е. как раз при той поляризации, при которой движения первого рода исчезают.

¹ Orlemann, Kolthoff, J. Am. Chem. Soc. 64, 833 (1942).

² Крюкова, ЖФХ, 20, 1179 (1946).

¹ Иофа, Лосев, Третьяков, ЖФХ 19, 358 (1945).

² Brdicka, Coll. Trav. Chim. Českoslovaque 8, 419 (1936).

Если отношение концентраций ртутной соли к концентрации постороннего электролита не столь мало, как в случае, приведенном на рис. 8, то поляризация электрода уже не является вполне равномерной и на движения второго рода накладываются движения первого рода. Так как движение вытекания на поверхности капли направлено вверх, а нормальное движение первого рода — вниз, то, казалось бы, что появление движений первого рода должно подавлять движения

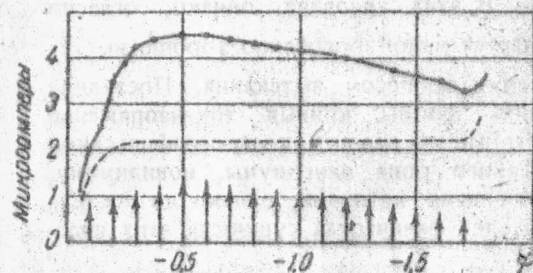


Рис. 8. Зависимость силы тока от потенциала катода для раствора нас. $\text{KCl} + 9.0 \cdot 10^{-4}$ и HgCl_2 . Стрелки дают относительную величину скорости движения раствора вблизи поверхности капли. Пунктирная кривая — сила тока при той же скорости вытекания после того, как тангенциальное движение ртути было остановлено добавкой желатин (по Крюковой).

на несколько большую плотность тока. Возникающее при этом движение первого рода, очевидно, направлено также вверх, а не вниз, и усиливает, а не ослабляет движение второго рода.

Это явление, открытое Крюковой¹, которое можно назвать инверсией положительного максимума первого рода, наблюдается в довольно значительном интервале концентраций и объясняет в частности наблюдения Антвейлера.

При дальнейшем уменьшении отношения концентраций постороннего электролита и восстанавливающихся ионов влияние движения вытекания ослабевает и на смену инвертированному движению первого рода выступает нормальное движение, направленное вниз. Легко показать, что в отличие от положительно заряженной поверхности, усиление движений второго рода за счет инвертированных движений первого рода, в случае отрицательно заряженной поверхности, невозможно.

3. Подавление полярографических максимумов адсорбирующимися веществами

Изложенная здесь теория движения поверхности ртути предполагает, что пограничное натяжение на границе ртуть — раствор зависит только от потенциала поверхности. В присутствии адсорбирующихся

¹ Крюкова, ЖФХ, в печати.

веществ это условие, однако, не выполняется. Растяжение или сжатие поверхности в этом случае вызывает изменение пограничного натяжения вследствие изменения концентрации адсорбированных молекул в поверхностном слое. При растяжении поверхности концентрация эта падает и пограничное натяжение растет, при сжатии же она возрастает, что приводит к уменьшению пограничного натяжения.

Изменение пограничного натяжения, очевидно, приводит к возникновению сил, тормозящих движение поверхности. Изменения поверхностной концентрации частично выравниваются благодаря взаимодействию поверхности с раствором: при сжатии поверхности происходит десорбция молекул в раствор, при ее растяжении — адсорбция новых

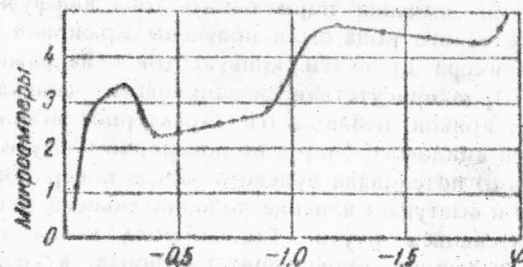


Рис. 9. Зависимость силы тока от потенциала катода для раствора нас. $\text{KCl} + 26 \cdot 10^{-4}$ и $\text{HgCl}_2 + 1.10 \cdot 10^{-2}$ и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. При потенциалах, близких к максимуму электрокапиллярной кривой, адсорбция изопропанолового спирта подавляет тангенциальное движение поверхности и влияние размешивания на подачу вещества исчезает (по Крюковой).

молекул из раствора; возникающие при этом изменения концентрации выравниваются диффузией. Однако, так как процессы адсорбции, десорбции и диффузии не происходят мгновенно, то вызываемое движением поверхности изменение поверхностной концентрации оказывает очень существенное тормозящее действие на движение поверхности.

Вся теория этого явления весьма сходна с теорией тормозящего действия зарядов двойного слоя, изложенной выше; в частности, как показали Фрумкин, и Левич¹ эффект торможения, по крайней мере в простейших случаях, при данной концентрации адсорбирующегося вещества пропорционален квадрату адсорбированного количества, подобно тому как торможение, вызванное электрическими силами, пропорционально квадрату заряда. Благодаря такой зависимости, тормозящее действие адсорбированных молекул чрезвычайно сильно возрастает при увеличении длины цепи органических соединений.

С точки зрения полярографии особое значение имеет зависимость этих явлений от потенциала электрода. Как изложено в книге проф. Кольтгофа (гл. 6, § 4), адсорбция органических веществ

¹ Фрумкин и Левич, ЖФХ, в печати.

сильно изменяется в зависимости от заряда поверхности. Нейтральные молекулы, как, например, молекулы амилового спирта адсорбируются вблизи потенциала электрокапиллярного максимума; при достаточном удалении от этой точки адсорбция прекращается. Вследствие этого тормозящий эффект наблюдается тоже только в определенном интервале потенциалов. Если электрохимическая реакция может протекать уже при очень небольшой поляризации, как, например, в случае восстановления ионов ртути, то в присутствии адсорбирующихся веществ на кривой ток — напряжение интервал потенциалов, в котором происходит адсорбционный процесс, ясно выделяется, так как в этом интервале движения второго рода прекращаются и величина тока падает до значения нормального тока диффузии. Многочисленные кривые такого рода были получены Крюковой.

В качестве примера приведем кривую ток — напряжение в растворе $KCl + HgCl_2$ в присутствии изоамилового спирта (рис. 9). В средней части кривой наблюдается характерное искажение, вызванное адсорбцией амилового спирта на поверхности ртути. На достаточном отдалении от потенциала нулевого заряда поверхности адсорбция прекращается и выступает влияние дополнительного размешивания, связанного с вытеканием ртути. Такого рода искажения кривых ток — напряжение в хорошо проводящих растворах, в которых могут проявляться движения второго рода, возникают уже в присутствии очень малых концентраций поверхностно-активных веществ, как например $5 \cdot 10^{-4}$ М амилового спирта или 10^{-6} М β -нафтола.

Более детальный анализ возможных форм кривых ток — напряжение, которые могут получиться в этих условиях, показывает, что ряд аномальных полярографических кривых, полученных различными авторами в растворах, содержащих электролиты в заметной концентрации, полностью может быть объяснен влиянием адсорбционных процессов на движение поверхности и зависимостью величины адсорбции от потенциала электрода.