

ТОРМОЖЕНИЕ ТАНГЕНЦИАЛЬНЫХ ДВИЖЕНИЙ ПОВЕРХНОСТИ РТУТНОЙ КАПЛИ РАСТВОРАМИ *n*-БУТИЛОВОГО СПИРТА

Т. А. Крюкова и А. Н. Фрумкин

Торможение тангенциальных движений поверхности ртутной капли, вытекающей из капилляра капельного катода, различными поверхностно-активными веществами, было рассмотрено в работе Т. Крюковой [1]. Там же дано было объяснение тормозящего действия этих веществ. В настоящей работе на примере торможения движений поверхности ртути растворами *n*-бутилового спирта мы попытаемся рассмотреть количественную сторону этого вопроса на основании теории, развитой Фрумкиным и Левичем [2].

Если ртутная капля, вытекающая из капилляра капельного ртутного катода, не совершает никаких тангенциальных движений и растет просто как раздуваемый резиновый шар, ее поверхность движется навстречу диффундирующему из глубины раствора веществу с некоторой радиальной скоростью V_r . В этом случае сила тока (который мы обозначим через i_r), текущего на капельный электрод, может быть выражена уравнением Ильковича, Райдила, Мак Гиллаври [3]

$$i_r = 10,8 nFD^{1/2} c \frac{r^2}{\tau^{1/2}}, \quad (1)$$

где D — коэффициент диффузии, F — число Фарадея, n — валентность, c — концентрация, r — радиус капли, τ — время, протекшее от момента возникновения капли.

Наличие тангенциальных движений поверхности ртути приводит к появлению токов, превышающих вычисленные по этому уравнению. Между скоростью тангенциального движения V_t (в отсутствие радиальной скорости V_r) и силой тока существует соотношение, выведенное В. Левичем [4]:

$$i_t = 7,8 nFD^{1/2} cr^{1/2} V_t^{1/2}. \quad (2)$$

Нами было показано на многих примерах, частично вошедших в статью Фрумкина и Левича [5], что скорость тангенциальных движений, развивающихся по той или иной причине, достаточна для возникновения токов такого же порядка величины, как и наблюдаемые на опыте при появлении полярографических максимумов.

В настоящее время не существует теории, которая позволила бы вычислить диффузионные эффекты при одновременном наличии тангенциальной и радиальной скоростей. Однако, так как наши опытные данные по влиянию тангенциального движения на предельный ток диффузии получены с капельным электродом в условиях, при которых нельзя пренебречь «радиальным» током i_r , то необходимо было сделать попытку решить эту задачу хотя бы приближенно. Такое решение может быть получено следующим способом. Уравнение (1) легко может быть приведено к виду, почти тождественному с уравнением (2). Действительно, отношение $\frac{r}{\tau}$ выражает среднюю величину радиальной скорости с момента возникновения капли. Если ввести ее в уравнение (1), его можно представить в следующем виде:

$$i_r = 10,8 nFD^{1/2} cr^{1/2} \bar{V}_r^{1/2}, \quad (3)$$

откуда следует, что

$$i_r^2 = K_1 \bar{V}_r. \quad (4)$$

С другой стороны, согласно уравнению (2)

$$i_t^2 = K_2 V_t, \quad (4a)$$

где K_1 и K_2 — некоторые близкие между собою коэффициенты. Существование соотношений (4) и (4a) заставляет считать, что при одновременном наличии тангенциального и радиального движения может быть применена с достаточным приближением интерполяционная формула

$$i^2 = K_1 \bar{V}_r + K_2 V_t. \quad (5)$$

Для случая свободно падающей капли тангенциальная скорость движения на экваторе капли равна

$$V_t = \frac{1}{3} \frac{(\rho' - \rho) g r^2}{2\mu + 3\mu' + \gamma},$$

где ρ и ρ' — плотности раствора и ртути, μ и μ' — их вязкости, g — ускорение силы тяжести, γ — величина торможения, зависящая от присутствия ионов двойного слоя или адсорбированных молекул, значения которой приведены ниже. Уравнение это применимо только при малых числах Рейнольдса. Точный расчет V_t для капли, висющей на конце капилляра, затруднителен из-за сложности гидродинамических условий. Поэтому величину торможения удобно выражать отношением скорости при некотором торможении V_t к максимальной скорости V_{t_0} в точке нулевого заряда и в отсутствии поверхностно-активных веществ, т. е. в условиях, когда движение развивается беспрепятственно. Обозначив через i силу максимального тока, получающегося при максимальной скорости V_{t_0} , через i' — силу тока при движении поверхности с некоторым торможением, можно написать на основании уравнения (5):

$$\frac{V_t}{V_{t_0}} = \frac{i'^2 - i_r^2}{i^2 - i_r^2}. \quad (6)$$

Отношение $\frac{V_t}{V_{t_0}}$ в случае какого-либо торможения, равного γ и вызванного зарядами внешней обкладки двойного электрического слоя или адсорбированными молекулами, по Фрумкину и Левичу [6] равно:

$$\frac{V_t}{V_{t_0}} = \frac{2\mu + 3\mu'}{2\mu + 3\mu' + \gamma}. \quad (7)$$

Таким образом, приравняв правые стороны уравнений (6) и (7), получаем:

$$\frac{2\mu + 3\mu'}{2\mu + 3\mu' + \gamma} = \frac{i'^2 - i_r^2}{i^2 - i_r^2}. \quad (8)$$

Из уравнения (8) следует:

$$\frac{\gamma}{2\mu + 3\mu'} = \frac{i^2 - i'^2}{i'^2 - i_r^2}. \quad (9)$$

Величина γ в общем случае равна $\gamma_a + \gamma_e$, где γ_a выражает торможение, зависящее от адсорбированных молекул, а γ_e — торможение зарядами двойного слоя:

$$\gamma = \gamma_a + \gamma_e. \quad (10)$$

Уравнение (9) позволяет по изменению силы тока сделать выводы о величине торможения.

Экспериментальная часть

Для изучения торможения движений поверхности капли ртути мы пользовались методом измерения предельного тока на капельном электроде, неоднократно уже примененном нами для характеристики движения [7, 8].

Капельный ртутный электрод и сосуд для электролиза в общих чертах уже описаны раньше [8]. Капилляр капельного электрода был цилиндрическим, длиной 221 мм и радиусом 0,063 мм. В настоящей работе тангенциальное движение поверхности капли ртути было вызвано самим процессом вытекания ртути из капилляра в условиях равномерной поляризации (максимум 2-го рода). Для этого ртуть заставляли вытекать из указанного выше капилляра с достаточно большой скоростью в раствор 3 N KCl, в который для создания тока прибавлялось $3 \cdot 10^{-4}$ N HgCl₂. При давлении столба ртути 270 и 850 мм сила тока, текущего на каплю при $-0,6$ В в отсутствие торможения равнялась 4,70 и 14,08 μ A, а период образования одной капли $t = 2,2$ и 0,59 сек. соответственно. Сила тока в тех же условиях, но при полном торможении тангенциального движения поверхности капли (в присутствии, например, 0,01% желатина) т. е. i_r , была 2,19 и 4,00 μ A. Величины i_r , полученные экспериментально, совпадали с вычисленными по уравнению Ильковича (коэффициент диффузии $Hg^{2+} + 0,92 \cdot 10^{-5}$ см/сек. при 25°). Такая скорость вытекания ртути из капилляра была необходима для получения больших V_t , так как только при больших скоростях тангенциального движения создаются условия, при которых наиболее вышукло проявляются все характерные особенности торможения поверхностно-активными веществами.

Особенное внимание было обращено на чистоту применяемых реактивов, так как чувствительность метода ко всяким загрязнениям чрезвычайно велика. Очистка воды и солей была описана ранее [7]. Чистота воды проверялась по специальному методу, разработанному одним из нас [9]. Для очистки н-бутилового спирта была сконструирована небольшая перегонная колонка по модели, принятой в лаборатории Б. А. Казанского [10], и специально изготовлена стеклянная насадка Фенске диаметром 2—2,5 мм [11]. В отличие от указанной выше, в нашей колонке все соединения были на стеклянных шлифах и перегонка велась в струе водорода. Запаянные в токе водорода ампулы с н-бутиловым спиртом хранились в темноте и вскрывались только в момент приготовления раствора, который готовился свежий для каждого опыта.

В прибор наливался раствор 3 N KCl + $3 \cdot 10^{-4}$ N HgCl₂ и обескислороживался продуванием чистого водорода в течение 4 часов. Отдельно приготовленный раствор 3 N KCl + $3 \cdot 10^{-4}$ N HgCl₂ + н-бутиловый спирт помещался в микробюретку, соединенную с прибором и позволяющую добавлять к обескислороженному раствору нужное количество бутилового спирта. Вначале снималась поляризационная кривая в чистом растворе, затем добавлялось нужное количество раствора, содержащего бутиловый спирт, или чистый бутиловый спирт. Раствор после прибавления бутилового спирта быстро перемешивался водородом, после чего производилось снятие поляризационной кривой. Величины потенциалов отнесены к нормальному каломельному электроду.

Весь прибор был помещен в воздушный термостат из плексигласа и все измерения производились при 25° С.

Полученные экспериментальные кривые $i - \varphi$, исправленные на ток заряжения, приведены на рис. 2 и 3. Как видно из приведенных кривых, эффект торможения растет с увеличением концентрации н-бутилового спирта лишь до известного предела, затем уменьшается. Судя по величине тока i' при максимальном подавлении, полной остановки движений поверхности в этом случае не происходит.

Для получения необходимых для расчета величин $RT \Gamma_0$ (Γ_0 — равновесное адсорбированное количество органического вещества по Гиббсу) были сняты электрокапиллярные кривые н-бутилового спирта в 3 N KCl при 25° С. Определение производилось с обычным капиллярным электро-

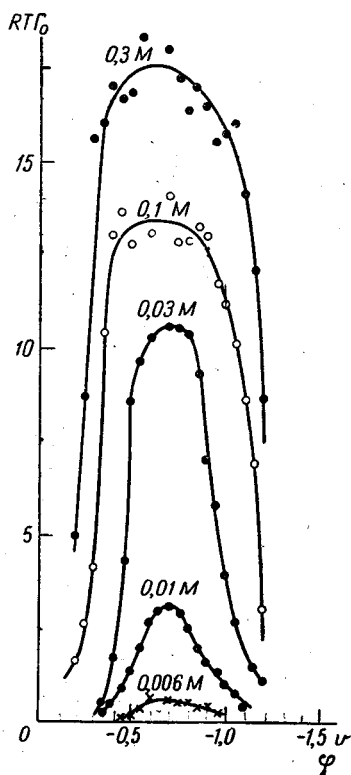


Рис. 1. Зависимость адсорбированного количества н-бутилового спирта от потенциала на границе ртуть — раствор

Таблица 1

Электрокапиллярные кривые 3N KCl с н-бутиловым спиртом

φ \ c	0	$6 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$5,1 \cdot 10^{-2}$	0,1	0,21	0,30
-0,05	351,0								349,1
-0,10	367,0		367,0	367,0	367,1	366,9	367,0	365,1	365,0
-0,15								377,0	376,8
-0,20	388,0	387,9	387,9	388,0	388,0	387,9	387,7	385,9	384,3
-0,25								391,5	387,1
-0,30	402,5	402,3	402,4	402,4	402,5	402,3	401,3	392,6	387,3
-0,35							407,3	402,8	
-0,40	413,4	413,4	413,3	412,9	412,6	410,8	402,9	392,5	386,8
-0,45		416,7	416,8	416,4	415,1	410,8	402,1	391,9	
-0,50	420,3	419,8	419,8	419,0	415,7	410,3	401,4	391,2	385,6
-0,60	422,4	421,6	419,9	418,5	413,9	408,4	399,3	389,3	383,7
-0,70	420,3	419,6	419,3	415,8	411,5	405,5	396,6	387,0	381,3
-0,80	415,1	414,6	414,1	411,6	407,2	402,4	393,4	384,3	378,5
-0,90	407,6	406,9	406,8	404,4	402,0	398,2	390,4	380,7	375,1
-1,00	397,0	397,1	396,4	396,0	394,4	391,8	385,7	376,4	370,4
-1,10	384,8		384,5	383,7	383,4	382,4	377,8	371,4	365,4
-1,20	370,5			369,9		369,3		364,7	359,5
-1,30	355,1			354,7				351,4	350,6
-1,40	337,2							337,2	335,6
-1,50	317,9								316,8
-1,60	296,8								296,0
-1,70	273,6								

метром. Ячейка с раствором была изолирована от атмосферного воздуха с помощью водяного затвора и помещена в водяной термостат. Для того чтобы избежать улетучивания н-бутилового спирта, в воду, служившую затвором, добавлялся бутиловый спирт в той же концентрации, как и в исследуемом растворе.

Величины $RT \Gamma_0$ вычислялись графическим методом из кривых $\Delta\sigma - C$ при постоянном φ по формуле Гиббса

$$RT \Gamma_0 = \frac{\partial \Delta\sigma}{\partial c} c \quad (11)$$

(где $\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma$, σ_0 — поверхностное натяжение раствора 3N KCl, а σ — раствора 3N KCl, содержащего бутиловый спирт) без учета различия между активностями и концентрациями.

В табл. 1 приведены электрокапиллярные кривые, а на рис. 1 — кривые зависимости $RT \Gamma_0$ от потенциала. Необходимые для вычисления величины γ_e значения заряда поверхности определялись проведением касательной к электрокапиллярным кривым.

Обсуждение результатов

Как было указано выше [уравнение (10)], торможение движения складывалось в нашем случае из торможения зарядами двойного слоя γ_e и адсорбированными молекулами. Согласно Фрумкину и Левичу

$$\gamma_e = \frac{\varepsilon^2}{\kappa}, \quad (12)$$

где ε — плотность зарядов на границе раздела, а κ — электропроводность среды. Так как в наших опытах величина κ значительна, то γ_e относительно мало, и основное значение имело торможение, вызванное адсорбцией

растворенных молекул. Фрумкиным и Левичем в работе, посвященной влиянию поверхностно-активных веществ на движение на границе жидких сред [2], было показано, что в случае, когда скорость установления адсорбционного равновесия определяется объемной диффузией,

$$\gamma_a = \frac{2RT \Gamma_0^2 \delta'}{Drc}, \quad (13)$$

где c — концентрация адсорбирующегося вещества в молях на миллилитр, а δ' — толщина диффузионного слоя.

Величина δ' определяется соотношением

$$j_n = D \frac{\Delta c}{\delta'},$$

где j_n — количество вещества, диффундирующего к единице поверхности в одну секунду при данном режиме размешивания, а Δc — разность концентраций между серединой раствора и точкой вблизи поверхности. Величина δ' , естественно, зависит от режима движения жидкости; кроме того, как показали Левич [12] и Левич и Мейман она зависит также от коэффициента диффузии D и от отношения Δc к исходной концентрации в данной точке и в других точках поверхности. В этой работе мы пренебрегли, как это всегда делалось в рамках классической теории диффузионного слоя Нернста, этой зависимостью, т. е. принимали, что величину δ' при данном режиме движения можно рассматривать как постоянную, не зависящую ни от свойств диффундирующего вещества, ни от величины диффузионного потока в различных точках поверхности. При этом упрощающем допущении величина δ' , очевидно, может быть вычислена из силы электрического тока, текущего на каплю i' , по уравнению

$$\delta' = \frac{4\pi r^2 D' c' n F}{i'}, \quad (14)$$

где D' и c' коэффициент диффузии и концентрация ионов ртути. Для дальнейшего расчета удобнее ввести величину δ_0 — толщину диффузионного слоя при отсутствии торможения. Очевидно

$$\delta_0 = \frac{i'}{i} \delta' = \frac{4\pi r^2 D' c' n F}{i}. \quad (14a)$$

Подобным же образом обозначим через $(\gamma_a)_0$ величину γ_a , соответствующую δ_0 , т. е.

$$(\gamma_a)_0 = \gamma_a \frac{i'}{i} = \frac{2RT \Gamma_0^2 \delta_0}{Drc}. \quad (13a)$$

Как видно из уравнений (11), (13a) и (14a), величина $(\gamma_a)_0$ может быть вычислена из опытных данных. Нужно, однако, заметить, что при этом расчете мы делали еще одно упрощение. А именно, отношения $\frac{\delta_0}{r}$ в урав-

нении (13a) и $\frac{r^2}{i}$ в уравнении (14a) изменяются в процессе роста капли.

Так как закон этого изменения не был нами определен, то мы пользовались при вычислении δ_0 и $(\gamma_a)_0$ значениями r , относящимися к моменту отрыва капли, и средним значением i , которое определялось, как обычно, по усредненному отклонению гальванометра. Вероятно правильное было бы вводить в уравнение (14a) не среднюю, а максимальную величину силы тока в момент отрыва капли, которая нами, однако, не определялась. Как показывает более детальный разбор, совокупность этих допущений приводит к тому, что использованное нами значение $(\gamma_a)_0$ должно несколько превышать истинное. При вычислении $(\gamma_a)_0$ по уравнению (13a) были использованы значения $RT \Gamma_0$, полученные нами из электрокапиллярных данных; коэффициент диффузии бутилового спирта был взят из работы Токерта [13]. Пересчитанный на 25°, он равнялся $0,94 \times 10^{-5}$ см²/сек.

Величина r —радиус капли в момент отрыва—равнялась 0,062 см. Величина γ_e , как указано выше, определялась по уравнению (12). Наконец, значения μ и μ' брались по табличным данным.

Вычислив значение γ_e и $(\gamma_a)_0$ можно найти величину i' .

Для нахождения i' мы пользовались методом последовательного приближения, написав для этого два соотношения:

$$\frac{i'}{i} = \sqrt{\frac{1 + A \left(\frac{i'}{i}\right)^2}{1 + A}} \quad (15)$$

и

$$A = \frac{(\gamma_a)_0}{2\mu + 3\mu'} : \frac{i'}{i} + \frac{\gamma_e}{2\mu + 3\mu'} \quad (16)$$

которые получаются из уравнений (9), (10), (12) и (13а).

При данном $(\gamma_a)_0$, вычисленном из электрокапиллярных кривых, подставляя произвольное правдоподобное значение i в формулу (16), находим величину A и, подставив ее в (15), находим некоторое значение i' . Найденную величину i' снова подставляем в формулу (16), а найденное значение A вновь в формулу (15). Так поступаем до тех пор, пока последовательные приближения не станут получать значения, отличающиеся друг от друга в пределах обычной ошибки эксперимента.

Таблица 2

RT Г.						$\varepsilon \cdot 10^4$ кул/см ²				
	0,006	0,011	0,03	0,1	0,3	0,006	0,011	0,03	0,1	0,3
-0,10					2,0	30	30	30	29	26
-0,15				1,3	3,0					
-0,20				1,6	5,0	18,0	18,0	18,0	17,5	10,0
-0,25				2,7	8,7		15,0	15,0	13,8	1,0
-0,30		0,1	0,1	4,2	12,5	13,0	12,5	12,3	6,0	-0,2
-0,35		0,3	0,5	10,4			10,5	10,0	2,0	-0,8
-0,40		0,5	1,7	12,6	16,7	8,9	8,8	6,0	-0,4	-1,2
-0,45		0,9	4,3				5,0	2,0	-1,4	-1,6
-0,50	0,2	1,4	8,6	13,3	17,3	3,9	2,0	-1,2	-1,7	-1,9
-0,55		2,0	9,6							
-0,60	0,55	2,6	10,3	13,4	17,4	-0,1	-0,4	-2,0	-2,3	-2,3
-0,70	0,6	3,1	10,6	13,4	17,5	-3,4	-3,5	-3,4	-3,0	-2,4
-0,80	0,5	2,6	9,4	13,2		-6,7	-5,8	-5,5	-3,0	-3,0
-0,90	0,4	1,6	7,0	12,5	16,6	-8,8	-8,8	-7,5	-3,2	-4,3
-1,00	0,2	1,0	3,9	11,2		-11,0	-11,0	-9,9	-6,0	-4,7
-1,10	0,1	0,5	2,0	8,6	14,1	-13,0	-13,0	-12,0	-11,0	-5,0
-1,20		0,2	1,1	3,0	8,6	-15,0	-15,0	-15,0	-14,0	-7,0
-1,30			0,7	1,3	2,0	-17,0	-17,0	-17,0	-16,0	-12,0
-1,40			0,5	0,7		-19,0	-19,0	-19,0	-18,5	-16,5
-1,50			0,3	0,5		-20,0	-20,0	-20,0	-20,0	-19,7
-1,60						-23,0	-23,0	-23,0	-23,0	-22
-1,70										

Проделав такие вычисления для всех рассматриваемых концентраций n -бутилового спирта и потенциалов поляризационной кривой при двух значительно отличающихся скоростях вытекания, а следовательно, и тангенциального движения поверхности капли (давление ртути 270 и 850 мм), мы получили две серии кривых, приведенных вместе с экспериментальными кривыми на рис. 2 и 3. В табл. 2 даны значения $RT \Gamma_0$ и ε , которые были использованы при этих расчетах. Величины δ_0 для 270 и 850 мм были $2,74 \cdot 10^{-3}$ и $0,92 \cdot 10^{-3}$.

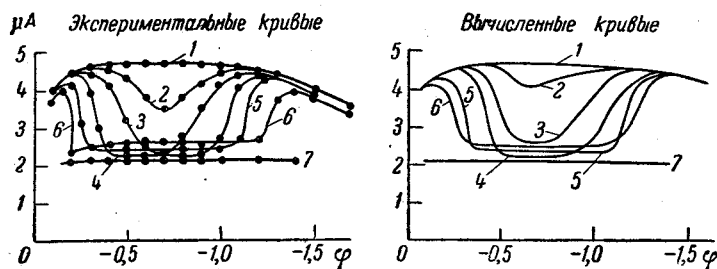


Рис. 2. Экспериментальные и вычисленные поляризационные кривые в растворе $3\text{ N KCl} + 3 \cdot 10^{-4}\text{ N HgCl}_2$ в присутствии n -бутилового спирта

1—чистый раствор; 2—то же $+6 \cdot 10^{-3}\text{ M C}_4\text{H}_9\text{OH}$; 3— $+0,01\text{ M C}_4\text{H}_9\text{OH}$; 4— $+0,03\text{ M C}_4\text{H}_9\text{OH}$; 5— $+0,1\text{ M C}_4\text{H}_9\text{OH}$; 6— $+0,3\text{ M C}_4\text{H}_9\text{OH}$ и 7—поляризационная кривая при полном торможении тангенциальных движений поверхности $0,01\%$ раствором желатины. Давление ртути 270 мм

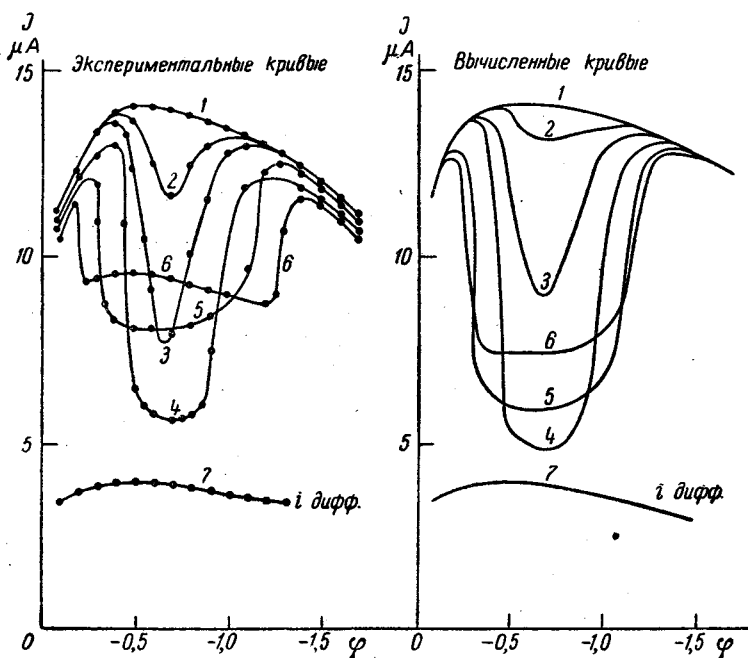


Рис. 3. Экспериментальные и вычисленные поляризационные кривые в растворе $3\text{ N KCl} + 3 \cdot 10^{-4}\text{ N HgCl}_2$ в присутствии n -бутилового спирта

1—чистый раствор; 2—то же $+6 \cdot 10^{-3}\text{ M C}_4\text{H}_9\text{OH}$; 3— $+0,01\text{ M C}_4\text{H}_9\text{OH}$; 4— $+0,03\text{ M C}_4\text{H}_9\text{OH}$; 5— $+0,1\text{ M C}_4\text{H}_9\text{OH}$; 6— $+0,3\text{ M C}_4\text{H}_9\text{OH}$ и 7—поляризационная кривая при полном торможении тангенциальных движений поверхности $0,01\%$ раствором желатины. Давление ртути 850 мм

Как видно, в обоих случаях общий характер кривых одинаков. Наибольшее торможение наблюдается при концентрации n -бутилового спирта $0,03\text{ M}$. При более детальном рассмотрении можно, однако, заметить некоторые различия между теоретическими и опытными кривыми. А именно, при малых концентрациях n -бутилового спирта наблюдаемое торможение значительно больше вычисленного. При больших концентрациях, наоборот, оно несколько меньше. Область потенциалов, при которых наблюдается торможение, несколько шире в случае экспериментальных кривых. Если учесть все неточности, связанные, например, с методом графического

определения Γ_0 (входящего в выражение для $(\gamma_a)_0$ в квадрате), и то обстоятельство, что в расчете не были использованы произвольные постоянные, совпадение вычисленных кривых при разных скоростях движения поверхности с экспериментальными следует признать удовлетворительным. Это позволяет утверждать, что в рассмотренном случае скорость установления адсорбционного равновесия определяется скоростью объемной диффузии.

Качественно этот вывод подтверждается зависимостью величины торможения от скорости тангенциального движения, так как только в том случае, когда медленной стадией является объемная диффузия, в выражении для γ_a через δ входит скорость движения поверхности. В полном согласии с теорией опытные кривые обнаруживают максимум торможения при концентрации *n*-бутилового спирта, равной 0,03 М. Появление максимума на γ — c кривых возможно, если торможение определяется скоростью диффузии или самим процессом адсорбции, если скорость адсорбции не зависит от степени заполнения поверхности. В других случаях γ_a монотонно растет с концентрацией. Для того чтобы величина торможения определялась скоростью диффузии, а не самого процесса адсорбции, необходимо, чтобы время установления адсорбционного равновесия при постоянной концентрации было достаточно мало. А именно, как показали Фрумкин и Левич [2], τ_A должно быть меньше, чем

$$\frac{\Gamma_0 \delta' \left(1 - \frac{\Gamma_0}{\Gamma_\infty}\right)}{DC},$$

где Γ_∞ — значение Γ_0 при полном покрытии поверхности. При малых заполнениях

$$1 - \frac{\Gamma_0}{\Gamma_\infty} \sim 1.$$

В случае *n*-бутилового спирта при $\Gamma_0 = 1 \cdot 10^{-10}$ $c_0 = 1,2 \cdot 10^{-5}$, откуда

$$\tau_A < \frac{10^{-10} \cdot 10^{-3}}{10^{-5} \cdot 1,2 \cdot 10^{-5}} \sim 10^{-3}.$$

Приблизительное согласие наблюдаемых торможений с вычисленными в предположении о диффузионной кинетике показывает, что дополнительного торможения, связанного с медленностью самого адсорбционного процесса, не существует, т. е., что время τ_A действительно меньше 10^{-3} сек. Если адсорбция, согласно обычному представлению лэнгмюровской кинетики, происходит только на свободной части поверхности, то при увеличении концентрации адсорбционное торможение монотонно возрастает, в то время как диффузионное проходит через максимум и затем начинает убывать; иными словами, относительное значение адсорбционного торможения должно возрастать.

При осуществленной пока точности измерений, в особенности определении величин Γ , обнаружить на опыте этот эффект не удалось.

Выводы

Исследовано торможение тангенциальных движений поверхности ртути капли при вытекании в растворах *n*-бутилового спирта в зависимости от концентрации спирта и потенциала капли.

Измерены электрокапиллярные кривые этих растворов и вычислены количества адсорбированного спирта при разных потенциалах. На основании этих величин вычислены поляризационные кривые в предположении, что процесс торможения определяется скоростью объемной диффузии *n*-бутилового спирта в растворе.

Удовлетворительное совпадение вычисленных кривых с экспериментальными показало, что процесс торможения н-бутиловым спиртом в основном определяется скоростью объемной диффузии.

Показано, что исследование процесса торможения может быть использовано для суждения о скорости самого процесса адсорбции.

Академия Наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
11. X. 1948

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. А. Крюкова, Журн. физ. хим., **20**, 1179, 1946.
2. А. Н. Фрумкин и В. Г. Левич, Журн. физ. хим., **21**, 1183, 1947.
3. D. Ilkovič, Collect. Czech. Chem. Communication, **6**, 489, 1934; Mc Gillavry a. Rideal, Rec. trav. chim. Pay-Bas, **56**, 1013, 1937.
4. В. Г. Левич, Журн. физ. хим., **21**, 721, 1948.
5. А. Н. Фрумкин и В. Г. Левич, Журн. физ. хим., **21**, 1135, 1947.
6. А. Н. Фрумкин, Юбилейный сборник, посвященный 30-летию Великой Октябрьской социалистической революции. Изд. АН СССР, 512, 1947; А. Н. Фрумкин и В. Г. Левич, Журн. физ. хим., **21**, 953, 1947.
7. Т. А. Крюкова и Б. Н. Кабанов, Журн. физ. хим., **15**, 475, 1941.
8. Т. А. Крюкова и Б. Н. Кабанов, ЖОХ, **15**, 294, 1945.
9. Т. А. Крюкова, Заводская лаборатория, № 7, 767, 1948.
10. Б. А. Казанский, А. Л. Либерман и О. Д. Стерликова, ЖОХ, **13**, 126, 1943.
11. Т. А. Крюкова, Заводская лаборатория, 768, 1947.
12. В. Г. Левич, Журн. физ. хим., **18**, 335, 1944.
13. M. J. Thover, Compt. Rend., **135**, 579, 1901.