

ДИСКУССИИ

О ТЕОРИИ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИХ МАКСИМУМОВ

М. ШТАКЕЛЬБЕРГА

А. Н. Фрумкин

В 1951 г. появилась обзорная статья «Максимумы на полярографических кривых ток — напряжение» [1], с которой мы только недавно имели возможность ознакомиться. Отметим, что в обзоре Штакельберга, внесшего значительный вклад в область полярографического анализа, широко используются экспериментальные данные советских исследователей, особенно Т. А. Крюковой; в трактовке полярографических максимумов 2-го рода он полностью опирается на теорию, развитую А. Н. Фрумкиным; В. Г. Левичем и Т. А. Крюковой. В соответствии с более ранними работами советских [2] и немецких [3] исследователей Штакельберг принимает, что возникновение максимумов 1-го рода связано с тангенциальными движениями поверхности ртути, вызванными неравномерностью поляризации. Однако, по Штакельбергу, до сих пор не существует приемлемой теории, объясняющей спад тока при увеличении поляризации, наблюдаемый в случае этих максимумов; в частности, по мнению Штакельберга, предложенная А. Н. Фрумкиным и В. Г. Левичем теория максимумов 1-го рода [4—6] в этом смысле «не может удовлетворить» *. Штакельберг считает поэтому необходимым развить новую теорию полярографических максимумов. Покажем, что предложенная Штакельбергом теория ошибочна и что рассмотренные качественно Штакельбергом эффекты, как показывает количественная их трактовка в более ранних работах А. Н. Фрумкина и В. Г. Левича, не могут привести к спаду тока на кривых ток — напряжение при наличии тангенциальных движений поверхности электрода.

Рассмотрим вкратце ход рассуждений Штакельберга. Следуя ему, предположим для конкретизации проблемы, что капля в целом является катодом, а поверхность ртути заряжена отрицательно. В этих условиях относительно более сильная поляризация нижней части капли вызывает движение поверхности ртути, направленное вверх, к шейке капли. С этим движением связан конвективный перенос зарядов двойного слоя, который приводит к накоплению в верхней части капли избыточных зарядов в его обкладках, благодаря чему возникает электрическое поле, тормозящее движение поверхности. По Штакельбергу, накопление зарядов не может продолжаться до бесконечности, и тангенциальное движение может поддерживаться, только если в растворе имеется деполяризатор, например восстанавливающиеся катионы. Последние обмениваются с ионами двойного слоя и разряжаются на поверхности капли, что обеспечивает удаление избыточных зарядов. Этот процесс, который Штакельберг называет «эффектом обмена» (Austauscheffekt), по его мнению, является необходимым условием для поддержания тангенциального движения. При наступлении концентрационной поляризации, концентрация деполяризатора у поверхности капельного электрода падает до нуля, эффект обмена делается невозможным, и тангенциальное движение поверхности ртути затормаживается, вследствие чего происходит спад тока.

Нетрудно показать ошибочность этого рассуждения. В действительности присутствие деполяризатора совсем не является необходимым для поддержания тангенциальных движений при неравномерной поляризации капли. Объемная электропроводность раствора обеспечивает выравнивание нарушений плотности заряда в ионной обкладке двойного слоя, вызванных конвективным движением поверхности и в отсутствие деполяризатора. Соотношения эти были количественно рассмотрены в [4, 5 и 6].

Рассмотрим сначала более простой случай капли, свободной движущейся в электрическом поле, созданном в электролите прохождением тока. Если капля идеально поляризуема и на ее поверхности не происходят реакции разряда или ионизации, т. е. «эффект обмена» Штакельберга полностью исключен, то имеет место равенство

$$u = \frac{aE\varepsilon}{2\mu + 3\mu' + (\varepsilon^2/\kappa)}, \quad (1)$$

* Штакельберг почти не излагает соображений, которые привели его к этому выводу. Упомянутые работы А. Н. Фрумкина и В. Г. Левича цитируются им; однако при чтении этой части работы Штакельберга создается впечатление, что основное содержание их осталось ему неизвестным.

u — скорость, приобретаемая под действием поля капель в целом, E — напряженность поля на достаточном расстоянии от капли, a — радиус капли, ϵ — плотность зарядов во внешней оболочке двойного электрического слоя на границе ртути/раствор, μ и μ' соответственно вязкости раствора и ртути, κ — удельная электропроводность раствора. Вывод уравнения (1) основывается на предположении, что изменения поверхностной плотности зарядов, вызываемых конвективным переносом при движении поверхности, выравниваются благодаря объемной электропроводности раствора ртути (последнюю практически можно считать бесконечно большой).

Между скоростью движения поверхности ртути v относительно центра капли на экваторе, где эта скорость максимальна, и величиной u существует соотношение

$$v = \frac{3}{2} u = \frac{1}{2} \frac{3aE\epsilon}{2\mu + 3\mu' + (\epsilon^2/\kappa)}. \quad (2)$$

Величина ϵ^2/κ , имеющая размерность вязкости, является количественным выражением эффекта торможения движения электрическим полем, возникающим вследствие конвективного переноса зарядов двойного слоя. Из (2) следует, что торможение, хотя и уменьшает скорость движения, не приводит, однако, к его остановке, как это принимает Штакельберг.

Уравнение (1) было подвергнуто опытной проверке на ртутных каплях, свободно падающих в вязкой среде [7], при возможно тщательном устранении кислорода и других деполаризаторов, и хорошо подтвердилось на опыте. Таким образом для возникновения тангенциальных движений поверхности присутствие деполаризатора излишне. Необходимо отметить, что это обстоятельство не полностью ускользнуло от внимания Штакельберга. Как явствует из примечания на стр. 251 цитированной работы, Штакельберг первоначально предполагал, что при удалении воздуха из раствора электролита (т. е. устранении возможности образования ионов ртути) движение капли ртути, возникающее при прохождении тока через раствор, должно прекратиться. Опыт, однако, не подтвердил этого предположения. Остается непонятным, почему Штакельберг не учел этот полученный им результат в своих рассуждениях об условиях возникновения полиграфических максимумов.

Рассмотрим теперь те изменения, которые вносит в условия движения капли присутствие в растворе деполаризатора. Вопрос этот также уже был подвергнут количественной трактовке [5, 6]. Для случая свободно движущейся капли можно получить точное решение задачи, если принять, что между плотностью катодного тока, проходящего через границу металл/раствор, j , и изменением разности потенциалов на этой границе при прохождении тока $\Delta\phi$ существует линейное соотношение

$$\Delta\phi = -wj, \quad (3)$$

где w — постоянная, которую формально можно рассматривать как некоторое сопротивление на границе металл/раствор. Случай идеально поляризуемой капли, т. е. $w = 0$, соответствует $w = \infty$. Если поляризация имеет концентрационное происхождение, то величина w в различных частях капли различна, что мы, однако, пока не будем учитывать. При конечном w уравнение (2) нужно заменить на

$$v = \frac{1}{2} \frac{3aE \left(1 + \frac{a}{2w\kappa}\right)^{-1} \epsilon}{2\mu + 3\mu' + \frac{\epsilon^2}{\kappa} \left(1 + \frac{a}{2w\kappa}\right)^{-1}} = \frac{1}{2} \frac{3aE\epsilon}{(2\mu + 3\mu') \left(1 + \frac{b}{2w\kappa}\right) + \frac{\epsilon^2}{\kappa}}. \quad (4)$$

Как видно, при наличии конечной проводимости границы металл/раствор, скорость движения капли уменьшается, а не увеличивается, несмотря на то, что наличие проводимости уменьшает эффект торможения, который в этом случае равен $\frac{\epsilon^2}{\kappa} \left(1 + \frac{a}{2w\kappa}\right)^{-1}$,

вместо $\frac{\epsilon^2}{\kappa}$ для идеально поляризуемой капли. Происходит это потому, что одновременно в том же отношении уменьшается падение потенциала в электролите вдоль поверхности капли, равное (при отсутствии конвективной электропроводности поверхности) $E \left(1 + \frac{a}{2w\kappa}\right)^{-1}$. При $w = 0$, согласно уравнению (4), $v = 0$, как это и следовало ожидать для неполяризуемой капли, разность потенциалов, а следовательно, и пограничное натяжение на поверхности не изменяются при прохождении тока.

Развитая теория может быть приближенно перенесена на случай неравномерно поляризованной закрепленной капли, служащей катодом [6]. Наиболее существенное отличие между этим случаем и случаем свободной капли, движущейся в электрическом поле, заключается в том, что для капли катода полный ток на каплю отличен от нуля. Как было показано, поле тока, текущего на капельный электрод, можно разложить на поле симметричного радиального тока, текущего на каплю и вызывающего изменение концентрации восстанавливающегося вещества, и поле тока, проходящего через каплю (или по ее поверхности), как в случае свободно движущейся капли; ин-

теграл последнего компонента, взятый по всей поверхности капли, очевидно, равен нулю. Такое разложение позволяет приближенно перенести выводы, сделанные для свободно движущейся капли, на капельный электрод, если учесть, что разность потенциалов между различными точками в растворе у поверхности капли, определяющая разность пограничных натяжений и, следовательно, движение капли, в этом случае при постоянном w пропорциональна плотности тока на каплю j . Величина w при этом также оказывается функцией плотности поляризующего тока. Существенное осложнение вносит то обстоятельство, что величина w при наличии концентрационной поляризации, вообще говоря, различна в разных частях капли. Для первой ориентировки мы рассмотрим сначала выводы, к которым приводит теория, если предположить, что зависящая от плотности тока на каплю концентрация деполаризатора вблизи поверхности и, следовательно, величина w во всех точках поверхности капли одинаковы. Тогда скорость движения поверхности капли можно рассчитать, как это было показано в [6], по уравнениям, которые легко выводятся из уравнения (4). Для проверки правильности представления Штакельберга существенно определить зависимость φ от j , где j выражает теперь среднюю плотность тока, текущего на каплю. Так как изменения φ с j на катоде не малы, то вместо (3) нужно пользоваться уравнением

$$w = - \frac{\partial \varphi}{\partial j}. \quad (5)$$

Для дальнейших расчетов мы предположим, что зависимость φ от j подчиняется обычному уравнению полярографической волны разряда катионов с образованием амальгам:

$$\varphi = \varphi_{1/2} + \frac{RT}{n_k F} \ln \left(\frac{j_d}{j} - 1 \right), \quad (6)$$

где j_d — плотность предельного тока диффузии при данном режиме движения раствора и ртути, n_k — валентность разряжающегося катиона. Из (5) и (6) следует

$$w = \frac{RT}{n_k F j} \frac{1}{1 - (j/j_d)}. \quad (7)$$

Как вытекает из уравнения (7), при приближении j к j_d величина w возрастает, что, согласно уравнению (4), должно привести к увеличению тангенциальной скорости v и дальнейшему возрастанию j .

Для того чтобы составить себе полное представление о зависимости v от j , необходимо еще учесть, как было разъяснено выше, что в рассматриваемом случае величина E в уравнении (4) в первом приближении должна считаться пропорциональной j . Это приводит к следующему соотношению [см. [6], уравнение (6)]:

$$v \sim \frac{ak'}{\kappa} j \epsilon : \left\{ (2\mu + 3\mu') \left[1 + k'' \frac{j}{j_d} \left(1 - \frac{j}{j_d} \right) \right] + \frac{\epsilon^2}{\kappa} \right\}, \quad (8)$$

где k' и k'' — постоянные. Из уравнения (8) следует, что при постоянном ϵ , v монотонно возрастает с j во всем интервале возможных изменений j , и максимум на кривой зависимости v от потенциала электрода, с которым связано появление спада тока, может возникнуть только за счет изменения величины ϵ при изменении потенциала. Таким образом в рамках изложенной элементарной теории нельзя объяснить спада тока, наблюдаемого в случае полярографических максимумов, концентрационной поляризацией, как это делает Штакельберг. Ошибка Штакельберга в этой части работы заключается в том, что, учитывая возрастание торможения, вызванного конвективным переносом зарядов при наступлении значительной концентрационной поляризации (т. е. при переходе за потенциал полувольты), он не учитывает одновременного возрастания разностей потенциалов между различными точками поверхности капли.

Кроме эффекта обмена, Штакельберг рассматривает влияние, которое оказывает на развитие полярографических максимумов движение содержащего деполаризатор раствора вдоль поверхности капли от точек с более низким пограничным натяжением к точкам с более высоким. Так как скорость движения жидкости имеет наибольшее значение на границе ртуть/раствор, то близлежащие к границе раздела слои текут под более отдаленными, остающимися относительно неподвижными. Это явление Штакельберг называет «эффектом подтекания» (Unterströmungseffekt).

Как впервые было замечено З. А. Иофа, В. В. Лосевым и И. И. Третьяковым [8] и количественно разобрано А. Н. Фрумкиным и В. Г. Левичем [4] *, движение электролита по-разному влияет на подачу деполаризатора в случае отрицательных и положительных максимумов. В случае отрицательных максимумов движение, направленное

* Заметим, что Штакельберг не цитирует этих работ.

нижней части капли к ее шейке, приводит нижнюю часть капли в соприкосновение со свежим необедненным раствором, в то время как к верхней части капли поступает раствор, уже потерявший часть деполаризатора при соприкосновении с ее нижней частью. Благодаря этому поляризуемость верхней части капли оказывается повышенной по сравнению с поляризуемостью нижней, причем это различие должно выступать сильнее, чем больше изменяется концентрация растворенного вещества при прохождении мимо поверхности капли, т. е. чем сильнее выражена концентрационная поляризация. Различие в поляризуемости приводит к тому, что сдвиг потенциала при прохождении тока в верхней части капли оказывается относительно большим, а в нижней относительно меньшим, чем это можно было ожидать при учете одних только симметрических факторов. В результате превышение сдвига потенциала нижней части капли над сдвигом потенциала верхней, определяющее градиент пограничного натяжения и тангенциальное движение поверхности ртути, оказывается сниженным, а при заметном обеднении раствора может даже обратиться в нуль. Это приводит к ослаблению движения в случае отрицательных максимумов и к спаду тока при наступлении концентрационной поляризации. В случае положительных максимумов свежая струя раствора движется сверху вниз, ослабляя без того относительно более слабую поляризацию верхней части капли, что приводит к устойчивости движения поверхности, направленного сверху вниз; скорость этого движения при возрастании поляризации бывает только из-за убывания ϵ при приближении к точке нулевого заряда (максимуму электрокапиллярной кривой) ртути. Для количественного рассмотрения этих явлений необходимо учесть, что, в отличие от предполагавшегося ранее в первом приближении, величины w и i_d в разных частях капли в действительности различны и по-разному зависят от среднего значения i .

Трактовка роли «эффекта подтекания» в развитии движений, характеризующих полярографические максимумы, у Штакельберга во многих отношениях близка к картине, данной А. Н. Фрумкин и В. Г. Левичем. Однако, вместо того чтобы искать величину разности потенциалов между различными точками поверхности капли, определяющую разность пограничных натяжений и скорость тангенциального движения поверхности, Штакельберг сосредоточивает внимание на определении условий, при которых во всех точках поверхности может осуществляться «эффект обмена», необходимый, по его мнению, для поддержания тангенциального движения. С этой точки зрения, остается, однако, непонятным, почему наступление концентрационной поляризации не приводит к спаду тока в случае положительных максимумов. Неправильность трактовки Штакельберга хорошо видна на примере единственного приводимого им количественного расчета. Поскольку для поддержания движения по Штакельбергу необходима подача вещества к шейке капли, которая осуществляется благодаря «эффекту подтекания», Штакельберг вычисляет величину $\Delta^0 C$ — изменения концентрации вдоль поверхности капли. От $\Delta^0 C$, очевидно, зависит эффективность переноса вещества тангенциальной струей раствора, т. е. величина «эффекта подтекания». При помощи сравнения полярографической волны Штакельберг находит

$$\Delta^0 C = C^* \frac{nF}{RT} \frac{e^p}{(e^p + 1)^2} \Delta E_K, \quad (9)$$

где C^* , по Штакельбергу, — концентрация деполаризатора в объеме раствора, ΔE_K — изменение потенциала катода E_K вдоль поверхности капли и $p = (E_K - E_{1/2})nF/RT$. Штакельберг считает все величины, входящие в правую часть уравнения (9), кроме p , постоянными и выводит отсюда, что величина $\Delta^0 C$ проходит через максимум при $E_K = E_{1/2}$, в чем он и видит причину спада тока при наступлении заметной концентрационной поляризации в случае отрицательных максимумов. В действительности, как было разъяснено выше, величина ΔE_K в случае отрицательных максимумов сама сложным образом зависит от плотности поляризующего тока, и именно ее изменение и определяет собой изменение скорости движения капли при возрастании поляризации.

Для проверки правильности представлений Штакельберга имеет значение появившаяся одновременно с разбираемой статьей работа Т. И. Поповой и Т. А. Крюковой [9]. Последняя опровергает, в частности, утверждение Штакельберга (стр. 241) «Этим (т. е. существующей теорией положительных максимумов 1-го рода — автор), однако, не объясняется, почему эти максимумы не возрождаются вновь при переходе через нулевой потенциал в виде отрицательных максимумов».

Как явствует из изложенного выше, условия развития движений при полярографических максимумах 1-го рода чрезвычайно осложнены тем, что определяющая направление и скорость тангенциального движения поверхности ртути неравномерность поляризации капли, в свою очередь, весьма сложным образом зависит от этих движений, влияющих как на силу суммарного поляризующего тока, так и на его распределение по поверхности капли. В работе Т. И. Поповой и Т. А. Крюковой для упрощения этих условий ток, протекание которого создает разности потенциалов между различными точками в растворе у поверхности капли, был отделен от тока, текущего на каплю. С этой целью капля помещалась в электролит, например 0,01 N $KClO_4$, через который при помощи двух платиновых электродов пропусклся ток. Напряжение поля в элект-

ролите составляло 0,2—0,7 В/см, чему соответствует разность потенциалов между полюсами обтекавшейся током капли, равная 0,03—0,1 В. Капля одновременно служила катодом, на котором разряжались ионы Hg_2^{2+} . Последние присутствовали в растворе, однако в столь малой концентрации, что без наложения внешнего поля ток, текущий на каплю, не вызывал заметных движений поверхности, и на поляризационной кривой наблюдалась лишь площадка нормального тока диффузии. Ток, текущий на каплю, служил таким образом только индикатором движений, вызываемых посторонним электрическим полем. В этих условиях при наложении внешнего электрического поля на поляризационной кривой в полном согласии с теорией А. Н. Фрумкина и В. Г. Левича появляются два полярнографических максимума — положительный и отрицательный, чем снимается выдвинутое Штакельбергом возражение. Как нашли Т. И. Попова и Т. А. Крюкова, зависимость силы тока от потенциала следует уравнению (2), если учесть, что согласно В. Г. Левичу [10], величина j пропорциональна $v^{1/2}$. Описанные явления наблюдались при весьма малых концентрациях деполаризатора, например, на фоне 0,01N KClO_4 при $[\text{Hg}_2^{2+}] = 5 \cdot 10^{-5}$ N, что лишний раз доказывает неправоту представления Штакельберга о необходимости осуществления «эффекта обмена» для возникновения полярнографических максимумов*. Далее, ток на каплю практически на всем протяжении поляризационной кривой (ср. рис. 3 и 5 цитированной работы) был предельным током диффузии, так что согласно уравнению (7) величину w в уравнении (4) можно было считать бесконечно большой. Наступление концентрационной поляризации при правильном выборе условий возбуждения движения, таким образом, отнюдь не мешает существованию полярнографических максимумов. Очевидно, что результаты опытов Т. И. Поповой и Т. А. Крюковой не совместимы с теорией Штакельберга.

Упомянем еще в заключение, что в другой более поздней работе [11] Штакельберг, рассматривая условия образования поверхности растущей капли, указывает на необходимость учета, помимо тангенциальных движений, приводящих к появлению полярнографических максимумов 2-го рода, еще некоторого особого «эффекта пристройки» (Anbaueffekt), который может дать дополнительное увеличение предельного тока диффузии, доходящее до 13%. Смысл разграничения между движениями, приводящими к максимумам 2-го рода, и «эффектом пристройки» у Штакельберга нам остался неясен.

В действительности распределение скоростей в растворе вблизи растущей капли полностью охватывается трактовкой максимумов 2-го рода, которая была дана в упомянутых работах советских авторов, и учет каких-либо дополнительных эффектов при рассмотрении тангенциального движения поверхности растущей капли является излишним.

Академия наук СССР
Институт физической химии

Поступила
17.II.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Stackelberg, Fortschr. chim. Forsch., 2, 229, 1951.
2. А. Н. Фрумкин, Б. П. Брунс, Acta phys. chim. URSS, 1, 232, 1943; Б. П. Брунс, А. Н. Фрумкин, З. А. Иофа, Л. Ванюкова, С. Золотаревская, Журн. физ. химии, 13, 786, 1939; Б. П. Брунс, А. Н. Фрумкин, Л. В. Ванюкова, С. Золотаревская, Acta phys. chim. URSS, 9, 359, 1938.
3. W. Seidel, Angew. Chem., 48, 463, 1935; H. Antweiler, Z. Elektrochem., 44, 719, 1938; M. Stackelberg, H. Antweiler, L. Kieselbach, Z. Elektrochem., 44, 663, 1938.
4. А. Н. Фрумкин, В. Г. Левич, Журн. физ. химии, 19, 573, 1945; Acta phys. chim. URSS, 20, 769, 1945.
5. В. Г. Левич, Журн. физ. химии, 21, 689, 1947.
6. А. Н. Фрумкин, В. Г. Левич, Журн. физ. химии, 21, 1335, 1947.
7. И. А. Багодкая Журн. физ. химии, 23, 1231, 1949.
8. З. А. Иофа, В. В. Лосев, И. И. Третьяков, Журн. физ. химии, 19, 358, 1945.
9. Т. И. Попова, Т. А. Крюкова, Журн. физ. химии 25, 283, 1951.
10. В. Г. Левич, Журн. физ. химии 22, 721, 1948.
11. M. Stackelberg, Z. Elektrochem., 57, 338, 1953.

* При повышении концентрации ионов Hg_2^{2+} в растворе высота полярнографических максимумов в условиях опытов Т. И. Поповой и Т. А. Крюковой росла пропорционально этой концентрации до тех пор, пока последние не достигала примерно значения $2 \cdot 10^{-4}$ N при концентрации фона 0,01 N. На таком фоне при более высоких концентрациях Hg_2^{2+} ток на каплю вызывает уже заметные тангенциальные движения и без наложения внешнего поля, что приводит к нарушению симметрии положительной и отрицательной ветви поляризационной кривой и осложнению картины явления.