

ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК СССР

ОТДЕЛЕНИЕ
ХИМИЧЕСКИХ НАУК

(Отдельный оттиск)

**А. Н. ФРУМКИН, С. САТЯНАРАЯНА
и Н. В. НИКОЛАЕВА-ФЕДОРОВИЧ**

О НЕКОТОРЫХ НОВЫХ ВИДАХ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИХ МАКСИМУМОВ

В настоящее время в литературе описаны максимумы тока на I — ϕ -кривых при реакциях восстановления на ртутном капельном электроде, которые не являются ни максимумами первого, ни максимумами второго рода, хотя сила тока в этих максимумах и превышает нормальную величину предельного тока диффузии. Досс [1] наблюдал максимумы тока при потенциале десорбции органических веществ с поверхности электрода. Согласно Доссу, появление максимумов связано с возникновением тангенциальных движений поверхности ртутной капли при десорбции органических веществ. Досс предложил для этих движений название «электрокапиллярофорез» и высказал предположение, согласно которому последние являются причиной появления хорошо известных острых максимумов (пигов десорбции) на кривых, выражающих зависимость дифференциальной емкости от потенциала. Веронский описал максимум при потенциалах десорбции *o*-ксилола на волне восстановления меди [2]. Можно также указать на необычные максимумы на волне восстановления Co^{2+} в присутствии диметилглиоксима [3] и в присутствии 8-гидроксихинолина [4], и максимумы на волне восстановления теллурита [5]. У авторов нет единого мнения о природе описанных максимумов.

Целью настоящей работы было выяснение возможности возникновения максимумов I — ϕ -кривых при десорбции органических веществ. В первую очередь была сделана попытка выяснить не связаны ли максимумы, наблюдавшиеся при потенциале десорбции, с тангенциальными движениями поверхности ртути, вызванными ее вытеканием из капилляра. Как известно, при достаточно больших скоростях вытекания рту-

БИБЛИОТЕКА
Института Электрохимии
АН СССР

ти из-за наличия тангенциальных движений поверхности ртутного электрода на $I - \Phi$ -кривых возникают так называемые максимумы второго рода [6]. При наличии адсорбированных органических веществ и заряда на поверхности ртутной капли торможение движений второго рода определяется суммой адсорбционного (γ_a) и электрического (γ_e) членов, а именно скорость тангенциального движения при наличии торможения v относится к скорости незаторможенного движения v_0 , как

$$\frac{v}{v_0} = \frac{2\mu + 3\mu'}{2\mu + 3\mu' + \gamma_e + \gamma_a} \quad (1)$$

где μ и μ' — кинематические вязкости воды и ртути. Далее

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

где ε — плотность заряда поверхности ртути, а κ — удельная электропроводность раствора и

$$\gamma_a \sim \frac{2RT\Gamma\delta}{Dac} \quad (3)$$

в предположении, что поверхностно-активное вещество достаточно хорошо растворимо и скорость его адсорбции определяется только скоростью диффузии из объема раствора [6, 7]. Здесь c — концентрация поверхностно-активного вещества; D — коэффициент диффузии; Γ — адсорбированное количество на 1 см^2 ; δ — толщина диффузионного слоя; a — радиус капли.

При наличии адсорбции можно приближенно принять

$$\varepsilon = C \left(1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} \right) \Phi + C' \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} \Phi \quad (4)$$

где C — емкость двойного слоя в отсутствие адсорбированного вещества; C' — емкость в случае заполненной поверхности; Γ_∞ — предельная величина; Γ и Φ — потенциал электрода, отнесенный к точке нулевого заряда. Как легко убедиться, выражение $\gamma_e + \gamma_a$ может пройти через минимум в области десорбции. Если сделать упрощающие допущения $C' \ll C$ и $\left| \Phi \frac{\partial \Gamma}{\partial \Phi} \right| \gg \Gamma_\infty$ (последнее неравенство будет всегда оправдываться при достаточно резко выраженной десорбции), то из уравнений (2—4) следует, что минимум $\gamma_e + \gamma_a$ лежит при

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} = \frac{(\gamma_e)_{\Gamma=0}}{(\gamma_a)_{\Gamma=\Gamma_\infty} + (\gamma_e)_{\Gamma=0}} \quad (5)$$

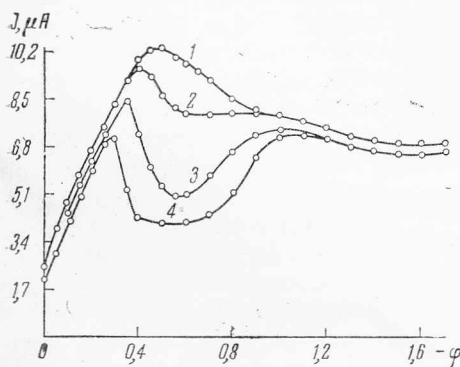
где $(\gamma_e)_{\Gamma=0} = \frac{C^2}{\kappa} \Phi^2$, т. е. величина γ_e при отсутствии адсорбции,

а $(\gamma_a)_{\Gamma=\Gamma_\infty} = \frac{2RT\Gamma_\infty^2\delta}{Dac}$, т. е. величина γ_a при $\Gamma = \Gamma_\infty$. Из уравнения (5) видно, что минимум $\gamma_e + \gamma_a$ и, следовательно, максимум v/v_0 и максимум тока на $I - \Phi$ -кривой в области десорбции будут наблюдаться в тех случаях, когда в области адсорбции достигается значение Γ/Γ_∞ , превышающее величину, определяемую уравнением (5). Если $(\gamma_e)_{\Gamma=0} \ll (\gamma_a)_{\Gamma=\Gamma_\infty}$, то последняя величина будет мала, иначе говоря, максимум будет лежать при очень малых заполнениях поверхности адсорбированным веществом, когда величина тока мало отличается от величины, достигаемой после полной десорбции. Таким образом, ясно выраженные максимумы на $I - \Phi$ -кривых должны наблюдаться в тех случаях, когда адсорбционное торможение не слишком велико по сравнению с торможением электрическими зарядами. Такие максимумы на $I - \Phi$ -

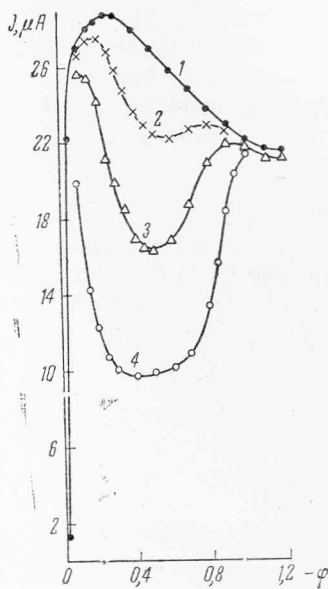
кривых в области катодного потенциала десорбции видны на фиг. 1 и 2 и особенно на кривых, приведенных в [8] *. Однако значение I в максимуме $I - \varphi$ -кривой в области десорбции в исследованных случаях лежит ниже, чем значение на кривой, полученной в отсутствие поверхностно-активного вещества, иначе говоря, введение поверхностно-активного вещества и раствор во всех случаях снижает величину тока. Для того чтобы имело место обратное соотношение, необходимо, чтобы для некоторого значения потенциала выполнялось неравенство

$$\gamma_{\varepsilon} + \gamma_a < (\gamma_{\varepsilon})_{\Gamma=0} \quad (6)$$

Подставляя для γ_{ε} выражение из (2), легко убедиться, что выполнение неравенства (6)



Фиг. 1



Фиг. 2

Фиг. 1. Поляризационные кривые восстановления Hg^{2+} на ртутном капельном электроде: 1— $0,68 \cdot 10^{-4} \text{ M HgCl}_2 + 0,1 \text{ M BaCl}_2$; 2 — то же + $0,013 \text{ M C}_4\text{H}_9\text{OH}$; 3 — то же + $0,026 \text{ M C}_4\text{H}_9\text{OH}$; 4 — то же + $0,052 \text{ M C}_4\text{H}_9\text{OH}$

Фиг. 2. Поляризационные кривые восстановления Cu^{2+} на ртутном капельном электроде: 1— $10^{-3} \text{ M CuSO}_4 + 0,25 \text{ M H}_2\text{SO}_4$; 2 — то же + $2,2 \cdot 10^{-5} \text{ M o-ксилола}$; 3 — то же + $6,4 \cdot 10^{-5} \text{ M o-ксилола}$; 4 — то же + $5,0 \cdot 10^{-4} \text{ M o-ксилола}$

требует выполнения неравенства

$$\gamma_a < (\gamma_{\varepsilon})_{\Gamma=0} \frac{\Gamma}{\Gamma_{\infty}} \quad (6a)$$

Так как неравенство (6a) не может выполняться при очень малом Γ/Γ_{∞} , то выраженное им условие не очень отличается от условия

$$(\gamma_a)_{\Gamma=\Gamma_m} < (\gamma_{\varepsilon})_{\Gamma=0} \quad (6b)$$

где $(\gamma_a)_{\Gamma=\Gamma_m}$ — адсорбционное торможение, соответствующее максимальному заполнению поверхности при данной концентрации в области адсорбции. Иначе говоря, ускорения тангенциальных движений под влиянием адсорбции органического вещества можно было бы ожидать в тех случаях, когда торможение зарядами в отсутствие адсорбции превышает адсорбционное торможение при значительном заполнении поверхности.

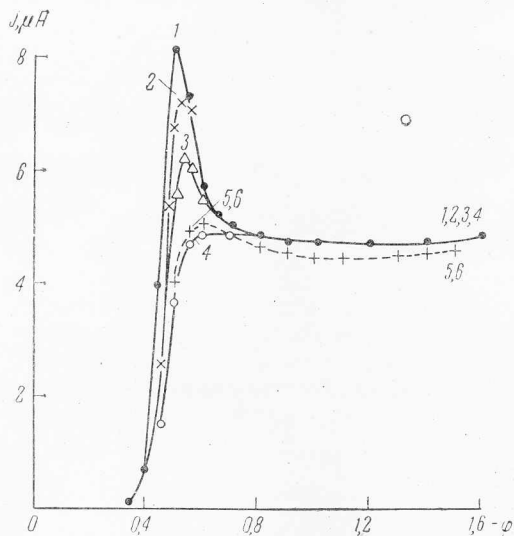
В проводившихся ранее исследованиях торможения движений второго рода условия выбирались таким образом, чтобы γ_{ε} было возможно мало и основное значение имело торможение, вызванное адсорбцией растворенных молекул. В этом случае в интервале потенциалов, в котором происходит адсорбция, наблюдается уменьшение скорости движения, исчезаю-

* Из анализа формы $I - \varphi$ -кривых, приведенных в [8], следует, что тормозящее действие бутилового спирта на реакцию восстановления Hg^{2+} -ионов в присутствии ионов Cl^- сводится к торможению тангенциальных движений и не затрагивает кинетику самого процесса, что оправдывает применение приведенных в тексте рассуждений.

щее при потенциале десорбции. Однако соотношения между торможением движения адсорбцией и торможением движения зарядами могли бы измениться, если создать условия, благоприятные для возникновения большого γ_{ϵ} в отсутствие адсорбции и относительно небольшого γ_a при заполнении поверхности адсорбированным веществом, резко снижающим γ_{ϵ} из-за уменьшения $|\epsilon|$. Из уравнений (2) и (3) следует, что такой результат можно было бы ожидать, если величина γ_{ϵ} была бы велика при малом κ , т. е. при малых концентрациях электролита [особенно в случае многозарядных катионов, например в растворе $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$], а концентрации поверхностно-активного вещества, обеспечивающие заполнение поверхности, достаточно высоки*.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проверки этих выводов нами были измерены в условиях, благоприятствующих появлению максимумов второго рода, поляризационные кривые ряда систем, состав которых выбирался в расчете на выполнение неравенства (4), т. е. раствор имел малую величину электропроводности в присутствии больших концентраций не очень поверхностно-активных веществ. Так, например, исследовалось торможение движений второго рода бутиловым спиртом при реакции восстановления Hg^{2+} и Tl^+ на фоне KCl , BaCl_2 , $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ (фиг. 1, 3, 4). Кроме того, было исследовано торможение движения второго рода *о*-ксилолом, *н*-бутиловым и вторичным октиловым спиртами при реакции восстановления Cu^{2+} и торможения движений про-



Фиг. 3. Поляризационные кривые восстановления Tl^+ на капельном ртутном электроде: 1— $9,3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ $\text{TlCl} + 0,02 \text{ M}$ BaCl_2 ; 2 — то же + $0,016 \text{ M}$ $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$; 3 — то же + $0,032 \text{ M}$ $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$; 4 — то же + $0,064 \text{ M}$ $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$; 5 — то же + $0,113 \text{ M}$ $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$; 6 — то же + $0,43 \text{ M}$ $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$.

пиловым спиртом при восстановлении Hg^{2+} . Измерения проводились на ртутном капельном электроде с константами капилляра: $m = 6,18 \text{ мг/сек}$, $\tau = 1,63 \text{ сек}$. в $0,1 \text{ N}$ KCl при разомкнутой цепи. Соли KCl , BaCl_2 , $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$, CuSO_4 дважды перекристаллизовывались из бидистиллата, а органические вещества перегонялись. Все растворы готовились на бидистиллате; ртуть подвергалась химической очистке и дважды перегонялась. Все потенциалы в работе даны против нормального каломельного электрода.

* Приведенные рассуждения предполагают, что выравнивание поверхностных концентраций происходит за счет конвективной диффузии в объеме раствора. В случае, когда это выравнивание обеспечивается поверхностной диффузией [8], адсорбционное торможение выражается величиной $\frac{2a\Gamma}{D_s} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \Gamma} \right)$.

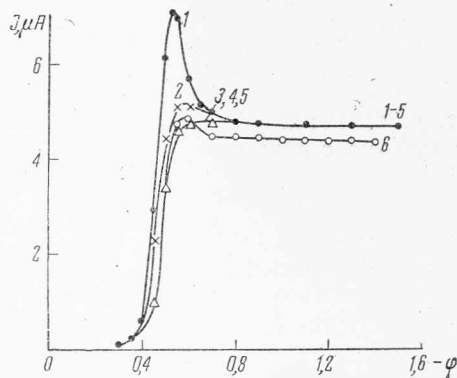
В этом случае сумма $\gamma_a + \gamma_{\epsilon}$ также могла бы пройти через минимум при потенциале десорбции, так как изотермы адсорбции приобретают при этом потенциале резко выраженную S-образную форму [9], которой соответствуют малые значения $\frac{\partial \sigma}{\partial \Gamma}$ в широком интервале значений Γ .

Как видно из фиг. 1, 3, 4, нам не удалось наблюдать увеличения тока сверх его значения в растворах без добавок при десорбции органического вещества с поверхности электрода за счет усиления движения второго рода. По-видимому, при проведении нами опытов мы не могли осуществить условия

$$\left| \frac{\partial \gamma_{\epsilon}}{\partial \Gamma} \right| \ll \left| \frac{\partial \gamma_a}{\partial \Gamma} \right|$$

при $|\gamma_{\epsilon}|_{\Gamma=0} \gg |\gamma_a|_{\Gamma=\Gamma_m}$. Дальнейшие исследования в этом направлении представляются желательными.

Другой причиной движений поверхности ртути могла бы быть неравномерность адсорбции поверхностно-активного вещества, которая может возникнуть в результате существования градиента концентрации адсорбирующегося вещества в прилегающем к капле объеме раствора. Градиент концентрации может возникнуть за счет самого процесса адсорбции. Дей-



Фиг. 4. Поляризационные кривые восстановления Ti^{+} на капельном ртутном электроде: 1 — $9,3 \cdot 10^{-4} \text{ M TiCl} + 0,02 \text{ M La}_2(\text{SO}_4)_3$; 2 — то же $+ 0,016 \text{ M C}_4\text{H}_9\text{OH}$; 3 — то же $+ 0,032 \text{ M C}_4\text{H}_9\text{OH}$; 4 — то же $+ 0,064 \text{ M C}_4\text{H}_9\text{OH}$; 5 — то же $+ 0,113 \text{ M C}_4\text{H}_9\text{OH}$; 6 — то же $+ 0,43 \text{ M C}_4\text{H}_9\text{OH}$

ствительно, если капля растет в растворе с малой концентрацией поверхностно-активного вещества, т. е. в условиях, когда во время роста капли не достигается равновесное значение адсорбции на $1 \text{ см}^2 \Gamma$, величины пограничного натяжения σ в разных частях капли должны быть различными. Приближенную теорию этих явлений можно дать, исходя из результатов расчетов, которые были проведены для движения капли в электрическом поле [8]. Направим ось x -ов по направлению роста концентрации c . Разница пограничных натяжений σ между «полюсами» капли с радиусом a составляет по порядку величины

$$\left| \frac{\partial \sigma}{\partial c} \frac{\partial c}{\partial x} a \right| = \left| \frac{RT \Gamma_a a}{\bar{c}} \frac{\partial c}{\partial x} \right|$$

где Γ_a и $\bar{c}$ — некоторые средние значения Γ и c . Эта величина совершенно аналогична величине $\left| \frac{\partial \sigma}{\partial \phi} \frac{\partial \phi}{\partial x} a \right| = \epsilon E a$ в случае капли, находящейся в электрическом поле с напряжением E . Поэтому для скорости движений капли v при наличии градиента концентрации можно написать

$$v \sim \frac{RT \Gamma_a a}{\bar{c}} \frac{\partial c}{\partial x} \quad (7)$$

Движение капли в целом направлено в сторону возрастающих c ; движение поверхности — убывающих c .

Величина $\frac{\partial \sigma}{\partial c}$ пропорциональна Γ_a , зависит от режима вытекания, геометрических факторов и для малых отклонений c от среднего значения $\bar{c}$ не зависит от c . Предполагая, что величиной γ_{ϵ} можно пренебречь по срав-

нению с γ_a и что скорость выравнивания концентраций в разных точках объема раствора обеспечивается диффузией, мы получаем из (7)

$$v \sim \frac{A\Gamma_a^2/\bar{c}}{2\mu + 3\mu' + B \frac{\Gamma_a^2}{\bar{c}}} \quad (8)$$

где A — коэффициент, который является постоянной величиной при заданных условиях вытекания, а $B \sim \frac{2RT\sigma}{Da}$. В случае изменения Γ_a от максимальной величины Γ_m до 0, величина v проходит через максимум при $\Gamma_a = (\bar{c})^{1/2} (2\mu + 3\mu')^{1/2} B^{-1/2}$, если выполняется условие

$$\frac{B\Gamma_m^2}{\bar{c}} > 2\mu + 3\mu' \quad (9)$$

т. е. если адсорбционное торможение достаточно велико. Максимальное значение v равно

$$v_m \sim \frac{A}{2B} \quad (10)$$

Из уравнения (8) таким образом вытекает возможность появления максимума в области потенциалов десорбции*.

Нами были поставлены опыты с целью исследования зависимости предельного диффузионного тока от потенциала в этой области потенциалов в обычных условиях капания. Измерение проводилось на капельном электроде с константами капилляра: $m = 1,05$ мл/сек, $\tau = 4,6$ сек. в растворе 0,1N KCl при разомкнутой цепи. Как видно из фиг. 5,6, нам удалось наблюдать повышение тока выше его нормального предельного значения, но максимумы на I — φ -кривых были плохо воспроизводимы и возникали только в тех случаях, когда снятие поляризационной кривой производилось в насыщенных растворах поверхностно-активного вещества, содержащего избыток его, эмульгированный взбалтыванием в виде капелек. Достаточно было дать капелькам отслоиться, чтобы в том же растворе получились I — φ -кривые без максимумов (фиг. 7). Возможно, что присутствие капелек, соприкосновение которых с поверхностью ртути приводит к снижению пограничного натяжения в очень короткий промежуток времени**, обуславливает возможность возникновения больших градиентов σ вдоль поверхности, однако этот вопрос требует дальнейшего изучения.

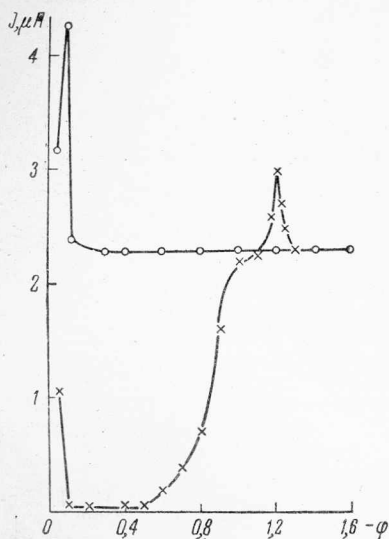
Хотя таким образом мы приходим к выводу, что в некоторых, еще нуждающихся в уточнении, условиях в области потенциалов десорбции поверхностно-активных веществ действительно наблюдается дополнительное размешивание раствора, нельзя согласиться с мнением Досса [1] о связи между этими движениями и появлением максимумов на кривых за-

* Интерес представляет случай, когда поверхностно-активное вещество возникает из менее поверхностно-активного в результате реакции, протекающей на капельном электроде, что возможно, например, при восстановлении с последующей димеризацией, и неравномерность адсорбции определяется уже не только самим процессом адсорбции, но и неравномерностью распределения тока. Пока сила тока i и, следовательно, v малы, грубо приближенно можно считать

$$\begin{aligned} \bar{c} &\sim k'i, \quad \frac{\partial c}{\partial x} \sim k''i\Gamma_a \\ v &\sim \frac{A\Gamma_a^2}{2\mu + 3\mu' + \frac{B\Gamma_a^2}{k'i}} \end{aligned} \quad (11)$$

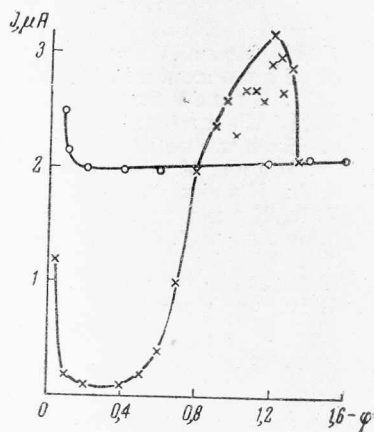
** Условия прилипания капелек органических веществ к ртути рассмотрены в [10].

висимости емкости от потенциалов. Количественная теория этих максимумов, показывающая, что они полностью определяются равновесием и кинетикой процесса адсорбции на покоящейся поверхности, достаточно разработана и находится в хорошем согласии с опытными данными [11,12]. Кроме того, поставленные в нашей лаборатории Б. Б. Дамаскиным опыты



Фиг. 5

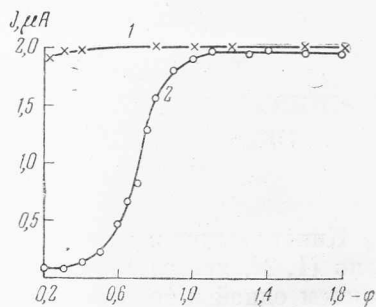
Фиг. 5. Поляризационные кривые восстановления Cu^{2+} на ртутном капельном электроде: 1 — $5,7 \cdot 10^{-4} \text{ M CuSO}_4 + 0,5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$; 2 — то же + насыщенный раствор вторичного октилового спирта



Фиг. 6

Фиг. 6. Поляризационные кривые восстановления Cu^{2+} на ртутном капельном электроде: 1 — $5,7 \cdot 10^{-4} \text{ M CuSO}_4 + 1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$; 2 — то же + насыщенный раствор $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$

Фиг. 7. Поляризационные кривые восстановления Cu^{2+} на ртутном капельном электроде: 1 — $5,7 \cdot 10^{-4} \text{ M CuSO}_4 + 1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$; 2 — то же + насыщенный раствор $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ (без капелек)



показали, что умеренное размешивание раствора, не вызывающее деформации поверхности ртути, не оказывает никакого влияния на величину емкости электрода, измеренной переменным током.

ВЫВОДЫ

1. Показана принципиальная возможность такого подбора состава раствора, при котором торможение зарядами поверхности ртути превышало бы торможение поверхностно-активным веществом. Вывод этот, однако, до сих пор не удалось подтвердить опытными данными.

2. Даны приближенные выражения для движения капли ртути при наличии градиента концентрации поверхностно-активного вещества, возникающего в результате процесса адсорбции.

3. Наблюдены максимумы в области потенциалов десорбции на кри-
вых зависимости предельного тока от потенциала в растворах, содержа-
щих избыток поверхностно-активного вещества, эмульгированный в виде
капелек.

Институт электрохимии
Академии наук СССР и
Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
30.III.1962

ЛИТЕРАТУРА

1. K. D. Doss, Venkatesan, Proc. Indian. Acad. Sci. 49, 129 (1959).
2. В. Веронский, Ж. физ. химии 36, 816 (1962).
3. А. Г. Стромберг и А. И. Зеленская, Ж. общ. химии 15, 303 (1945).
4. И. Д. Иванов, Ж. физ. химии 34, 2517 (1960).
5. L. Schwaer, K. Suchy, Collect. Czechosl. Chem. Commun. 7, 25 (1935);
W. Hans, M. Stackelberg, Z. Elektrochem. 54, 62, 65 (1950).
6. Т. А. Крюкова и Б. Н. Кабанов, Ж. общ. химии 15, 294 (1945);
Т. А. Крюкова, Ж. физ. химии 21, 365 (1947); Т. А. Крюкова, С. И. Си-
някова и Т. В. Арефьева, Полярографический анализ, Госхимиздат, 1959,
стр. 617.
7. Т. А. Крюкова и А. Н. Фрумкин, Ж. физ. химии 23, 819 (1949).
8. А. Н. Фрумкин и В. Г. Левич, Ж. физ. химии 19, 573 (1945); 21, 1183,
1335 (1947); В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, Физматгиз,
1959, стр. 531.
9. А. Н. Фрумкин, Z. Phys., 35, 792 (1926).
10. А. Н. Фрумкин, А. В. Городецкая, Б. Н. Кабанов и Н. И. Не-
красов, Ж. физ. химии 3, 351 (1932); Phys. Z. Sowjetunion 1, 255 (1932).
11. А. Н. Фрумкин и В. И. Мелик-Гайказян, Докл. АН СССР 77,
855 (1951); В. И. Мелик-Гайказян, Ж. физ. химии 26, 560 (1952).
12. W. Lorenz, F. Möckel, Z. Electrochem. 60, 507 (1956); W. Lorenz,
Z. Elektrochem. 62, 192 (1958); Z. phys. Chem. 18, 1 (1958); Z. phys. Chem. (N. F.)
26, 424 (1960).