

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЕ МАКСИМУМЫ ТРЕТЬЕГО РОДА. I

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

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

В настоящее время описано два вида поляррографических максимумов тока. Максимумы первого рода возникают в разбавленных растворах электролитов вследствие появления тангенциальных движений поверхности ртутной капли, причина которых — неравномерная доступность поверхности ртути поляризации и неравномерность подачи восстанавливающегося вещества [1,2]. Полуколичественная теория максимумов первого рода на основе этих представлений была дана Фрумкиным и Левичем [3]. Возникающие в результате неравнодоступности поверхности капли поляризации тангенциальные движения рассматривались как причина появления максимумов первого рода и в работах Антвейлера и Штакельберга [4]. Критический разбор теории Штакельберга был дан в [5]. Согласно Леви основное значение при возникновении максимумов первого рода имеет неравномерность подачи восстанавливающегося вещества [6].

При высоких значениях электропроводности раствора и больших скоростях вытекания ртути из капилляра наблюдаются поляррографические максимумы второго рода, которые открыла и исследовала Крюкова [7]. Причиной их появления служат движения поверхности ртути, связанные с процессом вытекания ртути из капилляра. Известны также смешанные поляррографические максимумы, которые вызываются взаимодействием движений первого и второго родов, так называемые инвертированные максимумы [8].

Гейровский, открывший поляррографические максимумы, предполагал, что появление токов, превышающих предельный ток диффузии на растущую каплю, может быть обусловлено втягиванием восстанавливающегося вещества неравномерным электрическим полем у поверхности капли [9]. Ошибочность этой концепции была в достаточной мере освещена в литературе [1,2].

Поверхностно-активные органические вещества (п.а.в.) подавляют поляррографические максимумы, как впервые было показано в [10]. Причина этого подавления — торможение тангенциальных движений. Количественная теория этого торможения была развита Фрумкиным и Левичем [11] и экспериментально подтверждена Крюковой [12].

В последнее время появились указания на то, что адсорбционные явления могут и способствовать развитию поляррографических максимумов вблизи потенциалов полуволн восстановления некоторых органических веществ [13, 14]. Согласно Баркеру и Больцану [15], неравномерность массопередачи при прохождении тока может вызвать появление градиентов концентрации поверхностно-активного деполаризатора, а следовательно, и градиентов поверхностного натяжения, и явиться, таким образом, причиной возникновения тангенциальных движений.

Досс впервые обратил внимание на тангенциальные движения и максимумы тока на I , ϕ -кривых, которые возникают при потенциалах адсорбции — десорбции п.а.в., но ошибочно предположил, что последние — причина появления пиков на кривых зависимости дифференциальной емкости от потенциала [16]. Аналогичные максимумы тока наблюдались в работе [17], но причина их возникновения не была обсуждена. В работе Фрумкина, Сатьянараяна и Николаевой-Федорович [18] были получены максимумы при десорбции органических веществ в растворах, содержащих избыток бутилового или октилового спирта, эмульгированных в виде капелек. В этой работе было высказано предположение, что градиент концентрации п.а.в. возникает в результате самого процесса адсорбции и дано количественное выражение для скорости движения капли при наличии градиента концентрации адсорбирующегося вещества в прилегающем к капле объеме раствора. Теория движения капли при наличии градиента концентрации п.а.в. была независимо обоснована Левичем [19].

Наиболее четкие экспериментальные данные получил Сатьянараяна, который обнаружил необычные, хорошо выраженные максимумы при потенциалах адсорбции — десорбции камфоры на волнах восстановления Cu^{2+} и Co^{2+} [20]. При истолковании наблюдаемых максимумов Сатьянараяна исходил из теории движения капли в поле градиента концентрации п.а.в., развитой в [18], связывая возникновение этого градиента с наличием градиента электрического поля. Последнее предположение, по-видимому, неправильно. При рассмотрении кинетики адсорбции камфоры Сатьянараяна предполагал применимость изотермы Генри. В действительности, как показали позднее Сатьянараяна и Байкерикар [21], адсорбция камфоры следует изотерме Фрумкина со значением аттракционной постоянной $a > 2$, что побудило нас вернуться к этому вопросу.

Как мы убедились, тангенциальные движения поверхности капли, связанные с адсорбцией камфоры, могут наблюдаться визуально. Теория этих движений будет рассмотрена в следующих сообщениях. В настоящей работе мы излагаем лишь некоторые новые экспериментальные данные, полученные нами, но несколько забегаая вперед, мы предложили бы назвать полярографические максимумы, причиной которых являются тангенциальные движения, вызванные самим адсорбционным процессом, максимумами третьего рода. Очевидно, могут существовать и смешанные максимумы, вызванные наложением движений третьего рода и движений других родов.

Измерения I , ϕ -кривых проводились на ртутном капельном электроде с константами капилляра: $m = 0,933$ мг/сек, $\tau = 9$ сек в бидистиллате при разомкнутой цепи. Соль Na_2SO_4 , которая использовалась в качестве фона, дважды перекристаллизовывалась из бидистиллата и прокаливалась, а соли $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и TiNO_3 были синтезированы из чистых исходных веществ. Все растворы готовились на бидистиллате, очищенном активированным углем, по методике, описанной в работе [22]. Посуда обрабатывалась концентрированной H_2SO_4 и промывалась последовательно редистиллатом и бидистиллатом, не содержащим примесей органических веществ. Водопроводная вода для мытья ячеек и посуды не применялась. В качестве п.а.в. использовалась японская камфора с т. пл. $179,3-179,5^\circ$. Потенциалы в работе даны против нормального каломельного электрода. Приведенные значения токов относятся к концу жизни капли. Измерения тока проводились через интервалы в 5—10 мс.

На рис. 1 приведены кривые для растворов $5 \cdot 10^{-4}$ М $\text{CuSO}_4 + 1$ М Na_2SO_4 с различными добавками камфоры. Полученные результаты в общем близки к результатам работы [20]. На кривой фона (1) имеется максимум первого рода при потенциале полувольты Cu^{2+} . Введение камфоры в не слишком малой концентрации приводит к торможению реакции восстановления Cu^{2+} (кривые 3—6) при потенциалах адсорбции камфоры. При возрастании отрицательного или положительного заряда поверхности ртути этот эффект уменьшается, а при потенциалах десорбции ток достигает значений, значительно превышающих предельный ток диффузии. При дальнейшем возрастании абсолютной величины заряда ток падает до значений, которые лежат несколько ниже предельного тока диффузии. На I , ϕ -кривой, таким образом, появляются два острых максимума тока при положительных и отрицательных зарядах поверхности, которые мы будем называть положительными и отрицательными полярографическими максимумами третьего рода. Область потенциалов их возникновения по данным работы [20] близка к потенциалам десорбции камфоры с поверхности ртути. Увеличение концентрации камфоры сверх некоторого предела приводит к уменьшению высоты максимумов, а также к сдвигу максимумов в сторону больших отрицательных или положительных зарядов поверхности и сокращению интервала потенциалов, в котором они наблюдаются. Например, в растворе с добавкой $7,5 \cdot 10^{-4}$ М камфоры ширина отрицательного максимума составляет всего лишь около 10 мс. Отрицательные максимумы несколько выше положительных. Сдвиг положительного максимума в сторону больших положительных зарядов поверхности с увеличением концентрации камфоры приводит к совпадению области возникновения движения третьего рода с областью потенциалов, в которой наблюдаются остатки движений первого рода.

Уменьшение концентрации камфоры вызывает расширение области потенциалов, в которой максимумы наблюдаются. В результате при концентрации камфоры $6 \cdot 10^{-5}$ М наблюдается необычный для добавки органического вещества эффект, а именно увеличение ограниченного диффузией тока реакции во всей области потенциалов его адсорбции (кривая 2). Такое явление, по-видимому, до сих пор не было описано в литературе.

Представляло интерес рассмотреть случай, когда адсорбция п.а.в., вызывая движения поверхности ртутного электрода, не оказывала бы влияния на скорость собственно электрохимической реакции. Для этой цели нами были наблюдаемы реакции разряда ионов Ag^+ и Tl^+ в растворе 1 М Na_2SO_4 с различными добавками камфоры (рис. 2). При выбранном режиме капания камфора практически не уменьшала скорость этих реакций. В случае разряда Ag^+ наблюдается лишь очень незначительное снижение тока по сравнению с предельным током диффузии при самых больших

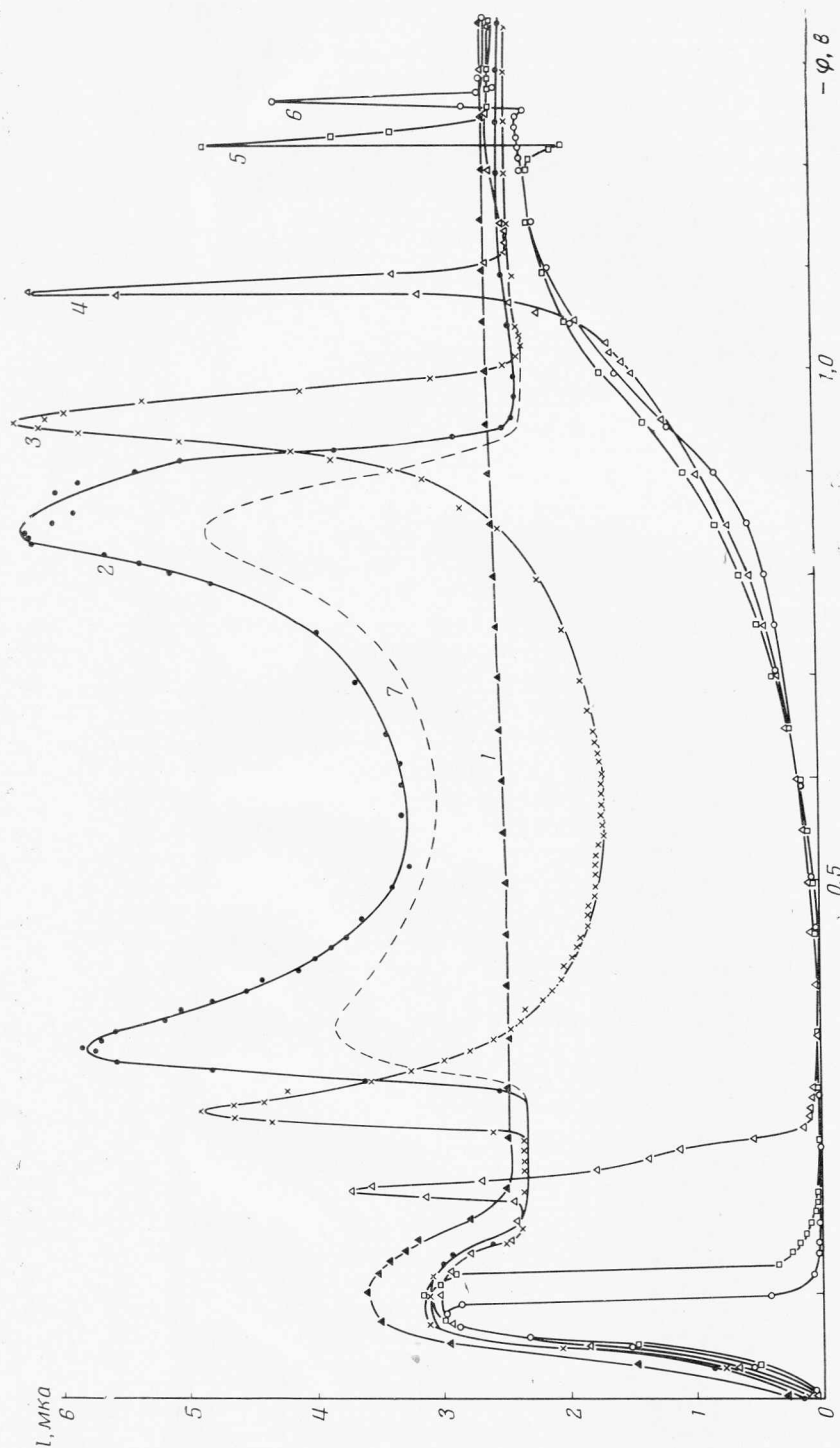


Рис. 1. Поляризационные кривые восстановления Cu^{2+} на капельном ртутном электроде в растворе $5 \cdot 10^{-4} \text{ M CuSO}_4 + 1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ с добавками камфоры: 1 — 0, 2 — $6 \cdot 10^{-5}$, 3 — $9 \cdot 10^{-5}$, 4 — $1,8 \cdot 10^{-4}$, 5 — $5 \cdot 10^{-4}$, 6 — $7,5 \cdot 10^{-4}$, 7 — $6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ (раствор приготовлен на бидистиллате, не очищенном активированным углем)

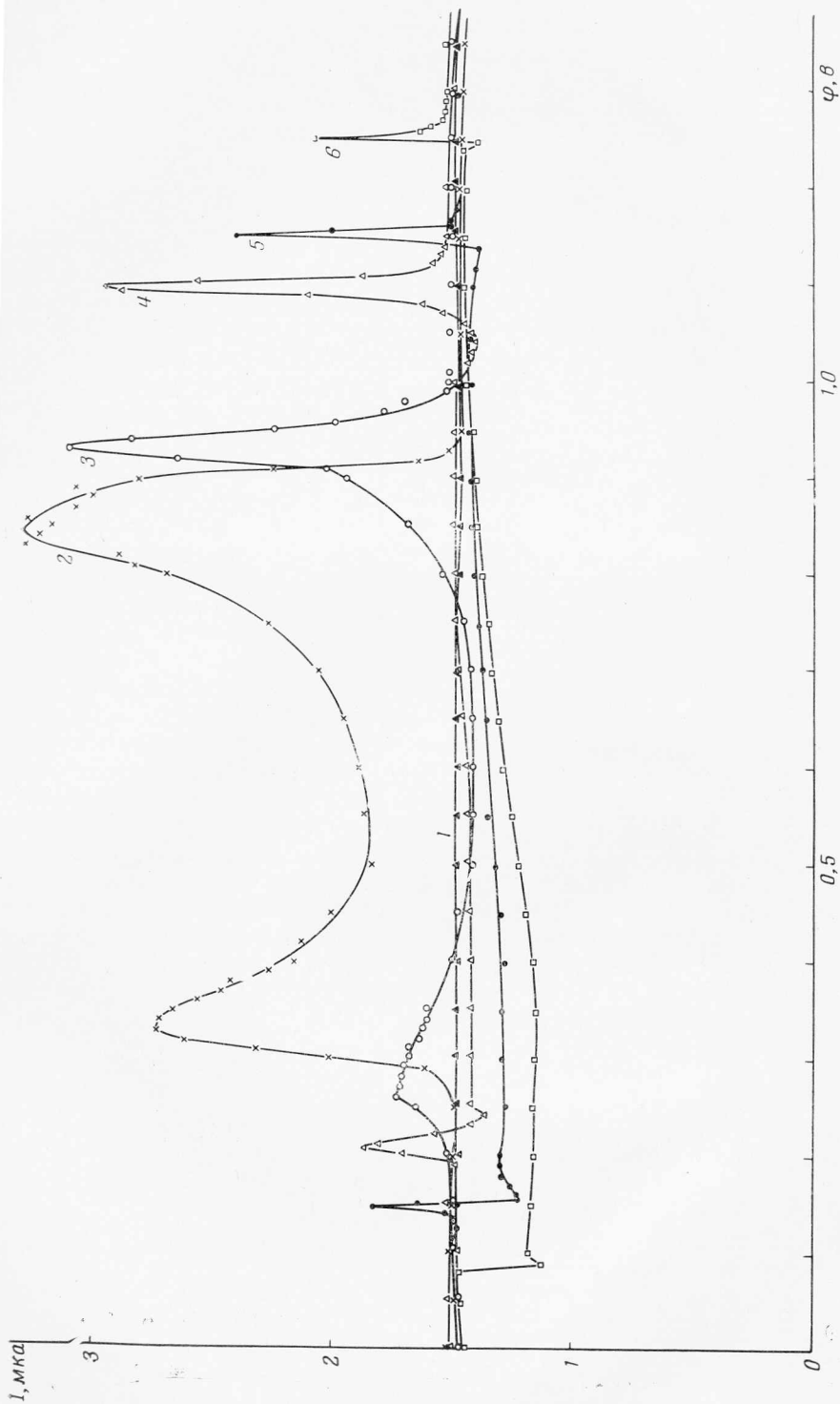


Рис. 2. Поляризационные кривые восстановления Ag^+ в растворе $5 \cdot 10^{-4} \text{ M AgNO}_3 + 1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ с добавками камфоры: 1 — 0, 2 — $6 \cdot 10^{-5}$, 3 — $9 \cdot 10^{-5}$, 4 — $1,8 \cdot 10^{-4}$, 5 — $3 \cdot 10^{-4}$, 6 — $7,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

концентрациях камфоры. При потенциалах адсорбции — десорбции камфоры на поляризационных кривых восстановления Ag^+ и Tl^+ наблюдаются острые максимумы тока. При небольших концентрациях камфоры ($6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$), так же как и для реакции восстановления Cu^{2+} , наблюдается увеличение тока во всей области адсорбции камфоры. В случае разряда Tl^+ , потенциал полуволны которого равен $-0,504 \text{ в}$, естественно наблюдается только катодный максимум.

Нами исследована зависимость тока в максимуме от концентрации ионов Cu^{2+} при постоянной концентрации камфоры (рис. 3). Как для положительного, так и для отрицательного максимума третьего рода ток пропорционален концентрации катионов меди в первой степени при изменении ее на порядок. Подобная зависимость, отличная от зависимости максимумов первого рода от концентрации восстанавливаемого вещества, указывает, что движения, вызывающие максимум третьего рода, определяются только процессом адсорбции п.а.в. на поверхности ртутной капли и не зависят от протекания тока, а следовательно, и от падения потенциала вдоль поверхности капли.

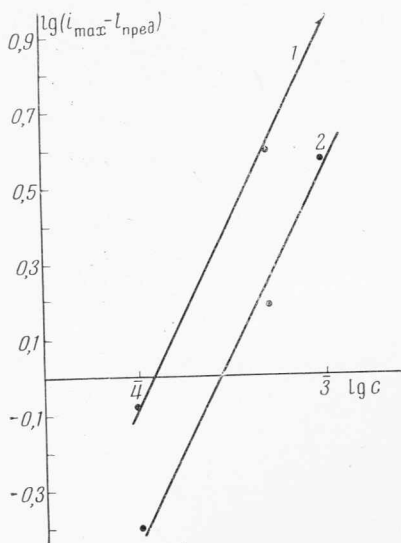


Рис. 3. Зависимость величины тока в максимуме третьего рода от концентрации разряжающегося вещества (Cu^{2+}): 1 — отрицательный, 2 — положительный максимум

На возникновение изучаемых движений оказывает влияние характер адсорбционной изотермы, зависящей от природы п.а.в. Так, мы нашли, что величина тока максимума третьего рода уменьшается с увеличением количества органических загрязнений в воде (рис. 1, кривая 7). При применении содержащей большое количество органических загрязнений деионизированной воды [22] максимумы третьего рода исчезают.

Относительная малочисленность сведений в литературе о полярографических максимумах третьего рода может быть отчасти объяснена высокими требованиями к чистоте, которую необходимо соблюдать для исследования этих максимумов, а также узостью интервала потенциалов, в котором проявляются движения третьего рода при достаточно высоких концентрациях органической добавки.

Поступила
10 февраля 1970 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Фрумкин, Б. Брунс, *Acta physicochimica URSS*, **1**, 232 (1934).
2. Б. Брунс, А. Фрумкин, З. Иофа, Л. Ванюкова, С. Золотарева, *Ж. физ. химии*, **13**, 785 (1939).
3. А. Н. Фрумкин, В. Г. Левич, *Ж. физ. химии*, **21**, 1335 (1947); *Acta physicochimica URSS*, **21**, 193 (1946); В. Г. Левич, *Физико-химическая гидродинамика*, 2-е изд., Физматгиз, М., 1959, стр. 576.
4. H. Antweiler, *Z. Elektrochem.*, **43**, 596 (1937); **44**, 719, 831, 888 (1938); M. Stakelberg, H. Antweiler, L. Kieselbach, *Z. Elektrochem.*, **44**, 663 (1938); M. Stakelberg, R. Doppelfeld, *Advances in Polarography*, v. 1, ed. J. S. Longmair, Pergamon Press, Oxford (e. q.), 1960, p. 60.
5. А. Фрумкин, *Ж. физ. химии*, **29**, 1318 (1955).
6. R. de Levie, *J. Electroanal. Chem.*, **9**, 341 (1965).
7. Т. А. Крюкова, Б. Н. Кабанов, *Ж. общ. химии*, **15**, 294 (1945); Т. А. Крюкова, *Ж. физ. химии*, **20**, 1179 (1946).
8. Т. А. Крюкова, *Ж. физ. химии*, **21**, 365 (1947).

9. N. E m e l i a n o v a, J. H e y r o v s k y, Trans. Faraday Soc., 24, 257 (1928); J. H e y r o v s k y, R. Š i m ů n e k, Philos. Mag., (7) 7, 951 (1929); Я. Г е й р о в с к и й, Я. К у т а, Основы поляррографии, «Мир», М., 1965, стр. 402.
 10. J. H e y r o v s k y, Polarographie, in: W. B ö t t g e r, Die physikalische Methoden der analytischen Chemie, Bd. II, Leipzig, 1936, S. 260.
 11. А. Н. Ф р у м к и н, В. Г. Л е в и ч, Ж. физ. химии, 21, 1335 (1947); Acta physico-chimica URSS, 21, 193 (1946).
 12. Т. А. К р ю к о в а, А. Н. Ф р у м к и н, Ж. физ. химии, 23, 819 (1949).
 13. Т. M i a z g o n s k a, E. W e r o n s k i, Roczn. chem., 43, 125 (1969); Е. В. В е р о н с к и й, Ж. физ. химии, 36, 816 (1962); E. W. W e r o n s k i, Trans. Faraday Soc., 58, 2217 (1962).
 14. G. B a r k e r, R. F a i r c l o t h, Advances in Polarography, v. 1, Pergamon Press, Oxford(e. a.), 1960, p. 313.
 15. G. B a r k e r, J. B o l z a n, Z. analyt. Chem., 216, 215 (1966).
 16. K. D o s s, D. V e n k a t e s a n, Proc. Indian. Acad. Sci., 49, 129 (1959).
 17. А. П. М а р т и р о с я н, Т. А. К р ю к о в а, Ж. физ. химии, 27, 851 (1953).
 18. А. Н. Ф р у м к и н, С. С а т ь я н а р а я н а, Н. В. Н и к о л а е в а - Ф е д о р о в и ч, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1977 (1962).
 19. В. Г. Л е в и ч, Ж. физ. химии, 36, 124 (1962).
 20. S. S a t h u a n a r a y a n a, J. Electroanalyt. Chem., 10, 56 (1965).
 21. S. S a t h u a n a r a y a n a, K. B a i k e r i k a r, J. Electroanalyt. Chem., 21, 449 (1969).
 22. Н. П. Б е р е з и н а, Н. В. Н и к о л а е в а - Ф е д о р о в и ч, Электрохимия 3, 3 (1967).
-