

К ВОПРОСУ О ПРИЧИНАХ ПОЯВЛЕНИЯ И ИСЧЕЗНОВЕНИЯ МАКСИМУМОВ ТОКА НА ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИХ КРИВЫХ

З. А. Иофа, В. В. Лосев и И. И. Третьяков

Образование максимумов на полярографических кривых представляет собой сложное сочетание электрохимических и гидродинамических процессов [1, 2, 3].

Мы приводим результаты некоторых экспериментальных исследований, которые, по нашему мнению, могут помочь ответить на вопросы, касающиеся причин образования и исчезновения максимумов полярографических кривых.

Часть этих исследований была проведена с большим ртутным катодом (диаметр 66 мм), который был окружен ртутным анодом, расположенным на 1 мм ниже поверхности катода. Из такого большого катода, как это показано в предыдущем сообщении [2], легко определить распределение потенциала в отдельных зонах катода в различных стадиях его поляризации.

Измерение потенциала производилось компенсационным методом по нормальному каломельному электроду при помощи тонкого капилляра, который был способен изгибаться и следовать за колебаниями поверхности ртути, не погружаясь в нее.

Кривые на рис. 1 показывают зависимость силы тока i от потенциала катода φ в растворе $0,02N Hg_2(NO_3)_2 + 0,02N HNO_3$ для участков, находящихся в центре $r \approx 0$ и на периферии катода $r \approx 30$. Из рис. 1 можно видеть, что при максимальной силе тока i края катода заполяризуются до потенциала, близкого к потенциалу выделения водорода (точка M_2), в то время как центральная область катода остается при положительном ртутном потенциале (M_1).

При дальнейшем увеличении поляризации сила тока падает, а потенциал катода возрастает от M_1 до N в центре и от M_2 до близкой величины у его периферии. При дальнейшем увеличении поляризации кривая поднимается по NR .

В момент, предшествующий падению силы тока (точки M_1 и M_2), различие в потенциалах центра и периферии катода достигает 1,5 В. Таким образом, на поверхности катода появляются градиенты потенциала и связанные с ним градиенты поверхностного натяжения. Эти градиенты поверхностных сил приводят к интенсивному движению поверхности ртутного катода к усиленной подаче вследствие перемешивания ионов из раствора к катоду и к увеличению силы тока сверх диффузионного*.

При обратном ходе поляризации вся поверхность катода остается заполяризованной. Поэтому кривая RNP переходит в обычную кривую тока диффузии и только при приближении к потенциалу ртутного электрода происходит скачкообразное увеличение силы тока от P до K и от T до K , которое и здесь связано с появлением движения поверхности ртути.

Величина указанных выше градиентов потенциала в различных ста-

* Движение раствора вблизи поляризованного ртутного катода было описано Зейделем [4] и Антвейлером [5]; позднее появились работы Б. Брунса и А. Фрумкина.

диях поляризации катода видна из кривых распределения потенциала по радиусу катода, которые показаны на рис. 2.

Из первой кривой можно видеть, что в начальной стадии поляризации, когда почти вся поверхность катода имеет потенциал ртутного электрода, края начинают приобретать потенциал, приближающийся к потенциалу электрокапиллярного максимума. Начинается движение поверхности электрода от точек с меньшим поверхностным натяжением к точкам с большим поверхностным натяжением, т. е. от центра к краям.

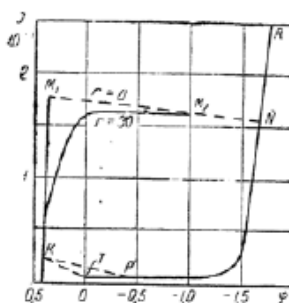


Рис. 1. Кривые i, φ в растворе $0,02N Hg_2(NO_3)_2 + 0,02N HNO_3$ для центра ($r \approx 0$) и края катода ($r \approx 30$ мм)

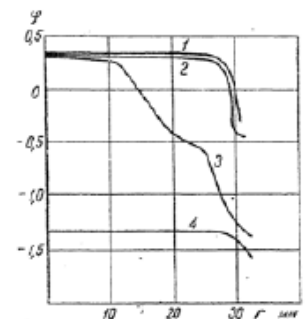


Рис. 2. Распределение потенциала по радиусу катода в растворе ртутной соли: 1 — в начальной стадии поляризации; 2 и 3 — при образовании кольца; 4 — после падения силы тока

При увеличении напряжения, когда края электродов приобретают потенциал максимума электрокапиллярной кривой, появляется кольцо (кривая 2 рис. 2); его можно видеть, если на поверхности ртути будут находиться пузырьки водорода или специально набросанные стеклянные шарики. При дальнейшем увеличении напряжения это кольцо с потенциалом максимума электрокапиллярной кривой суживается и продвигается к центру (кривая 3).

В присутствии кольца, которое нам удалось продвинуть почти до середины радиуса катода, как видно из кривой 3, градиенты поверхностного натяжения наиболее велики и поэтому движение поверхности электрода наиболее интенсивно.

Не дойдя до центра, кольцо внезапно исчезает, сбрасываясь к центру. Этот момент соответствует падению силы тока. Потенциал краев в момент максимального продвижения кольца соответствует заметному выделению водорода (кривая 3).

Кривая 4 отвечает состоянию, когда после исчезновения кольца вся поверхность электрода заполяризовывается до потенциала водородного перенапряжения. Различия потенциалов центра и краев теперь невелико, и движение ртути вследствие этого также слабое.

В сообщении Брунса, Фрумкина и одного из авторов этой статьи [2] уже подробно изложены закономерности, наблюдаемые при поляризации ртутного катода в подкисленных растворах азотной и азотистой кислот. Некоторые результаты вновь проведенных опытов с большим ртутным катодом мы здесь приводим для того, чтобы более всесторонне рассмотреть эти явления и сравнить их с далее описанными результатами исследования отрицательного максимума.

В случае образования отрицательного максимума, например в подкисленном растворе цинковой соли ($0,05N ZnSO_4 + 0,02N H_2SO_4$), условия образования максимума и падения силы тока несколько отлича-

ются*. В начальной стадии поляризации, отвечающей весьма слабому движению поверхности ртутного катода, наблюдается нормальная площадка тока диффузии (участок *a* на рис. 3). Затем, при увеличении напряжения начинается более интенсивное движение поверхности электрода и кривая круто поднимается вверх (участок *b*). Движение здесь сильное, но беспорядочное, большей частью оно вихреобразное. Вихреобразование это начинается в какой-либо произвольной периферийной части катода и распространяется к его центру. Выделения водорода при этом незаметно. При дальнейшем увеличении напряжения движение внезапно превращается, начинается бурное выделение водорода на всей поверхности катода. При этом происходит некоторое падение силы тока

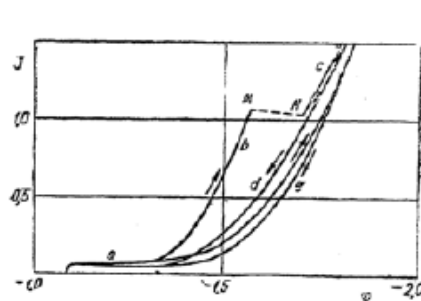


Рис. 3. Кривые J, φ в растворе $0,05 N ZnSO_4 + 0,01 NH_4_2SO_4$ для центра и края катода

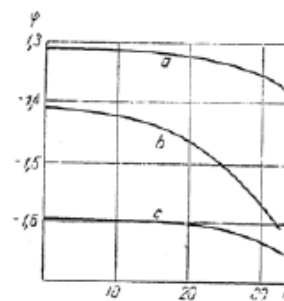


Рис. 4. Кривые J, φ в растворе $0,01 N ZnSO_4 + 0,003 NH_4_2SO_4$ для центра и края катода

и скачкообразное увеличение отрицательного значения потенциала центра катода (от *M* до *N* на рис. 3). При обратном ходе поляризации центр катода остается запольризованным до перехода к потенциалу разряда цинка (участок *d*).

Края электрода, наиболее близкие к аноду, остаются запольризованными все время при прямом и обратном ходе поляризации (рис. 3, кривые *e*).

Распределение потенциала по радиусу катода в случае раствора цинковой соли показано на рис. 4. Из кривых этого рисунка видно, что в области слабого движения электрода градиенты потенциала малы (кривая *a*). В области подъема кривой и сильных вихревых движений они значительно больше (кривая *b*). После исчезновения максимума и выделения водорода они опять становятся малыми (кривая *c*).

При малой кислотности раствора (ниже $0,01 N$) в аналогичных условиях проведения опыта в отношении размера и расположения электродов форма поляризационной кривой и характер движения электрода резко отличаются. Вместо вихреобразных движений здесь наблюдается образование стоячих concentрических волн или круговое движение поверхности ртутного катода.

В начальной стадии поляризации движение поверхности ртути слабое (участок *a* на рис. 5). Для центральной части катода после прохождения площадки тока диффузии кривая J, φ полого поднимается вверх и на некотором участке (при $\varphi = 1,5 V$) дает вторую площадку: увеличение потенциала катода происходит почти без увеличения силы тока (*b*). Затем начинается интенсивное движение электрода и сильное

* В этих опытах, приведенных в описанном выше приборе, катодом служила весьма разбавленная ($0,0003\%$), а анодом достаточно концентрированная ($1,0-0,5\%$) амальгама цинка.

перемешивание раствора, приводящее к обратному сдвигу потенциала в положительную сторону (участок *c*). Выделение водорода еще не заметно. Сдвиг потенциала катода в положительную сторону при увеличении общего напряжения происходит, повидимому, вследствие разрушения пленки из гидроксидов цинка на поверхности электрода при его интенсивном движении. Кривая на этом участке идет вверх и влево.

При дальнейшем увеличении напряжения интенсивность движения электрода ослабевает, и катодный потенциал снова сдвигается в сторону отрицательных значений без заметного выделения водорода (участок *d*).

Только при $\varphi \approx 2,0 V$ начинает выделяться водород по всей поверхности электрода, при этом движение поверхности прекращается и кривая J, φ круто поднимается вверх. При обратном ходе поляризации эти явления повторяются в обратном порядке (рис. 5). Изменение потенциала периферийной части катода с изменением силы тока имеет аналогичный, однако слабее выраженный, характер.

На рис. 6 показаны основные фазы движения поверхности электрода и соприкасающегося с ним раствора.

В случае подкисленного раствора закисной соли ртути до появления кольца на поверхности катода наблюдается достаточно сильное движение от центра к краям (рис. 6, I). В присутствии кольца, в области которого поверхностное натяжение максимально, движение, соответственно увеличению градиента потенциала, еще более сильное и направлено от центра и краев к кольцу (рис. 6, II). После спада кольца, т. е. после прохождения через максимум тока, устанавливается обратно направленное, слабое движение от краев к центру (рис. 6, III). В случае подкисленного раствора цинковой соли в начальной стадии поляризации движение слабое и направлено от краев к центру (рис. 6, IV). В области подъема кривой (участок *b* на рис. 3) движение сильное, вихреобразное (рис. 6, V). И, наконец, после спада максимума тока в стадии выделения водорода движение поверхности ртути почти совсем прекращается (рис. 6, VI).

Условия электролиза в растворе ртутной и цинковой соли отличаются еще тем, что в области появления максимумов различаются направления потоков свежего раствора к электроду.

В случае положительного максимума движение поверхности электрода происходит от центра к периферии, и поток свежего раствора направлен сверху вниз к центру электрода (рис. 6, VII). Это приводит к депольризации этой части электрода. Поэтому до начала падения силы тока потенциалы центральной части электрода мало изменяются с напряжением. У периферии же электрод сильно запольризовывается и поэтому градиенты потенциала на поверхности электрода достаточно велики.

В случае отрицательного максимума поверхностное натяжение больше в центре; движение поверхности катода устанавливается в направлении от краев к центру. Как указано на рис. 6, VIII, поток раствора при этом устремляется сверху к краям, депольризует эту периферийную часть электрода и уменьшает градиенты потенциалов и связанное с ним

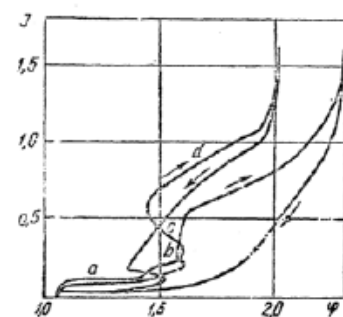


Рис. 5. Распределение потенциала по радиусу катода в растворе цинковой соли

ми движение электрода. Таким образом, движение электрода и поток свежего раствора стремятся здесь устранить те причины, которые создают это движение⁶. С этим, повидимому, связано появление вихревых движений, описанных выше.

Теории внезапного падения силы тока будет посвящено отдельное сообщение.

Существенное значение в случае ртутного максимума представляет то обстоятельство, что при потенциале, более отрицательном, чем электрокапиллярный максимум, движение поверхности ртути принимает обратное направление. Приток свежего электролита направляется не к центру, а к периферии электрода. Такое движение деполаризует наиболее заполаризованные части электрода и уменьшает градиенты потенциала.

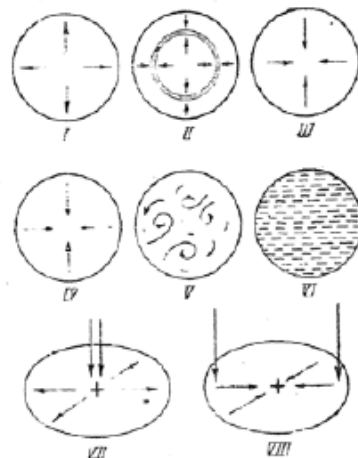


Рис. 6. Основные фазы движения поверхности электрода и сопоставляющего с ним раствора

Особенно неустойчивое состояние устанавливается, когда кольцо, уменьшая свой диаметр, отходит от краев электрода. Вследствие изменения направления токов раствора (рис. 6, II и III) деполаризация центра уменьшается, а краев электрода — увеличивается. Поэтому «саморазмешивание» начинает падать, что приводит к уменьшению подачи восстанавливающего вещества и к увеличению поляризации. Так как ток к этому моменту достигает значительной силы, то в результате вся поверхность электрода

внезапно заполаризовывается и сила тока резко снижается.

В случае малого стационарного или капельного электрода падение силы тока может происходить вследствие заполаризовывания всего электрода или его части до потенциала электрокапиллярного максимума. Вблизи этого потенциала изменение поверхностного натяжения с потенциалом $\Delta\sigma/\Delta\varphi$ очень мало и потому начавшийся процесс уменьшения движения электрода может привести здесь к полному его прекращению.

В случае отрицательного максимума, например в подкисленном растворе сернокислого цинка, помимо уже указанного выше влияния потоков раствора, направление которых стремится устранить причины, вызывающие «саморазмешивание», на падение силы тока влияние может оказать образование пленки гидроокиси металла на поверхности ртутного катода, которая уменьшает его подвижность. С образованием таких пленок, очевидно, связано установление более сложного характера движений поверхности ртутного катода и сложного вида поляризационных кривых в слабо подкисленных растворах солей.

Исходя из этих представлений, можно дать объяснение явлению

⁶ Если расположение электродов изменить, то изменится и направление движения поверхности катода, например, при расположении анода не вокруг, а в центре над катодом сначала будут заполаризовываться не края, а центр катода и движение поверхности катода в указанных выше фазах примет обратное направление. Однако все сказанное относительно влияния потоков раствора на градиенты потенциала катода остается в силе и в этом случае.

снижения максимумов на полярографической кривой, происходящему под действием включенного в цепь омического сопротивления. Такое снижение максимумов изучалось Брди́чка [6] и Лингейном [7], однако, нельзя считать достаточным данное ими объяснение этому процессу.

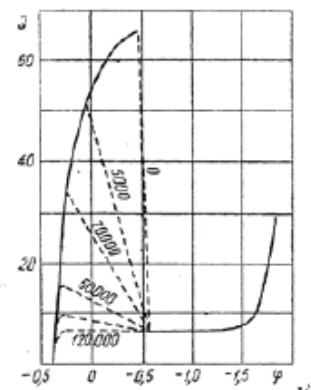


Рис. 7. Кривые I, φ на капельном электроде в растворе $0,003N \text{ Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + 0,005N \text{ HNO}_3$ в зависимости от сопротивления в цепи

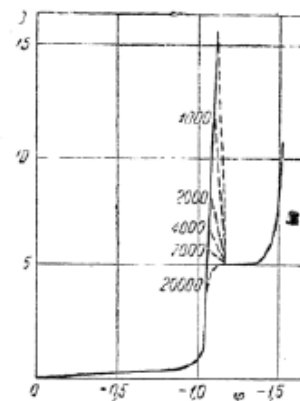


Рис. 8. Кривые I, φ на капельном электроде в растворе $0,005N \text{ ZnSO}_4 + 0,003N \text{ H}_2\text{SO}_4$ в зависимости от сопротивления в цепи

На рис. 7 приводятся кривые I, φ , снятые на капельном ртутном катоде в растворе $0,003N \text{ Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + 0,005N \text{ HNO}_3$. Потенциал катода измерялся компенсационным способом по отношению к нормальному электроду.

Как видно из этих кривых, с увеличением сопротивления в цепи максимум снижается, располагаясь по левой ветви кривой. При $R = 120\,000 \Omega$ максимум снижается полностью, и кривая переходит в обычную кривую концентрационной поляризации. Еще более отчетливо это происходит в случае цинкового максимума (рис. 8), для полного подавления которого требуется лишь $20\,000 \Omega$.

Объяснение указанному явлению легко дать, если учесть, что при малом сопротивлении в цепи потенциал катода остается постоянным. За период жизни капли происходит изменение силы тока в соответствии с изменением площади капли. В этом случае поляризация капельного катода происходит аналогично стационарному ртутному катоду. В случае же большого сопротивления в цепи остается постоянной сила тока, поэтому в начальный период жизни капли, вследствие распределения тока на малую площадь капли, происходит ее заполаризовывание. При увеличении площади капли в остальную часть ее жизни условия аналогичны обратному ходу поляризации стационарного электрода. Вследствие этого капля остается заполаризованной при значительно более положительном потенциале. Поэтому, чем больше сопротивление в цепи, тем в большую часть периода жизни капли она остается заполаризованной без движения ее поверхности и тем ниже полярографический максимум. При очень большом сопротивлении капля остается заполаризованной все время и максимум исчезает совсем.

Доказательством этому могут служить снятые Брди́чка осциллограммы изменения силы тока за период капания в области потенциалов, близких к максимуму. Из этих осциллограмм, снятых при большом со-

противлении в цепи и большой чувствительности инструмента, можно видеть, как с увеличением сопротивления увеличивается продолжительность заполяризованного состояния капли и уменьшается продолжительность протекания увеличенного тока.

Доказательством вышеизложенного объяснения служат также опыты с небольшим стационарным ртутным катодом (площадь в 1 см^2) в подкисленном растворе ртутной и цинковой солей.

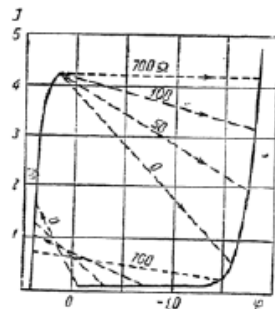


Рис. 9. Кривые I, t на стационарном ртутном катоде в подкисленном растворе закисной ртутной соли в зависимости от сопротивления в цепи

Как видно из рис. 9, на котором показаны поляризационные кривые в $0,003 N \text{ Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + 0,006 N \text{ HNO}_3$, включение внешнего сопротивления совершенно не оказывает влияния ни на высоту, ни на положение максимума. С увеличением сопротивления возрастает лишь сила тока, протекающего после спада максимального тока. При 700Ω этот ток становится равным значению силы тока в максимуме. Из этих кривых видно также, что при обратном ходе поляризации электрод остается заполяризованным и сила сверхдиффузионного тока, появляющегося после прекращения заполяризованного состояния, с увеличением сопротивления заметно уменьшается.

В заключение считаем долгом выразить глубокую благодарность акад. А. Н. Фрумкину за ценные советы, способствовавшие выполнению данной работы.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
Электрохимическая лаборатория

Поступила
1. III. 1943

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Брунса и А. Фрумкина, Acta Phys. Chim., 1, 232, 1934.
2. Б. Брунса и А. Фрумкина, З. Иофа. Журн. физ. хим., 13, 786, 1939.
3. З. Иофа и А. Фрумкина, ДАН, 20, 293, 1938.
4. Seidel, Z. angew. Chem., 48, 463, 1935.
5. H. Antweiler, Z. Elektrochem., 43, 596, 1937.
6. R. Bredicka, Coll. Czechoslov. chem. Comp., 8, 419, 1936.
7. J. Lingcin, J. Amer. Chem. Soc., 62, 1665, 1940.

Note that the last page is 364, not 634 (misprint in page number)

Extracted from <http://e-heritage.ru/Book/10082901> (p. 358-364)

Misprint (p.358, footnote):

ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Строка	Напечатано	Должно быть
Первая снизу, в сноске	... позднее появились работы Б. Брунса и А. Фрумкина.	... однако позднее появления работы Б. Брунса и А. Фрумкина.