

ДВИЖЕНИЯ РАСТВОРА ВОЗЛЕ КАПЕЛЬНОГО КАТОДА

II. СКОРОСТЬ ДВИЖЕНИЙ РАСТВОРА И ПРИРОСТ СИЛЫ ТОКА НА ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЙ КРИВОЙ „СИЛА ТОКА — НАПРЯЖЕНИЕ“

Т. А. Крюкова и Б. Н. Кабанов

В настоящее время можно считать установленным, что движение раствора возле ртутного катода, вызванное движением поверхности ртути, обуславливает дополнительную подачу восстанавливаемого вещества к катоду. В результате этого на кривой „сила тока — напряжение“ наблюдается максимум, т. е. создается сила тока большая, чем это может быть обусловлено диффузией в растворе при отсутствии тангенциального движения поверхности ртути.

В том случае когда поверхность ртути движется в тангенциальном направлении, она увлекает за собой раствор. Слой раствора, непосредственно прилегающий к капле, можно считать движущимся с такой же скоростью, как и поверхность ртути. Скорость движения остальной жидкости по мере удаления от поверхности капли все время уменьшается. Чем дольше продолжают рост капли и тангенциальное движение поверхности, тем более толстый слой жидкости движется со скоростью, приближающейся к скорости движения поверхности. Такое явление происходит, как это видно из схемы рис. 1, на довольно значительной части поверхности электрода. На этой поверхности диффузия восстанавливаемого вещества происходит, в первом приближении, из раствора, практически неподвижного относительно ртути. Опыт показывает, что, например, при скорости движения ртути 10 мм в секунду движение за время образования капли распространяется на 1,5—2,0 см, причем скорость его лишь постепенно уменьшается по мере удаления от поверхности ртути. Толщина же диффузионного слоя¹ обычно не превышает 0,2 мм. Поэтому величина диффузионного тока i_d остается почти неизменной

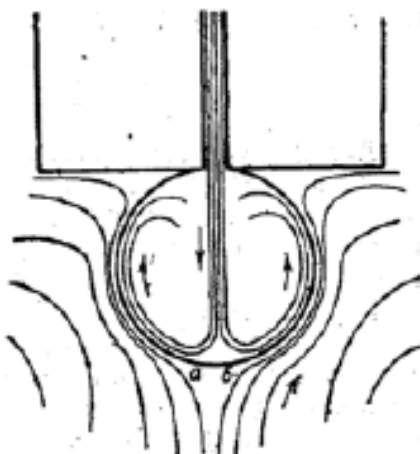


Рис. 1. Движения раствора возле капли ртути и движения ртути внутри капли

¹ Под этим термином в настоящей работе мы подразумевали слой раствора, отличающийся по концентрации от основной массы раствора и видимый с помощью интерферометрической установки. Этот диффузионный слой неоднократно описан Антвейлером [1].

и в случае движущегося раствора. Но к этой величине i_a прибавится новая величина силы тока i_v , происходящая вследствие добавочного восстановления вещества, приносимого струей раствора к небольшой части электрода, там, где встречаются потоки ртути и раствора (рис. 1, точки *a* и *b*). В этом месте раствор, протекающий возле электрода, еще не обеднен восстанавливаемым веществом, как в других частях электрода, где образовался обедненный диффузионный слой. Поэтому здесь идет ток i_v , величина которого пропорциональна запасу восстанавливаемого вещества в слое раствора, равном по толщине диффузионному слою, а также пропорциональна скорости движения раствора, т. е. скорости приноса вещества. Следовательно, во-первых, i_v , как и i_a , пропорциональна концентрации, во-вторых, i_v пропорциональна толщине слоя, которая, повидимому, практически постоянна, и, в-третьих, i_v пропорциональна скорости движения раствора.

Таким образом, максимальная сила тока i_m должна быть равна $i_a + i_v$, из которых только последняя величина должна зависеть от скорости движения раствора. Тогда $i_m - i_a = i_v$, приросту силы тока, и $\frac{i_v}{v_r}$ (где v_r скорость движения раствора) при прочих равных условиях должно равняться постоянной величине. Поскольку это имеет большое значение для полярографического анализа, мы предприняли настоящую работу с целью количественного изучения зависимости i_v от движения раствора.

Экспериментальная часть

Аппаратура для измерения скоростей движения раствора уже описана нами в предыдущей работе [2]. Графит¹, применяемый для обнаружения движений раствора, промывался кислотами и затем многократно дистиллированной водой. Следует отметить, что даже такой промытый графит в некоторых случаях (например, в 0,01 *N* KCl) несколько замедляет движение раствора и подавляет максимум. Поэтому первоначальные опыты производились с малым количеством графита, практически не замедляющим движения раствора. Однако последующие опыты производились с большим количеством графита, работа с которым значительно удобнее. Это оказалось возможным потому, что, как показал опыт, количество графита не влияет на наблюдаемые соотношения между скоростью движения раствора и приростом силы тока.

Измерение скорости производилось фотографическим путем. След, оставляемый светящейся частицей на негативе, измерялся с помощью микроскопа. По длине полученной черты и продолжительности экспозиции вычислялась скорость движения частицы. Измерения производились в одном и том же (по отношению к капле) участке раствора. Ввиду возможности случайных отклонений, брали среднее из 30—50 промеров. Приведенные в таблицах скорости являются такими средними скоростями.

Одновременно с измерением скорости движений раствора снимались полярограммы данного раствора. В тех случаях, когда необходимо было получить полярограмму неподвижного раствора, съемка велась в присутствии 0,02% желатины.]

¹ Кроме графита, были еще испытаны разные сорта стекла, кварц, сапфир и т. п., Однако измерение скорости в присутствии графита наиболее удобно.

Капилляр употреблялся во всех случаях один и тот же. Масса ртути, вытекающей из капилляра в 1 сек. $m=2,22$ мг, время образования одной капли $t=2,0$ сек., следовательно, величина, характеризующая капилляр, $m^{\frac{2}{3}}t^{\frac{1}{3}}=1,92$ при $E=0$. Величины силы тока, приведенные в таблицах, везде выражены нами в микроамперах и отнесены к постоянной капилляра $m^{\frac{2}{3}}t^{\frac{1}{3}}$. Для измерений скорости околокатодных движений раствора, изменяющихся в зависимости от концентрации сопутствующего электролита, нами взяты растворы KCl, насыщенные кислородом воздуха. В таких растворах очень удобно наблюдать различные движения раствора.

Таблица 1

Концентрация NaCl (N)	Концентрация O_2 в $\alpha_{15} \cdot 10^3$	
	найденная полярографически	по данным Гекена [3] и Гудина [4]
0,1	31,6	31,5
0,5	29,0	29,2
1,0	(24,6)	24,6
2,0	17,5	17,3

Определения концентрации кислорода в растворах KCl производились полярографическим путем, поскольку в литературе известно одно только значение растворимости кислорода в присутствии KCl для 1 N KCl. Такие же определения кислорода в растворах NaCl, для которых в литературе имеются данные, показывают, что цифры, получаемые полярографическим путем, достаточно надежны (табл. 1).

Скорости движений раствора и прирост силы тока при разной концентрации сопутствующего электролита

Величина прироста силы тока $i_p = i_m - i_s$ (табл. 2) определялась для первой полярографической волны кислорода, соответствующей процессу восстановления O_2 до H_2O_2 . Прирост силы тока при одной и той же скорости зависит, как сказано выше, и от концентрации

Таблица 2

Концентрация KCl (N)	Концентрация кислорода в миллимолях на литр	i_p (μ A)	v_p в мм/сек	$\frac{i_p}{c \cdot v_p}$	Направление движений раствора
0,001	1,31	9,50	17,0	(0,43)	Вниз
0,01	1,24	5,64	9,33*	0,49	"
0,01	1,24	3,45	5,85	0,48	"
0,1	1,18	1,29	2,33	0,47	Вверх
1,0	1,11	0,75	1,40	0,48	"
Насыщ.	0,75	0,29	0,77	0,50	"

* Скорость измерена при очень малом содержании графита в растворе.

восстанавливаемого вещества, а растворимость O_2 в KCl меняется с концентрацией KCl; постоянство соотношения $\frac{i_p}{v_p}$ должно существовать лишь при постоянной концентрации восстанавливаемого вещества. Поэтому для экспериментальной проверки закономерности связи движения раствора и максимума на полярографической кривой необходимо разделить это отношение на концентрацию.

Как видно из таблицы, $\frac{i_p}{c \cdot v_p}$ в пределах ошибки опыта есть величина постоянная.

Отношение прироста силы тока к скорости движения раствора при разных потенциалах

Как уже показали визуальные наблюдения, проведенные нами раньше [2], скорость движения раствора при различных потенциалах различна. Причина этой зависимости будет подробнее рассмотрена нами в следующем сообщении. Напомним лишь, что в разбавленных растворах электролитов (например, 0,001—0,01 N KCl) движения раствора направлены вниз и останавливаются при достижении электродом потенциала максимума электрокапиллярной кривой. В более концентрированных растворах (выше 0,1 N) движения направлены вверх, не останавливаются при достижении электродом потенциала максимума электрокапиллярной кривой, и их интенсивность меняется с поляризацией¹.

В табл. 3 приведены измеренные скорости движений раствора в области потенциалов, при которых возникает вторая волна кислорода, соответствующая процессу восстановления H_2O_2 до H_2O . Величина i_p вычислена по приросту силы тока, соответствующему суммарному процессу восстановления: O_2 до H_2O_2 и H_2O_2 до H_2O .

Таблица 3

Измерено при потенциале (v)	v_p в мм/сек	i_p (μA)	$\frac{i_p}{v_p \cdot c \cdot 2}$	Концентрация KCl (N)
от -0,9 до -1,90	0	0	—	0,001
-0,9 -1,90	0	0	—	0,01
-1,20	0,75	0,70	0,42	0,1
-1,38	1,86	1,85	0,45	1,0
-1,62	1,40	1,47	0,47	1,0
-1,88	2,00	1,51	0,50	Насыщ.
-1,85	1,95	1,45	0,49	.

Из приводимых здесь данных видно, что указанное выше постоянство отношения между приростом силы тока и количеством приносимого к электроду вещества сохраняется.

Прирост силы тока и концентрация восстанавливаемого вещества

Для проверки постоянства отношения $\frac{i_p}{c}$ при постоянной v_p нами взяты растворы свинца, поскольку приготовление растворов, содер-

¹ Движение раствора при большой концентрации сопутствующих солей вызывается движением поверхности ртути, происходящей вследствие вытеснения ртути из капилляра. Скорость движения раствора в этом случае пропорциональна скорости течения ртути в капилляре.

жащих заданные концентрации кислорода, затруднительно. Растворы были насыщены KCl при 15°C. И в этом случае постоянство отношения $\frac{i_v}{c \cdot v_p}$ сохраняется.

Таблица 4

Концентрация Pb в миллимолях на литр	i_v (μA)	v_p в мм/сек	$\frac{i_v}{c \cdot v_p}$
0,10	0,156	0,77	2,04
0,50	0,76	0,77	1,98
2,50	3,80	0,77	1,98
5,00	7,55	0,77	1,96

**Прирост силы тока и скорость движений раствора
в зависимости от природы восстанавливаемых ионов**

При одинаковой скорости подачи раствора к электроду сила тока, ограничиваемая диффузией, как известно, пропорциональна подвижности I_k и эквивалентной концентрации катиона. Если это принять во внимание, то надо ожидать, что при движении раствора около капли ртути должно сохраняться постоянным соотношение $\frac{i_v}{c \cdot v_p \cdot I_k}$. Из приводимых в табл. 5 данных видно, что это, в пределах ошибки опыта, действительно подтверждается для ионов разной валентности.

Таблица 5

Процесс на электроде	Потенци- ал, при котором измерена сила то- ка (V)	Концен- трация KCl (M)	i_v (μA)	c Концен- трация в милли- эквивал. на литр	v_p в мм/сек	I_k (18°) в $\Omega^{-1} \text{ см}^2$	$\frac{i_v}{c \cdot v_p \cdot I_k}$
Cd ²⁺ → Cd	-0,70	Насыщ.	0,57	1,0	0,77	45,1	0,0164
Pb ²⁺ → Pb	-0,50	1,0	1,47	1,0	1,40	61,0	0,0173
	-0,50	2,0	1,07	1,0	1,04	61,0	0,0169
	-0,50	Насыщ.	0,76	1,0	0,77	61,0	0,0162
	-0,50	"	0,156	0,20	0,77	61,0	0,0166
	-0,50	"	3,80	5,0	0,77	61,0	0,0162
	-0,50	"	7,55	10,0	0,77	61,0	0,0161
Mn ²⁺ → Mn	-1,58	"	5,50	4,04	1,95	44,5	0,0157
	-1,58	"	1,52	1,06	1,95	44,5	0,0165
Co ²⁺ → Co	-1,58	1,0	1,13	1,02	1,56	45,0	0,0158
	-1,58	Насыщ.	1,46	1,02	1,95	45,0	0,0163
	-1,58	"	1,79	1,28	1,95	45,0	0,0159
Cu ²⁺ → Cu	-0,70	"	1,70	2,88	0,77	45,3	0,0170
Fe ²⁺ → Fe ³⁺	-0,18	"	1,08	1,50	0,74	61	0,0160
Cr ³⁺ → Cr	-1,76	"	5,40	3,75	1,95	45	0,0164
	-1,76	"	2,80	1,89	1,95	45	0,0168
Th ⁴⁺ → Th	-1,44	"	13,5	18,24	2,03	23,5	0,0155
	-1,59	"	3,76	5,44	1,95	23,5	0,0152
Среднее							0,0163

Движение поверхности ртути и раствора создает добавочную силу тока, пропорциональную скорости движения раствора, эквивалентной концентрации иона и его подвижности.

Это представление объясняет возникновение полярографического максимума при движении ртути и дает возможность в каждом отдельном случае детально объяснить форму полярографического максимума.

Москва НИУИФ
Лаборатория контроля производства и автоматики

Поступило в редакцию
21.XII.1940

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Antweiler H., Z. Elektrochem., 44, № 10, 719; № 11, 831; № 12, 888, 1938.
2. Крюкова Т. А. и Кабанов Б. Н., Журн. физич. химии, 8, 1454, 1939.
3. Geffcken, Z. physik. Chem., 49, 257, 1904.
4. Goodwin, Ber., 15, 3039, 1882.