

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЕ МАКСИМУМЫ ПЕРВОГО И ВТОРОГО РОДА

Т. А. Крюкова

Одна из причин тангенциальных движений поверхности ртути, вызывающих появление максимумов на кривой силы тока — напряжение уже неоднократно рассматривалось в литературе [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7]. При поляризации ртутного капельного катода не удается получить абсолютной равномерности распределения тока по поверхности. Сопротивление прохождению тока от анода к верхней части капли больше, чем к нижней, поэтому низ капли поляризуется сильнее. В разных точках капли потенциал и поверхностное натяжение σ различны. Вследствие этого возникает движение поверхности ртути, идущее от мест с меньшим поверхностным натяжением к местам с большим.

При положительно заряженной поверхности ртути («положительные максимумы» по терминологии Гейровского) движение направлено сверху вниз. Свежий раствор, содержащий деполяризатор, поступает к верхней части капли, что вызывает там уменьшение поляризуемости и еще более увеличивает разницу в величине сдвига потенциала.

Описанные движения могут быть получены и на покоящемся ртутном катоде и не связаны с какой-либо специфической особенностью капельного электрода.

Остановка этих движений происходит вследствие достижения потенциала максимума электрокапиллярной кривой, когда поверхностное натяжение практически не зависит от потенциала и неравномерная поляризация не ведет больше к неравномерности σ .

При потенциалах отрицательной ветви электрокапиллярной кривой движение направлено снизу вверх, так как теперь с ростом поляризации поверхностное натяжение уменьшается. В этом случае деполяризатор поступает снизу — и потому там, где ток сильнее, поляризуемость тоже меньше. Прежде всего это приводит к тому, что так называемые отрицательные максимумы, как правило, меньше положительных. На это различие между положительными и отрицательными максимумами впервые указали Иофа, Лосев и Третьяков [8].

Необходимость учета при отрицательных максимумах двух факторов, действующих в противоположных направлениях — различия в сопротивлении по путям тока к нижней и верхней части капли и различия в поляризуемости, — приводит к некоторым трудностям в теории отрицательных максимумов, в частности, в вопросе о причинах остановки движения при увеличении поляризации капельного катода, на котором мы здесь не будем останавливаться.

Получающиеся в результате неравномерной поляризации максимумы в дальнейшем мы будем называть максимумами первого рода.

Рассмотрение полярнографических кривых с максимумами, полученными с капельным ртутным катодом в разных условиях, заставляет предполагать существование еще других причин, вызывающих появление максимумов. Максимумы округлой формы появляются в таких условиях, когда возникновение максимума первого рода практически исключено, например в растворах насыщенных KCl при очень малых концентрациях восстанавливаемого иона. Визуальные наблюдения показывают, что появление и этих максимумов связано с движением поверхности ртути.

В предыдущей работе [9] указано, что движение поверхности ртути может быть вызвано самим вытеканием ртути из капилляра. Еще Дорсей [10] указал, что движение жидкости, текущей через капилляр, вызывает при выходе из капилляра завихрения в прилегающей жидкости. Антвейлер [6] проделал подобные опыты с вытеканием окрашенной воды через капилляр, покрытый слоем воска, в каплю неокрашенной воды, висющей на конце этого капилляра. При определенных скоростях течения струя окрашенной воды пронизывает каплю до дна и, растекаясь в стороны, образует симметричные завихрения. В образующейся при вытекании ртути из капилляра ртутной капле, естественно, должны получаться подобные же завихрения.

Еще Антвейлер рассматривал предположение, согласно которому механическое течение ртути в капилляре может привести к движению раствора. Однако оно было им отброшено вследствие того, что по его мнению, движения, происходящие от вытекания ртути, должны были наблюдаться при всех потенциалах полярографической кривой, независимо от состава раствора. На опыте же им наблюдались движения лишь в определенных и довольно узких областях потенциалов и в определенных растворах.

Наши визуальные наблюдения над движением раствора, вызванного движением поверхности капли ртути, показали, что и в ртутной капле образуются подобные завихрения. Такие движения тоже вызывают появление тока, превосходящего диффузионный в неподвижном растворе, а наличие движения лишь в определенных областях потенциалов, как увидим ниже, объясняется просто.

Вызванные вытеканием ртути из капилляра максимумы мы будем в дальнейшем называть максимумами второго рода.

В настоящей работе мы рассмотрим возникновение максимумов второго рода, их зависимость от скорости течения ртути в капилляре, потенциала и концентрации электролита, а также возникновение максимумов, получающихся в результате взаимодействия движений, вызванных неравномерной поляризацией и вытеканием ртути из капилляра.

1. Вытекание ртути из капилляра и возникновение максимумов второго рода

Обычные полярографические кривые выражают зависимость силы тока от наложенного напряжения. Для наших целей простое измерение наложенного напряжения оказалось непригодным, так как во многих случаях возможно большое омическое падение потенциала в растворе и по полярограмме невозможно судить об истинном потенциале капельного электрода. Поэтому в наших опытах мы измеряли непосредственно потенциал самой капли против каломельного электрода, причем соединительный сифон был подведен к капле так, что при максимальном размере капля касалась отверстия сифона.

Три капилляра, с которыми произведено данное исследование, были цилиндрическими; длина их 158, 230 и 231 мм, а радиусы — 0,047, 0,053 и 0,065 мм. Длинные и со сравнительно большим радиусом капилляры выбраны из тех соображений, что при работе с ними меньше сказываются всякие помехи вроде вползания электролита в капилляр, зависящего от соотношения между давлением ртути и обратным капиллярным давлением капли, а также от состава раствора и поляризации. Так как смачивание ртути меняется с поляризацией, то при соответствующих потенциалах раствор начинает собираться в капли между стенкой капилляра и ртутью и вызывает разрыв ртути в самом капилляре. В этом случае капли ртути образуются разного размера, кривая $i - \varphi$ получает неправильную форму и результаты опытов плохо повторяемы.

Как и прежде, для обнаружения движений добавляем порошок угля,

промытый в соляной кислоте, дистиллированной воде и прокаленный в струе водорода при 500° .

В большинстве случаев мы визуальным образом оценивали скорость движения раствора вблизи нижней части поверхности капли. Как и в предыдущих работах, скорость и направление движений вверх или вниз изображены стрелками. Визуальная оценка скорости позволяет в большинстве случаев определить скорость с точностью до 10—15%; во всяком случае позволяет хорошо следить за изменением интенсивности движений. Ошибка в оценке скорости становится значительной только при больших скоростях. Скорость движений второго рода обычно не превышает нескольких миллиметров в секунду. Максимальные скорости, наблюдаемые нами, достигали 5—6 мм/сек.

Соответствующая аппаратура и очистка реактивов описаны в предыдущих работах [9, 11]. В настоящей работе в некоторых случаях особое внимание было обращено на то, чтобы через каплю не проходил ток. Поэтому приготовленный из перекристаллизованных и прокаленных солей раствор выполяризовывался еще в течение суток на большом ртутном

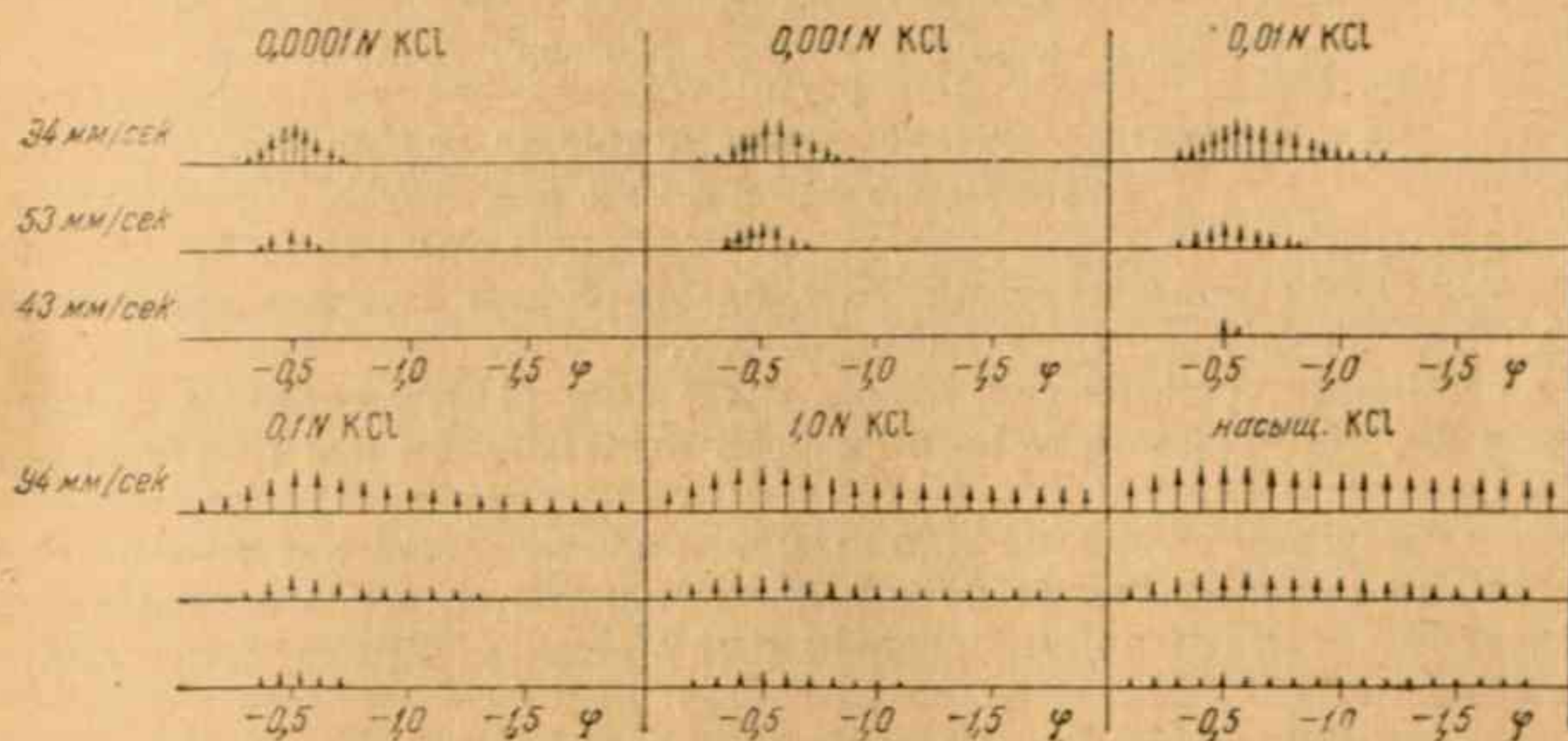


Рис. 1. Изменение скорости движений раствора возле капли ртути в зависимости от линейной скорости течения ртути в капилляре, потенциала и концентрации хлористого калия

катоде. Опыт показывает, что после такой очистки через раствор проходит только ток заряжения, обращающийся в нуль при потенциале нулевого заряда для данной концентрации раствора; иначе говоря, что раствор не дает никакой посторонней реакции.

Скорости движений поверхности ртути в зависимости от давления ртути, потенциала и концентрации хлористого калия приведены на рис. 1.

Форма движений при изменениях как скорости течения ртути в капилляре, так и концентрации KCl меняется мало. Следует, однако, отметить, что влияние потенциала на локализацию движения на поверхности капли довольно сильно зависит от концентрации. В концентрированных растворах KCl в движении находится все нижнее полушарие капли. Приблизительно в области экватора происходит отход струи раствора от поверхности капли (рис. 2, а). Площадь поверхности, находящейся в движении, мало меняется с потенциалом, равно как и с уменьшением давления ртути. В разбавленных же растворах KCl только при потенциале нулевого заряда движение поверхности соблюдается на всем нижнем полушарии капли. По мере удаления в обе стороны потенциала от электрокапиллярного нуля, т. е. с ростом заряда поверхности, движение быстро теряет интенсивность вследствие резкого уменьшения движущейся площади и скорости (рис. 2, б). Но движение поверхности, вызванное вытеканием

ртути, никогда не переходит в верхнее полушарие капли, чем оно существенно отличается от движения, вызванного неравномерной поляризацией, направленного при потенциалах отрицательной ветви электрической капиллярной кривой тоже вверх. Последнее локализуется в верхней половине капли, в особенности в углах между капилляром и каплей (рис. 2, с).

Как видно из приводимых данных (рис. 1), скорость движения увеличивается с увеличением линейной скорости течения ртути в капилляре.

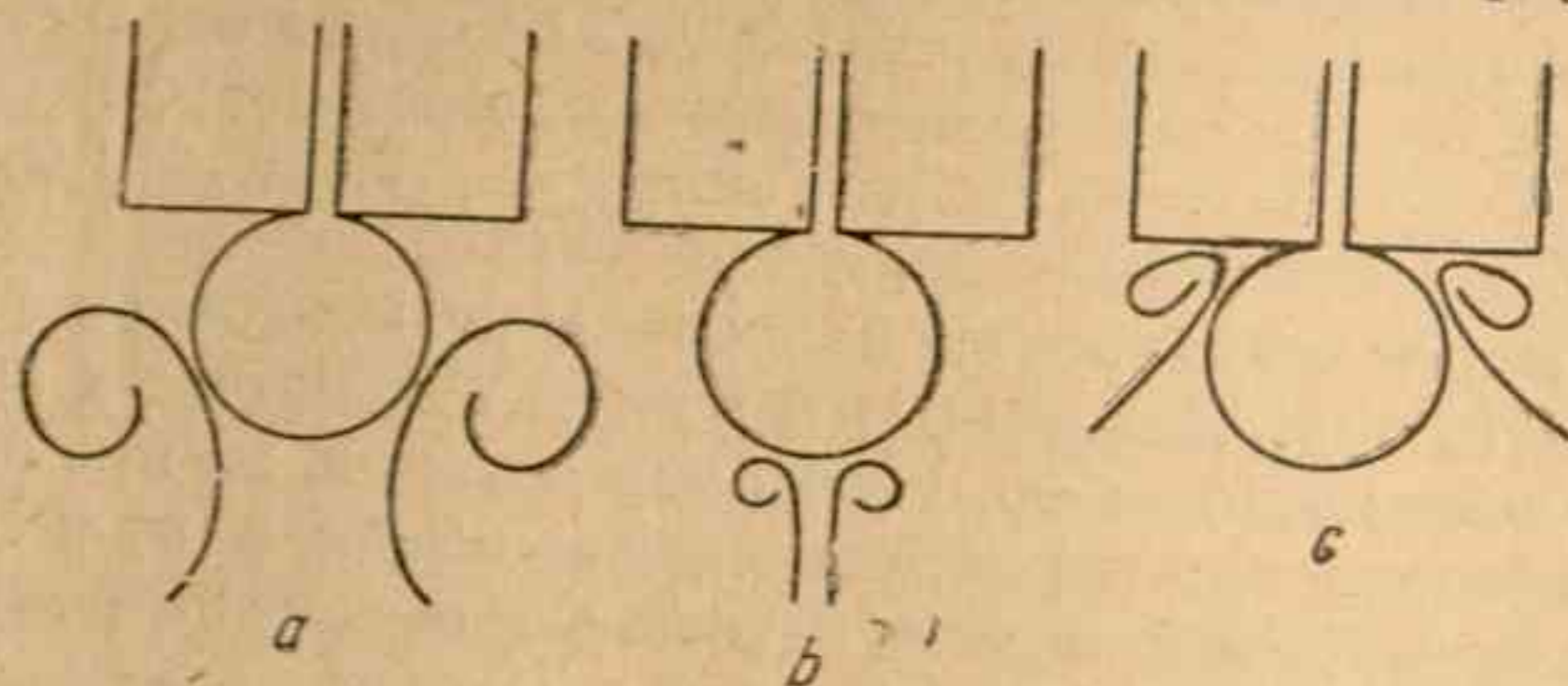


Рис. 2. Разные формы движений раствора возле капли ртути:

а и б — движения, вызванные вытеканием ртути из капилляра;
с — движение, вызванное неравномерной поляризацией (в случае отрицательного максимума 1-го рода)

и с увеличением концентрации KCl расширяется область потенциалов, при которых это движение наблюдается.

На основании работы Фрумкина и Левича [12], механизм этого движения и его торможения можно считать выясненным и с количественной стороны.

При вытекании ртути из капилляра конвективный ток вдоль поверхности капли сносит заряды внешней обкладки двойного электрического слоя к верхней части капли, создавая там электрическое поле, тормозящее движение.

Для скорости движения поверхности в зависимости от условий, Фрумкин и Левич [12] вывели формулу, которую для характеристики зависимости скорости движения от потенциала удобнее всего привести в таком виде:

$$\frac{V}{V_0} = \frac{2\mu + 3\mu'}{2\mu + 3\mu' + \frac{\varepsilon^2}{\kappa} \left(1 + \frac{a}{2\kappa\omega}\right)^{-1}},$$

где V_0 — скорость движения поверхности при потенциале нулевого заряда, V — скорость движения при любом другом потенциале, μ — вязкость раствора, μ' — вязкость ртути, ε — заряд поверхности, являющейся функцией потенциала, κ — электропроводность раствора, $\left(1 + \frac{a}{2\kappa\omega}\right)$ — некоторый коэффициент, определяющий уменьшение электрокапиллярных эффектов вследствие неполной поляризуемости капли (здесь a — радиус капли, а ω — некоторая величина, зависящая от природы электрохимического процесса. В нашем случае каплю можно было считать вполне поляризуемой и этот коэффициент был равен единице. Если $\frac{\varepsilon^2}{\kappa(2\mu + 3\mu')} \ll 1$, то эффект торможения отсутствует и движение происходит беспрепятственно. Если эта величина более 1, то торможение настолько велико, что поверхность капли как бы затвердевает.

В цитируемой статье Фрумкина и Левича приведены кривые, вычисленные по этой формуле, и сопоставлены с полученными нами экспе-

риментальными данными; кривые показывают хорошее совпадение с опытом.

Кроме визуальной оценки, мы имели возможность точно следить за изменением скорости движения по изменению предельного тока, вызываемому размещиванием раствора, если раствор содержал какие-нибудь восстанавливающие ионы. Если электропроводность раствора велика, а плотность тока мала, то каплю можно рассматривать как достаточно равномерно поляризуемую. В этом случае прохождение тока не вызывает появления различий в пограничном натяжении и тангенциальных движений поверхности, и величина предельного тока целиком определяется процессом вытекания ртути, в частности, связанными с вытеканием движениями поверхности. Полученная в таких условиях поляризационная кривая раствора $0,001 \text{ N Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + 1,0 \text{ N KNO}_3$ приведена на рис. 4 (четвертый столбец, верхняя кривая). Максимум тока действительно совпадает с максимумом электрокапиллярной кривой, как это и следует из развитых выше представлений.

2. Взаимодействие движений первого и второго рода

В поляррографии обычно имеются условия для появления движений, вызываемых как вытеканием ртути из капилляра, так и неравномерной поляризацией. Действительно, с одной стороны, всегда имеет место вытекание ртути из капилляра и вызванное этим в зависимости от условий более или менее сильное движение поверхности. С другой стороны, так как токи, с которыми обычно имеют дело в поляррографическом анализе, достаточно велики, а концентрации посторонних электролитов не всегда достаточны, — могут возникнуть явления неравномерной поляризации. Поэтому происходит взаимодействие движений первого и второго рода. Оно приводит к своеобразным эффектам, которые мы и рассмотрим.

Из опыта давно известно, что увеличение концентрации постороннего электролита снижает поляррографический максимум. Однако нередко наблюдались случаи, о которых нам приходилось упоминать в прежних



Рис. 3. Изменение тока максимума для раствора $0,001 \text{ N Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{KNO}_3$ с логарифмом концентрации KNO_3 при разных скоростях течения ртути в капилляре

○ — ○ измерено при $-0,2 \text{ V}$; × — × при $-0,3 \text{ V}$; при $-0,45$

наших работах [13], когда после некоторого снижения ток максимума снова начинает увеличиваться от дальнейшего прибавления постороннего электролита.

На рис. 3 приведены кривые зависимости тока максимума для $0,001 \text{ N Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{KNO}_3$ от логарифма концентрации постороннего электролита и линейной скорости течения ртути и капилляра. Из чертежа видно, что при больших скоростях вытекания ртути из капилляра величина силы тока проходит через минимум при увеличении концентрации KNO_3 .

На рис. 4 приведены кривые $i - \varphi$ для разных растворов $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ на фоне KNO_3 при разных скоростях течения ртути в капилляре и соответствующие скорости движений, изображенные стрелками.

Визуальные наблюдения над скоростью и формой движения показывают, что в разбавленных растворах посторонних электролитов, например $0,001 \text{ N Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + 0,001 \text{ N KNO}_3$, при малых скоростях течения ртути

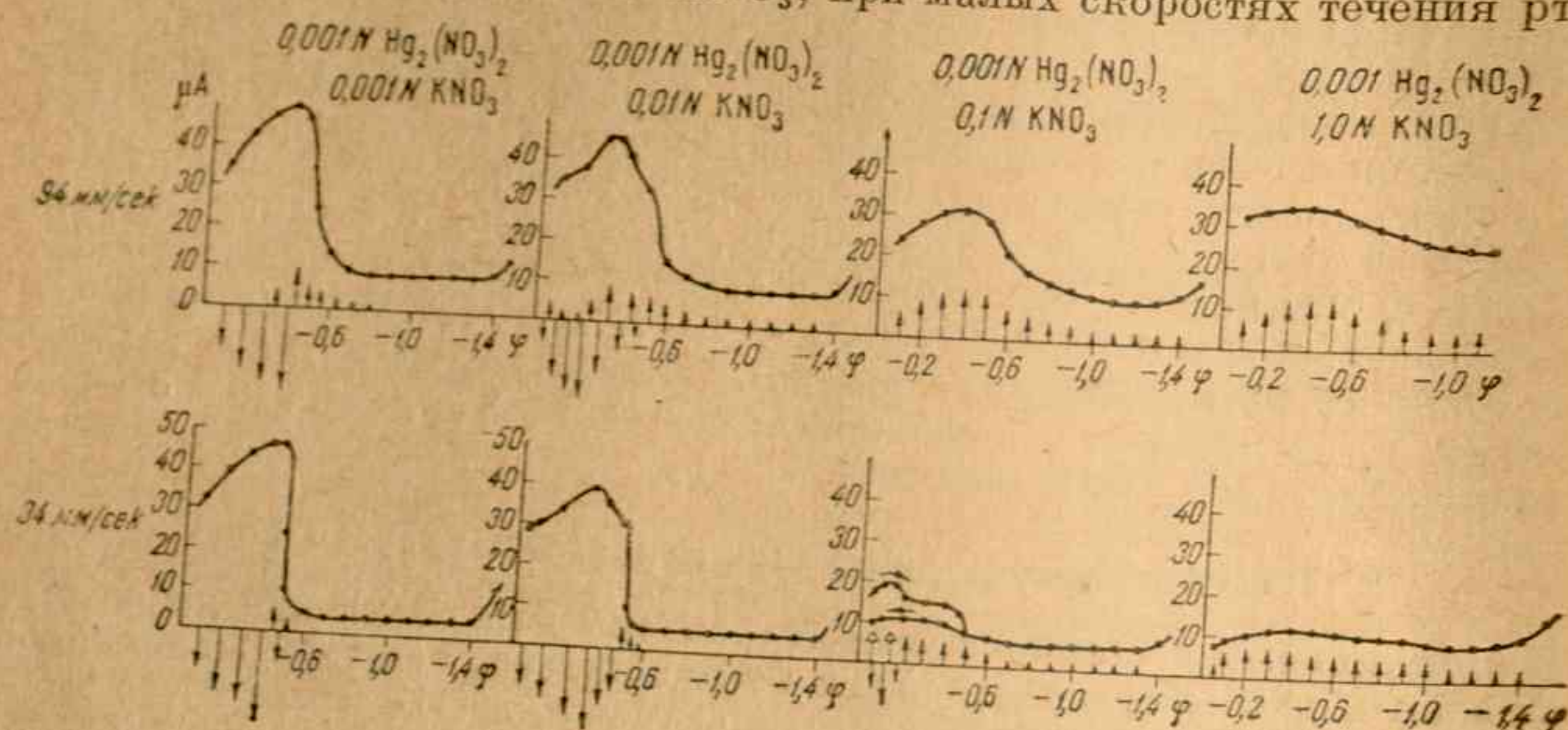


Рис. 4. Кривые $i - \varphi$ $0,001 \text{ N}$ раствора $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ и скорости движений раствора возле капли ртути при разных концентрациях KNO_3 и скоростях течения ртути в капилляре

превалирует движение, направленное вниз, и только при потенциалах максимума электрокапиллярной кривой проявляется очень слабое движение вверх.

С ростом потенциала от 0 до $-0,45 \text{ V}$ по отношению к нормальному каломельному электроду движение вниз все время усиливается. Затем при дальнейшем изменении до $-0,5 \text{ V}$ наблюдается на каждой капле (пока она мала) сначала движение вверх, а затем более сильное движение вниз. Вблизи потенциала максимума электрокапиллярной кривой движение вниз, достигнув наибольшей силы, резко останавливается.

При увеличении скорости течения ртути в капилляре вблизи потенциала максимума электрокапиллярной кривой движение вверх становится все заметнее во все более широкой области потенциалов. При увеличении концентрации KNO_3 в тех же условиях наблюдается ослабление движения вниз (уменьшение максимума первого рода) и усиление движения вверх (увеличение максимума второго рода). Наконец, при концентрации KNO_3 равно $1,0 \text{ N}$ при любых условиях наблюдается только движение вверх.

Если электропроводность раствора достаточно велика, например $0,001 \text{ N Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + 0,1 \text{ N KNO}_3$ или $0,01 \text{ N Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + 1,0 \text{ N KNO}_3$ (соотношение концентраций $1 : 100$), можно наблюдать своеобразное явление. При обычном ходе изменения потенциала от положительных в сторону более отрицательных значений наблюдается сначала движение вниз, потом попеременно на каждой капле вверх и вниз и, наконец, только вверх. При обратном же ходе изменения потенциала наблюдается движение только вверх при всех потенциалах (рис. 4, третий столбец, нижняя кривая).

Сочетание движений первого и второго рода приводит к усложнению формы поляризационной кривой, как это видно из рис. 4 и 5.

В случае восстановления ионов при потенциалах отрицательной ветви электрокапиллярной кривой наблюдаются на первый взгляд гораздо более простые эффекты как в смысле меньшего разнообразия форм движений, так и меньшей сложности поляризационных кривых. На-

пример, кривые $0,001\text{ N CdCl}_2$ на фоне KCl разной концентрации имеют форму простой ступени. Если скорость течения ртути и электропроводность не слишком велики, движение вверх останавливается, как только

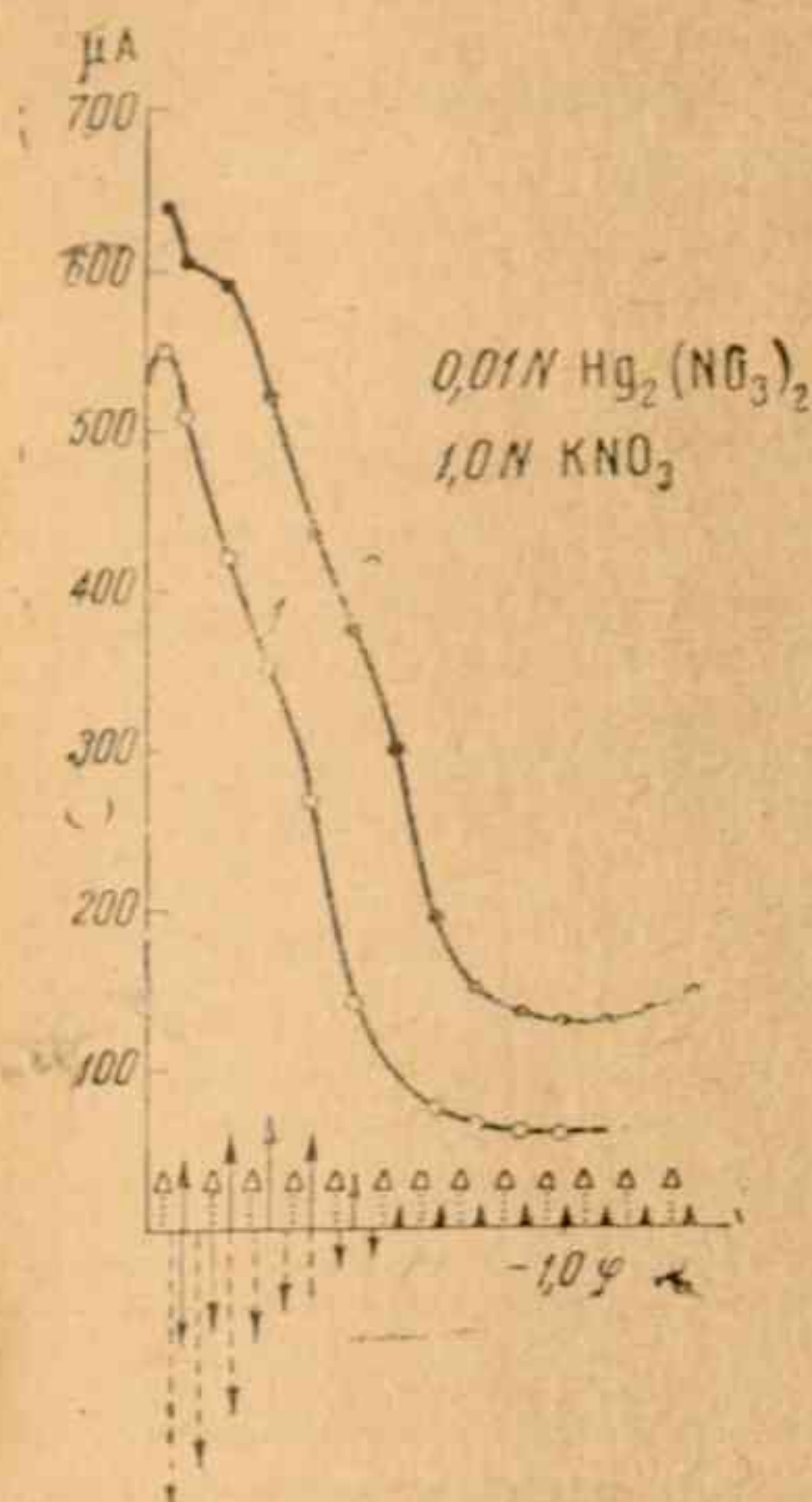


Рис. 5. Инверсия движения 1-го рода в растворе $0,01\text{ N Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + 1,0\text{ N KNO}_3$

1 — скорость течения ртути 33 мм/сек; 2 — 94 мм/сек. Стрелки-тире — нормальное поляризационное движение в случае кривой 1; сплошные стрелки — инвертированное движение в случае кривой 2; пунктирные стрелки — движение, которое наблюдалось бы при вытекании ртути с той же скоростью в $1,0\text{ N KNO}_3$ в отсутствие $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$. Разница между сплошными и пунктирными стрелками показывает усиление движения, вызванного вытеканием ртути за счет инверсии движения 1-го рода

начнется возрастание тока вследствие восстановления кадмия. Исчезает и то движение, вызванное вытеканием ртути, которое было до разрядов ионов кадмия. При большей величине электропроводности движение не исчезает, а лишь несколько ослабевает.

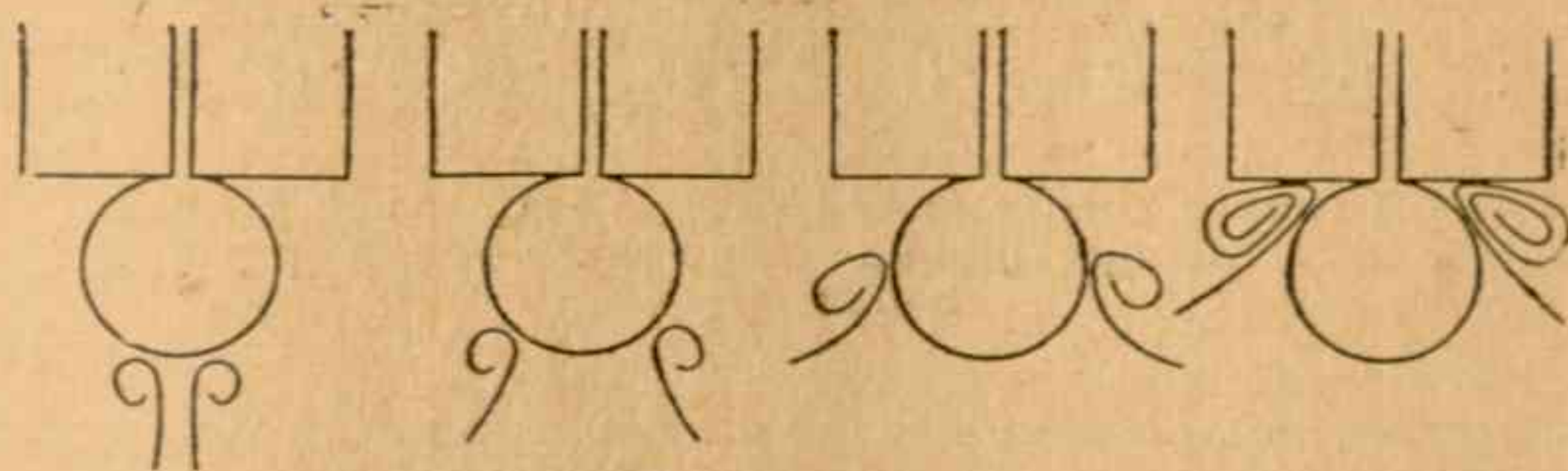


Рис. 6. Перемещение зоны движения поверхности ртути при возникновении отрицательного максимума 1-го рода

Если присутствуют ионы, восстанавливающиеся при более отрицательных потенциалах, чем кадмий, например Ni, Zn, то в разбавленных растворах посторонних электролитов, пока не достигнут потенциал восстановления этих ионов, наблюдается лишь слабое движение. Оно направлено вверх и имеет обычную для движения второго рода форму. Но лишь только начнется разряд ионов, движение, одновременно усиливаясь, почти мгновенно перемещается в верхнее полушарие капли и приобретает типичную для движения первого рода форму. Эти изменения движения схематически изображены на рис. 6. Поляризационное движение наблюдается только в узкой области изменения потенциала в пределах приблизительно $0,1\text{ V}$.

В более крепких растворах происходит или остановка движения,

как только начинается разряд ионов цинка (рис. 7), или движение становится очень своеобразным и неустойчивым. Если концентрация ионов цинка велика, например 0,01 N, и концентрация KCl тоже велика (0,1 N до насыщенного), раствор возле капли ртути разбивается на мелкие

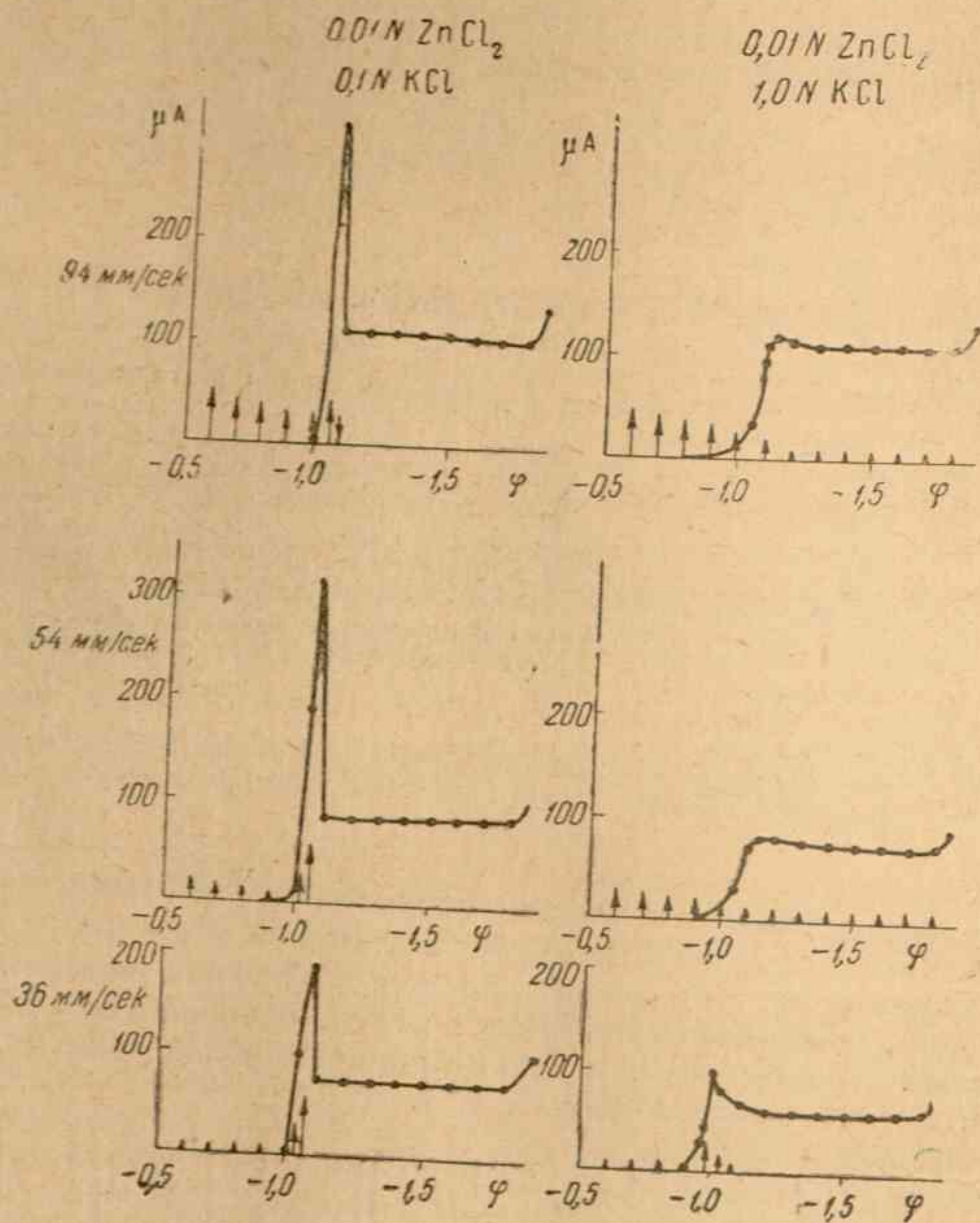


Рис. 7. Поляризационные кривые 0,01 N $ZnCl_2$ в присутствии 0,1 и 1,0 N KCl при разных скоростях течения ртути в капилляре

1,0 N до насыщенного), раствор возле капли ртути разбивается на мелкие неустойчивые струйки, имеющие самые разнообразные направления. Частицы угля, добавленные в раствор для обнаружения движений, совершают колебательные движения, так как скорость и направление течения раствора все время меняются.

Фрумкин и Левич [14] показали, что скорость движения поверхности ртути при условии неравномерной поляризации

$$U = \frac{\varepsilon (\Delta\Phi)}{2\mu + 3\mu' + \frac{\varepsilon^2}{\chi}},$$

где $\Delta\Phi$ — разность потенциалов между верхом и низом капли, а остальные обозначения те же, что и в приведенной выше формуле. Максимальную скорость, определяемую как факторами, вызывающими движение, так и условиями торможения, можно выразить через некоторую величину z , характеризующую подвижность поверхности:

$$z = \frac{\varepsilon}{2\mu + 3\mu' + \frac{\varepsilon^2}{z}}$$

Подвижность поверхности достигает максимального значения при некотором значении ε , которое Фрумкин и Левич называют $\varepsilon_{\max}$:

$$\varepsilon_{\max} = \sqrt{z(2\mu + 3\mu')}.$$

Согласно этой формуле подвижность максимальна для 0,01 N почти в максимуме электрокапиллярной кривой при $-0,41$ V, для 0,01 N она максимальна при $-0,33$ V (по отношению к 1 н. к. э.), для 0,1 N при $-0,20$ V. В силу этого максимум первого рода с увеличением концентрации постороннего электролита должен смещаться в сторону более положительных значений и делаться более округлым. Опыт показывает, что при медленном вытекании ртути максимум при увеличении концентрации KNO_3 действительно смещается в ожидаемую сторону (см. рис. 4 и 5). На нижней кривой второго столбца рис. 4 хорошо заметно снижение тока максимума первого рода после прохождения через максимум подвижности.

В разбавленных растворах посторонних электролитов движения второго рода возможны только в области максимума электрокапиллярной кривой. По мере увеличения концентрации постороннего электролита движение это наблюдается во все более широкой области потенциалов. Направленное в противоположную сторону, оно тормозит движения, вызывающие положительный максимум первого рода и при соответствующих условиях должно было привести к полной остановке движений. Однако на опыте движения первого и второго рода (вниз и вверх) сменяют друг друга в течение жизни одной капли и полная остановка движений занимает лишь короткий промежуток времени.

В концентрированных растворах постороннего электролита, когда электропроводность велика и омическое падение потенциала мало, большое значение приобретает направление подачи деполяризатора. Тогда возможны два случая:

1. Движение задается неравномерной поляризацией и развивается в обычном для положительного максимума первого рода направлении, т. е. вниз.

2. Движение задается вытеканием ртути. Тогда деполяризатор подается снизу, нижняя часть капли поляризуется меньше, чем верхняя, потенциал внизу может изменяться меньше, несмотря на то, что плотность тока там больше. Поверхностное натяжение вверху становится выше, чем внизу. Иначе говоря, под влиянием движения вытекания происходит инверсия поляризационного эффекта и инвертированное поляризационное движение первого рода развивается по направлению вверх, усиливая движение второго рода (см. рис. 4 и 5).

Антвейлер [6] описал такую перемену направления движения в растворах $Hg_2(NO_3)_2$ при увеличении концентрации сопутствующего электролита, но он не сделал никакой попытки объяснить это явление.

Инверсией поляризационного движения объясняется возрастание тока максимума после прохождения через некоторый минимум при увеличении концентрации постороннего электролита (рис. 3). При больших скоростях течения ртути в капилляре, когда обеспечена подача деполяризатора снизу, ток максимума значительно увеличивается по сравнению с величиной, обусловленной одним движением второго рода (рис. 3). При малых скоростях течения ток максимума падает с увеличением концентрации постороннего электролита, при больших проходит через минимум и затем растет.

Если изменение потенциала происходит от отрицательных значений

к более положительным, то установившееся на предыдущей капле сильное движение раствора кверху способствует подаче деполяризатора к следующей капле снизу и, вместо обычного движения вниз, возникает инвертированное движение вверх (рис. 4, третий столбец, нижняя кривая).

При потенциалах отрицательной ветви электрокапиллярной кривой оба вида движений — нормальное поляризационное и механическое — имеют одно и то же направление вверх и это создает условия, особенно благоприятные для инверсии поляризационного эффекта. Подача деполяризатора снизу уменьшает поляризуемость низа капли, и потенциал низа смещается меньше, чем верха, несмотря на большую плотность тока. Вследствие этого поверхностное натяжение, уменьшаясь с ростом поляризации становится вверху капли меньше и движение стремится развиться в направлении вниз, что должно было бы изменить направление подачи деполяризатора. Таким образом, усиление движения вытекания за счет инвертированного поляризационного движения, характерное для положительно заряженной поверхности, невозможно при отрицательном заряде. В результате происходит либо полная остановка движения, либо при значительных концентрациях Zn и постороннего электролита — движение все время меняет направление и заставляет частички угля совершать неправильные колебания.

Исследования движений, в особенности вызывающих отрицательный максимум, не закончены, и в дальнейшем мы надеемся более детально рассмотреть этот вопрос.

Выводы

Тангенциальные движения поверхности ртути, обуславливающие появление максимума на кривых $i - \varphi$, могут быть вызваны неравномерной поляризацией (максимум первого рода) и вытеканием ртути из капилляра (максимум второго рода). В разбавленных растворах постороннего электролита преобладают движения первого рода, в концентрированных второго рода.

Скорость движений, вызывающих максимум второго рода, зависит от скорости вытекания ртути из капилляра, заряда поверхности и электропроводности раствора. Скорость их максимальна при потенциале нулевого заряда и убывает с ростом заряда поверхности и уменьшением электропроводности раствора.

Взаимодействие максимумов первого и второго рода приводит к сложным движениям поверхности капли и к сложным поляризационным кривым. При большой электропроводности раствора, когда омическое падение потенциала в растворе мало, большое значение имеет направление подачи деполяризатора. Если достаточно быстрое вытекание ртути из капилляра обеспечивает подачу деполяризатора снизу, то поляризуемость низа капли уменьшается и потенциал низа капли изменяется меньше, чем потенциала верха капли. В результате поверхностное натяжение в случае положительного максимума первого рода становится вверху больше, чем внизу и под влиянием вытекания происходит инверсия поляризационного эффекта. Инвертированное поляризационное движение развивается по направлению вверх, усиливая движение второго рода.

В случае отрицательного максимума первого рода инверсия поляризационного эффекта приводит или к остановке движения, или к неустойчивому движению, все время меняющему направление.

Наблюдаемое в определенных условиях возрастание силы тока при увеличении концентрации постороннего электролита объясняется инверсией поляризационного эффекта и усилением движений второго рода.

В заключение приношу глубокую благодарность акад. А. Н. Фрум-
кину за постоянное внимание к настоящей работе и ценные советы.

Академия Наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
13.VIII.1946

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Frumkin u. B. Bruns, *Acta physicochimica URSS* 1, 232, 1934.
2. З. Иофан и А. Фрумкин, Доклады АН СССР, XX, No. 4, 293, 1938.
3. W. Seidell, *Z. angew. Ch.* 48, 465, 1935.
4. M. Staekelberg, H. Atweiler u. Z. Kieselbeich-Boun. *Ztschr. Elektrotechn.* 44, 663, 1938.
5. B. Bruns, A. Frumkin, S. Jofa, L. Wanjukowa, S. Zolotarews-
kaja, *Acta physicochimica URSS* 9, 2, 1938; *Журн. физ. химии* 13, 786, 1939.
6. H. Antweiler, *Ztschr. f. Elektroch.* 44, 831, 888, 1938.
7. Т. Крюкова и Б. Кабанов, *Журн. физ. химии* 13, 1454, 1939; 15, 473,
1941.
8. З. Иофа, В. Лосев, И. Третьяков, *Журн. физ. химии* 19, 358, 1945.
9. Т. Крюкова и Б. Кабанов, *Журн. общ. химии* 15, 294, 1945.
10. N. Dorsey, *Phys. Review*, 28, 833, 1926.
11. Т. Крюкова, *Acta physicochimica URSS* (печат.)
12. A. Frumkin, B. Levich, *Acta physicochimica URSS* 21, 193, 1946.
13. Т. Крюкова, *Зав. лаб.*, 699, 1940.
14. A. Frumkin, B. Levich, *Acta physicochimica URSS* 20, 769, 1945.