

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЕ МАКСИМУМЫ 1-го РОДА

ЗАВИСИМОСТЬ ТОКА МАКСИМУМА ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ ВОССТАНАВЛИВАЮЩЕГОСЯ ВЕЩЕСТВА И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ РАСТВОРА

Т. И. Попова и Т. А. Брюкова

Причина появления на кривых сила тока — потенциал полярографических максимумов 1-го рода была установлена А. Н. Фрумкинским и Б. П. Брунсом [1] еще в 1934 г.; затем максимумы 1-го рода изучались экспериментально и теоретически многими исследователями [2—10]. До последнего времени, однако, осталась невыясненной сложная зависимость тока максимума 1-го рода от концентрации восстанавливающегося вещества и электропроводности раствора. Неясными остались также и причины остановки движений при росте отрицательного заряда поверхности и форма отрицательного максимума, сильно отличающаяся от формы положительного максимума.

В вопросе о зависимости тока максимума 1-го рода от концентрации существуют большие разногласия. Ряд авторов [11—14] считает эту зависимость линейной; другие [15, 16] полагают, что высота максимума пропорциональна концентрации восстанавливающегося вещества в степени, большей чем единица. По данным [17] показатель степени 1,5, вычисленный из данных Кольтофа и Лингейна (если считать их экстраполяцию значений тока правильной), он почти равен двум [18].

В теоретической работе А. Н. Фрумкина и В. Г. Левича [19] показано, что величина тока максимума в известных пределах должна быть пропорциональна квадрату концентрации и обратно пропорциональна корню квадратному из электропроводности раствора. Что касается этой последней зависимости, то давно было замечено, что величина максимума при одинаковой концентрации восстанавливающегося вещества сильно меняется с изменением электропроводности раствора, причем всеми исследователями отмечалось существование некоторых оптимальных условий (концентрации постороннего электролита), при которых максимум имеет наибольшую величину. Концентрация электролита указывается разная: 0,001 N KCl в случае восстановления кислорода [11, 17, 20] и равная концентрации самого восстанавливающегося вещества [21].

Из всех исследований вытекало, что максимум отсутствует при очень малой концентрации постороннего электролита, растет с увеличением последней до определенного предела, а затем падает, совершенно исчезая в концентрированных растворах. Более поздние исследования [22—24] показали неправильность последнего утверждения; в работах [22—24] были приведены примеры максимумов 1-го рода в 1—6 N растворах посторонних электролитов, показано тем самым, что важно не абсолютное значение концентрации постороннего электролита, а соотношение между концентрациями последнего и восстанавливающегося вещества.

Причина сильных расхождений между данными различных исследователей кроется в различии условий проведения опытов и в неучтенных ими факторах: наличии примеси поверхностно-активных веществ в виде так называемых «естественных» полярографических загрязнений и наличии тангенциальных движений поверхности, вызванных вытеканием, действие которых может сильно исказить получаемые результаты.

В нашей работе была поставлена цель изучить зависимость максимума 1-го рода от концентраций восстанавливающегося вещества и постороннего электролита в условиях, исключающих появление максимумов 2-го рода при практическом отсутствии поверхностно-активных веществ.

Экспериментальная часть

Измерения с капельным электродом проводились нами в приборе, описанном ранее [25]. Для проведения опытов, в которых исключалось и радиальное движение поверхности капли, связанное с ее ростом, был сделан прибор, изображенный на рис. 1.

В средней части прибора на шлифе был укреплен катод 1, состоящий из капилля-

ра с внутренним диаметром 1 мм. Капилляр соединялся через кран с резервуаром для ртути 2, а последний через отвод 3 с грушей для создания давления. Ртуть при открытии крана 4 выдавливалась из капилляра, и, как только образовывалась капля нужной величины, кран закрывался. В качестве анода служил платиновый диск 5 диаметром 1 см, вводимый в электролитическую ячейку через крышку 6 с ртутным затвором 7. Поляризация неподвижного ртутного электрода и измерения тока осуществлялись таким же образом, как у обычного капельного электрода. Потенциал катода измерялся при помощи вспомогательного 0,01N каломельного электрода, сифон которого 8 через отвод со шлифом 9 подводился к поверхности капли на расстоянии 0,1 мм. Кончик сифона путем поворота шлифа 9 можно было бы на время измерения силы тока отводить в сторону от ртутной капли.

Раствор заливался в прибор через крышку 6. При помощи U-образной трубки 10 со шлифом 11 прибор присоединялся к аппарату для получения чистого водорода. Внутри U-образной трубки был впаивающийся капилляр 12. К капилляру припаяна идущая от нижней части прибора отводная трубка 13. Раствор из нижней части прибора перекачивался в верхнюю по трубке 14, и таким образом осуществлялось перемешивание раствора. Водород выводился из прибора через трубку 15 с водяным затвором. Раствор выливался из прибора через трубку 16.

Размер капли не был одинаковым от опыта к опыту и потому в случае неподвижной капли везде даны плотности тока в A/cm^2 , а не полный ток на каплю, как в случае капельного электрода.

Для изучения зависимости величины тока максимума от концентрации восстанавливающегося вещества были выбраны три существенно разные

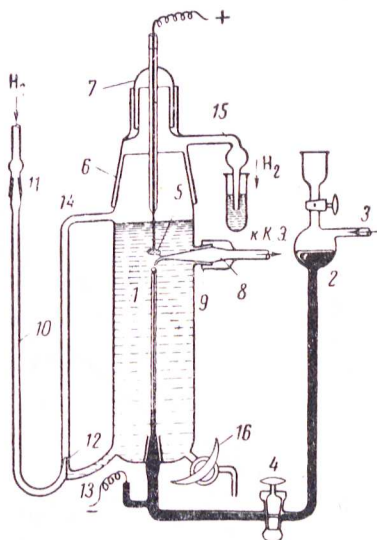


Рис. 1. Сосуд для измерений с неподвижной каплей ртути

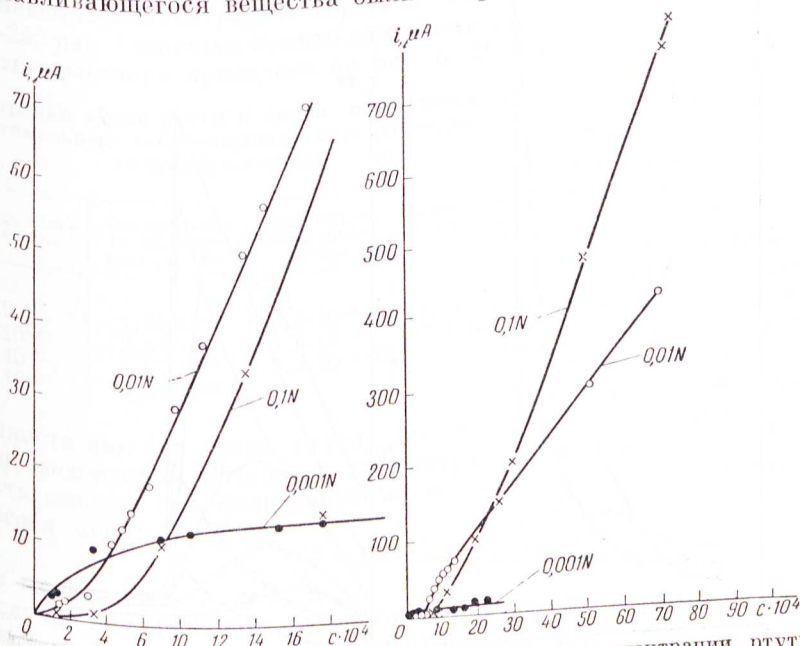


Рис. 2. Зависимость величины тока максимума от концентрации ртути в растворах KCl различной концентрации (капельный электрод)

концентрации постороннего электролита (KCl или KClO_4): 0,1; 0,01; 0,001N. На рис. 2 приведены кривые, выражающие эту зависимость, полученные с капельным электродом. Из рисунка видно, что при малых кон-

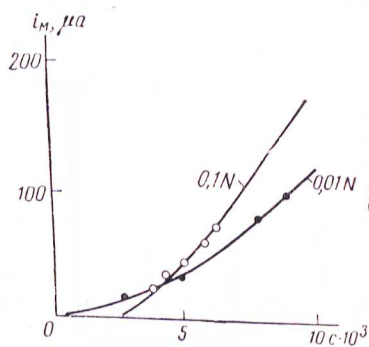


Рис. 3

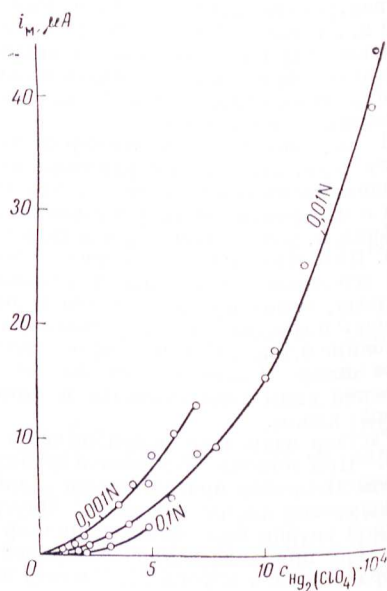


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость величины тока максимума от концентрации цинка в растворах KCl различной концентрации (капельный электрод)

Рис. 4. Зависимость величины максимума от концентрации ртути ($\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2$) в растворах KClO_4 различной концентрации (неподвижная ртутная капля)

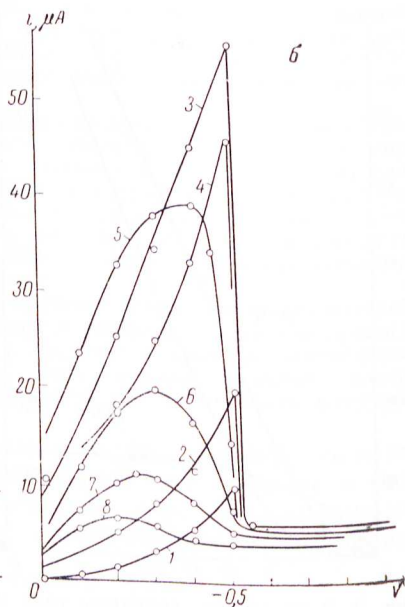
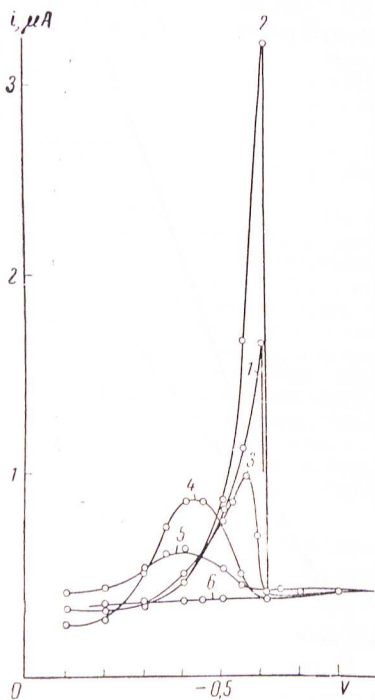


Рис. 5. Поляризационные кривые, снятые в растворах: а — 10^{-4}N $\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2 + \text{KClO}_4$. Концентрация KClO_4 : 1 — $2 \cdot 10^{-4}$; 2 — 10^{-3} ; 3 — $4 \cdot 10^{-3}$; 4 — $6 \cdot 10^{-3}$; 5 — 10^{-2} и 6 — $1,5 \cdot 10^{-2} \text{N}$; б — 10^{-3}N $\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2 + \text{KClO}_4$. Концентрация KClO_4 : 1 — $2 \cdot 10^{-4}$; 2 — 10^{-3} ; 3 — 10^{-2} ; 4 — $5 \cdot 10^{-2}$; 5 — 10^{-1} ; 6 — $5 \cdot 10^{-1}$; 7 — 1 N, 8 — 2 N

центрациях ионов ртути положительный максимум не возникает. При увеличении концентрации ртути появляется максимум при тем меньшей концентрации, чем меньше электропроводность раствора.

Аналогичная зависимость тока максимума от концентрации восстанавливающего вещества наблюдается, как видно из рис. 3, и в случае отрицательного максимума цинка (капельный электрод). Кривые i_m — для разных электропроводностей электролита и в этом случае пересекаются.

Опыты, сделанные с неподвижной каплей ртути, показывают, что характер зависимости тока максимума от концентрации остается тем же самым, как и для капельного электрода (рис. 4).

Исследовалось изменение тока максимума в зависимости от электропроводности раствора. На рис. 5 приведены кривые, полученные на капельном электроде в растворах $KClO_4$ при постоянных концентрациях ртути (10^{-4} и 10^{-3} *N*). Как видно из рис. 5, при очень малой электропроводности раствора максимум отсутствует, при ее увеличении появляется острый максимум, возрастающий до некоторого наибольшего значения; при дальнейшем увеличении электропроводности максимум приобретает все более округлую форму и постепенно уменьшается, пока, наконец, совсем не исчезает при определенной концентрации постороннего электролита, не превышающей концентрацию восстанавливающего вещества примерно в 200—250 раз. Типичная кривая изменения тока максимума с электропроводностью раствора приведена на рис. 6. Из приведенных выше данных

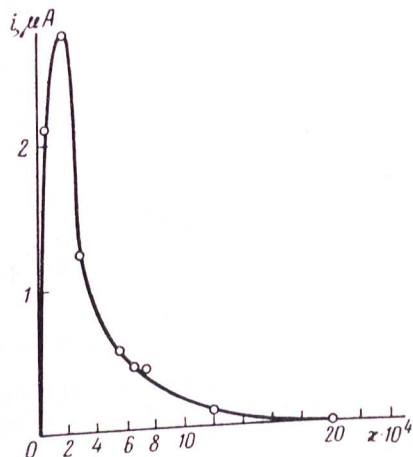


Рис. 6. Зависимость величины тока максимума от электропроводности при концентрации ртути 10^{-4} *N* $Hg_2(ClO_4)_2$

Концентрация ионов ртути и цинка и соответствующие оптимальные электропроводности раствора (капельный электрод)

Концентр. ионов ртути, г-эке/л	Оптимальная электропроводн., $\Omega^{-1} \text{ см}^{-1}$	Концентрац. ионов цинка, г-эке/л	Оптимальная электропроводн., $\Omega^{-1} \text{ см}^{-1}$
$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,94 \cdot 10^{-4}$	$9,4 \cdot 10^{-4}$	$1,35 \cdot 10^{-3}$
$2,17 \cdot 10^{-4}$	$2,81 \cdot 10^{-4}$	$4,3 \cdot 10^{-3}$	$6,3 \cdot 10^{-3}$
$1,09 \cdot 10^{-3}$	$1,55 \cdot 10^{-3}$	$8,3 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$
$1,74 \cdot 10^{-3}$	$2,55 \cdot 10^{-3}$		

следует, что существует определенная электропроводность раствора, при которой ток максимума имеет наибольшее значение. Эту электропроводность мы в дальнейшем будем называть оптимальной электропроводностью. В таблице приведены значения оптимальной электропроводности как для ионов ртути, так и для ионов цинка.

В исследованном интервале концентраций оптимальная электропроводность связана линейной зависимостью с концентрацией восстанавливающего иона:

$$\kappa_{\text{опт}} = 1,5c,$$

если c выражено в г-эке/л, а κ — в $\Omega^{-1} \text{ см}^{-1}$.

В случае неподвижного ртутного электрода оптимальная электропроводность связана с концентрацией иной зависимостью, например:

Концентрация ионов ртути, г-эке/л
$1,0 \cdot 10^{-4}$
$4,9 \cdot 10^{-4}$
$1,2 \cdot 10^{-3}$

Оптимальная электропроводность, $\Omega^{-1} \text{ см}^{-1} \cdot 10^4$

0,98
2,41
2,6

Форма отрицательных максимумов, получающихся, например, при разряде ионов цинка, сильно отличается от формы положительных максимумов (например, максимумов ртути). Отрицательный максимум проявляется более всего при потенциале полуволны, и спад тока начинается при потенциалах, при которых еще не достигнут предельный ток (рис. 7). Это особенно отчетливо видно на кривых $i - \varphi$, полученных с неподвижным капельным электродом, но можно наблюдать и на обычном капельном электроде при медленном изменении налагаемого напряжения

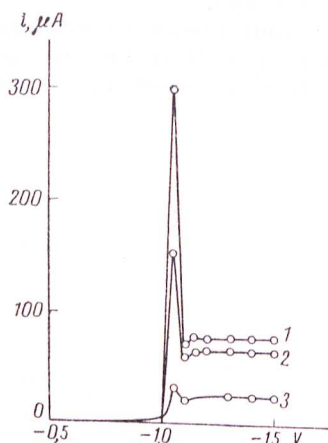


Рис. 7. Поляризационные кривые, снятые в 0,1 N KCl + ZnCl₂. Концентрация Zn²⁺: 1—10⁻²; 2—8·10⁻³; 3—3,44·10⁻³ N (капельный электрод)

(автоматическая запись поляризационных кривых, как правило, не дает возможности наблюдать эту особенность). Такие максимумы можно найти в работах [26, 27].

Обсуждение результатов

Скорость тангенциального движения поверхности v_t , обуславливающего на кривой $i - \varphi$ появление максимумов 1-го рода, согласно теории А. Н. Фрумкина и В. Г. Левича [19], определяется при прочих равных условиях величинами разности потенциалов вдоль капли $\Delta\Phi$ и заряда поверхности ε :

$$v_t = \frac{1}{2} \frac{\Delta\Phi\varepsilon}{2\mu + 3\mu' + (\varepsilon^2/\kappa)}, \quad (1)$$

где $\Delta\Phi$, в свою очередь, пропорционально напряженности электрического поля E и радиусу капли a :

$$\Delta\tilde{\Phi} = 3aE = 3a \frac{i_m}{\kappa}. \quad (2)$$

Величина ε^2/κ , имеющая размерность вязкости, является в уравнении (1) количественным выражением эффекта торможения тангенциального движения. Величина тока, увеличенного тангенциальными движениями поверхности капли ртути, может быть представлена как функция соотношения скорости движения к напряженности поля при радиусе капли, равном единице, т. е. величины Z , названной А. Н. Фрумкиным и В. Г. Левичем удельной подвижностью поверхности:

$$Z = \frac{\varepsilon}{2\mu + 3\mu' + (\varepsilon^2/\kappa)}. \quad (3)$$

Рассматривая теоретическую зависимость тока максимума 1-го рода от электропроводности раствора, можно показать, что

$$i_m = k\kappa^{-0.5}. \quad (4)$$

Опыт показывает, что уменьшение тока максимума с возрастанием электропроводности при значениях $\kappa > \kappa_{\text{опт}}$ может быть выражено уравнением:

$$i_m = k\kappa^{-\beta}, \quad (5)$$

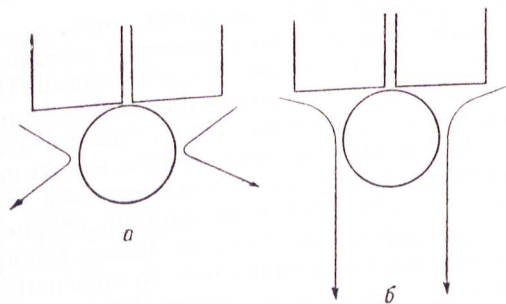
где $-0,6 > \beta > -0,7$.

Эта формула выражает зависимость тока максимума от электропроводности раствора как для капельного, так и для неподвижного электродов. Из приведенных данных видно, что при электропроводностях больше оптимальной в случае положительных максимумов 1-го рода результаты опытов приближенно совпадают с выводами теории. В случае отрицательных максимумов 1-го рода уменьшение тока с увеличением электропроводности в сторону значений, больших, чем оптимальное, происходит быстрее, чем по формуле (5).

Уменьшение тока максимума при уменьшении электропроводности в области малых ее значений и существование оптимальной электропроводности не вытекает непосредственно из указанной выше теории. Существование оптимальной электропроводности можно объяснить, рассматривая зависимость $\Delta\Phi$ от электропроводности и Z от потенциала.

При электропроводности, меньшей чем оптимальная, на капле хотя и создается значительное падение потенциала вдоль поверхности, которое могло бы служить источником движения, но подвижность поверхности резко меняется с потенциалом [28]. В результате сильное движение возникает только на очень ограниченном участке поверхности капли, на котором значение потенциала близко к потенциалу наибольшей подвижности. На остальных участках поверхности капли, на которых из-за наличия большого $\Delta\Phi$ могло бы возбудиться сильное движение, оно не развивается, так как поверхность является практически неподвижной вследствие сильного торможения движений зарядами двойного электрического слоя.

Рис. 8. Визуальные наблюдения движений раствора вблизи поверхности ртутного капельного электрода: а — при электропроводности раствора меньше оптимальной; б — при оптимальной электропроводности раствора



Например, на капле с поверхностью $S = 4 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2$ при силе тока $2 \cdot 10^{-6} \text{ А}$ $\kappa = 5 \cdot 10^{-5} \text{ } \Omega^{-1} \text{ см}^{-1}$:

$$\Delta\Phi = \frac{3,6 \cdot 10^{-2} \cdot 2 \cdot 10^{-6}}{5 \cdot 10^{-5} \cdot 4 \cdot 10^{-2}} = 0,18 \text{ В.} \quad (6)$$

Подвижность поверхности в этом интервале значений потенциала может измениться более чем в четыре раза.

Визуальные наблюдения над движением раствора возле капли ртути показали, что, действительно, в указанном случае в движении находится лишь очень небольшая часть поверхности капли: движущаяся полоса имеет ширину около 0,1 мм при диаметре капли 1 мм. При увеличении электропроводности при условии сохранения прежней разности потенциалов вдоль капли полоса поверхности капли ртути, находящаяся в движении, сильно расширяется, как это видно из рис. 8.

Зависимость силы тока максимума от концентрации восстанавливающегося вещества может быть выражена эмпирическими уравнениями:

$$i_M = 2,8c_0^{1,6} \quad (\text{для } 0,01N \text{ KCl}); \quad (7)$$

$$i_M = 4,0c_0^{1,7} \quad (\text{для } 0,1N \text{ KCl}); \quad (8)$$

если выразить значение i_M в микроамперах и c_0 в г-экв/л.

Кривые зависимости тока максимума от концентрации могут быть выражены удовлетворительно этими уравнениями лишь в сравнительно узкой области концентрации ионов ртути: от $4,0 \cdot 10^{-4}$ до $4 \cdot 10^{-3} N$ в первом случае и от $5 \cdot 10^{-4}$ до $5 \cdot 10^{-3} N$ во втором. Происходит это потому, что при перемене концентрации восстанавливающегося вещества меняется и оптимальная электропроводность. Последнее является одной из причин максимума от концентрации. При постоянной электропроводности зависимость тока максимума от концентрации восстанавливающегося вещества охватывается данным уравнением в интервале изменения концентрации в пределах не более одного порядка.

Указанная выше зависимость в случае восстановления ионов ртути на неподвижной капле может быть выражена аналогичным образом:

$$i_M = 1,5 c_0^{1,6} \quad (\text{для } 0,001N \text{ KCl}); \quad (9)$$

$$i_M = 7,0 c_0^{1,9} \quad (\text{для } 0,01N \text{ KCl}); \quad (10)$$

$$i_M = 7,8 c_0^2 \quad (\text{для } 0,1N \text{ KCl}). \quad (11)$$

Опыты эти, в особенности с растворами KCl 0,01 и 0,1 N, показывают применимость в известной области концентраций восстанавливающегося вещества приближенной формулы А. Н. Фрумкина и В. Г. Левича [19]:

$$j_M = k D x^{-1/2} (2\mu + 3\mu')^{1/2} (n F c_0)^2, \quad (12)$$

где j_M^* обозначает плотность тока.

При выводе этого уравнения делалось допущение, что величины падения потенциала вдоль капли невелики. Из опыта видно, что ток максимума в условиях, когда это требование выполнено, действительно пропорционален концентрации в степени, близкой к двум.

Для изучения зависимости величины отрицательных максимумов от концентрации восстанавливающегося вещества были использованы опыты только с 0,01 и 0,1 N растворами хлористого калия (капельный электрод); отрицательные максимумы цинка появляются лишь при концентрациях, значительно больших, чем положительные, и 0,01 N растворы постороннего электролита не могли быть использованы.

Зависимость тока максимума от концентрации ионов цинка (капельный электрод) может быть выражена следующими уравнениями:

$$i_M = 0,3 c_0^{1,7} \quad (0,01N \text{ KCl}); \quad (13)$$

$$i_M = 0,65 c_0^1 \quad (0,1N \text{ KCl}). \quad (14)$$

Зависимость тока максимума от концентрации в случае ионов цинка характеризуется меньшими значениями коэффициентов. Скорости движения поверхности ртутного электрода обычно в 20 раз меньше, чем в аналогичных случаях для положительных максимумов. Из практической полярографии тоже известно, что отрицательные максимумы, как правило, меньше положительных. Причины этого явления разобраны в работе А. Н. Фрумкина и В. Г. Левича [19].

Выводы

1. Дано объяснение существования оптимальной электропроводности, при которой ток максимума имеет наибольшее значение.

2. Зависимость величины положительного максимума 1-го рода от электропроводности раствора, при возрастании последней, от оптимального значения выражается уравнением с показателем степени при x от $-0,6$ до $-0,7$, что близко к теоретическому значению $-0,5$.

3. Зависимость величины тока максимума от концентрации восстанавливающегося вещества выражается степенным уравнением с показателем степени при концентрации, равным 1,6—1,8 в случае капельного электрода в условиях обычной полярографии, и показателем 2, соответствующим теоретическому значению, в случае неподвижной капли ртути.

Поступила
16.VII.1958

Академия наук СССР
Институт электрохимии
Москва

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Frumkin und B. Bruns, Acta phys.-chim. URSS, 1, 232, 1934.
2. Б. П. Брунс, А. Н. Фрумкин, З. А. Иофа, А. В. Ванкова и С. Золотаревская, Ж. физ. химии, 13, 786, 1939.
3. З. А. Иофа и А. Н. Фрумкин, Докл. АН СССР, 20, 293, 1938.
4. Т. А. Крюкова, Б. Н. Кабанов, Ж. физ. химии, 13, 1454, 1939; 15, 475, 1941.
5. Т. А. Крюкова, Ж. физ. химии, 21, 365, 1947.
6. H. Antweiler, Z. Elektrochem., 44, 831, 888, 1938.
7. M. Stackelberg, C. Antweiler und Kieselbach, Z. Elektrochem., 44, 663, 1938.
8. W. Hans u. M. Stackelberg, Z. Elektrochem., 54, 65, 1950; 55, 43, 1951.
9. M. Stackelberg, Naturwissenschaften, 37, 68, 1950; Sbornik I mezinar polarogr. Sjezdu, 6, 1, 359, 1951. Praha: Fortsch. chem. Forsch., 132, 42, 229, 1951.
10. H. Strehlow, M. Stackelberg, Z. Elektrochem., 54, 51, 1950.
11. P. Нерасименко, Chem. listy, 19, 172, 1925; Trans. Faraday Soc., 24, 267, 1928.
12. Z. Swaer a. K. Suchy, Coll. czechoslov. chem. commun., 7, 25, 1935.
13. Н. Я. Хлопин, Н. А. Рафалович, Г. П. Аксенова, Ж. аналит. химии, 3, 16, 1948; Ж. общ. химии, 18, 1009, 1948.
14. J. Vavrch, Polarograficke maxime v theorii a praxi, Praha, 1949, Coll. czechoslov. chem. commun., 15, 217, 1950.
15. W. Emelianova, J. Heyrovsky, Trans. Faraday Soc., 24, 257, 1928.
16. R. Podrouzek, Recueil trav. chim., 44, 591, 1925.
17. P. Нерасименко, J. Heyrovsky, K. Tančakovsky, Trans. Faraday Soc., 25, 152, 1929.
18. И. М. Кольцгоф и Дж. Лингейн, Полярография, Госхимиздат, М.— Л., 1948.
19. А. Фрумкин и В. Левич, Ж. физ. химии, 19, 576, 1945; 21, 1335, 1947.
20. R. Simunek, Philos. Mag., 7, 951, 1929.
21. M. Dillinger, Coll. czechoslov. chem. commun., 1, 638, 1929.
22. H. Antweiler, Z. Elektrochem., 44, 888, 1938.
23. K. E. Schwarz, H. G. Schröder, M. Stackelberg, Z. Elektrochem., 48, 6, 1942.
24. М. А. Лошкарев и А. А. Крюкова, Ж. физ. химии, 26, 731, 1952.
25. Т. А. Крюкова, Заводск. лаборатория, 14, 765, 1948; Т. А. Крюкова и Б. Н. Кабанов, Ж. общ. химии, 15, 294, 1945; Т. А. Крюкова и А. Н. Фрумкин, Ж. физ. химии, 23, 819, 1949; Т. И. Попова и Т. А. Крюкова, Ж. физ. химии, 25, 283, 1951.
26. V. Cagliotti, G. Sartori, Bianchi, Gazz. chim. ital., 72, 63, 1942.
27. J. Vavrch, Coll. czechoslov. chem. commun., 15, 217, 1950.
28. Т. А. Крюкова, Ж. физ. химии, 30, 1792, 1956.

POLAROGRAPHIC PEAKS OF THE FIRST ORDER. THE DEPENDENCE OF THE PEAK CURRENT ON THE CONCENTRATION OF THE REDUCIBLE SUBSTANCE AND ON THE ELECTROCONDUCTIVITY OF THE SOLUTION

T. I. Popova and T. A. Kryukova (Moscow)

Summary

The dependence of the peak current on the concentration of the reducible substance has been determined. This has been found to be expressed by an exponential function with the concentration exponent equal to 1.6—1.8 in the case of the dropping electrode under conditions of conventional polarography and to 2, corresponding to the theoretical value, in the case of a motionless drop.

The optimum electroconductivity of the solution (linearly related to the reducible substance concentration) has been found, at which the current of the first order peak has the greatest value. The dependence of the height of the positive first order peak on the electroconductivity of the solution on increase of the latter from its optimum value is expressed by an equation with the electroconductivity exponent ranging from —0.6 to —0.7, which approaches the theoretical value of —0.5.