

ВОЗНИКНОВЕНИЕ И ОСТАНОВКА ДВИЖЕНИЙ ЭЛЕКТРОЛИТА  
У КАПЕЛЬНОГО РТУТНОГО КАТОДА

Т. А. Крюкова и Б. Н. Кабанов

Движения электролита около ртутного капельного катода уже описывались в литературе в связи с изучением природы максимума на полярографической кривой „сила тока — напряжение“.

Работами Фрумкина и других установлено, что различие поверхностного натяжения в разных точках катода вызывает движение поверхности ртутного электрода, которое, в свою очередь, вызывает движение электролита. Это „саморазмешивание“ раствора вызывает резкую деполаризацию электрода, которая выражается резким подъемом полярографической кривой.

Остановка движения поверхности ртути или уменьшение ее скорости вызывает замедление движения электролита и более или менее резкое снижение силы тока.

На замороженном ртутном катоде не возникают движения электролита, и максимума на кривой „сила тока — напряжение“ не наблюдается. В 1% растворе желатины при температурах ниже точки плавления желатины движений жидкости тоже не наблюдается. Таким образом, можно считать установленным, что причиной явления максимума является движение поверхности ртути, приводящее в движение и электролит.

Фрумкин и Брунс<sup>1</sup> впервые описали движения капли ртути, находящейся в стеклянной чашечке. Штакельберг, Антвейлер и Кизельбах<sup>2</sup> описали движения электролита на большом ртутном катоде. Брунс, Фрумкин, Иофа, Ванюкова и Золотаревская<sup>3</sup> изучали движения электролита на катодах разного размера. Антвейлер<sup>4, 5</sup> специально исследовал движения электролита на капельном ртутном катоде. Для наблюдения этих движений он применил интерферометрический метод Топлера, с помощью которого можно видеть участки жидкости, имеющие иной коэффициент преломления, чем основная масса раствора. В частности, в случае движений электролита в пространстве около катода, видимыми будут те струи жидкости, которые отличаются по концентрации от остального раствора. Если же не происходило восстановления, изменяющего концентрацию раствора, то движений раствора этим методом нельзя было обнаружить.

Антвейлер описал два основных вида движений электролита: движение вниз, идущее с большой скоростью и наблюдаемое при потенциалах, соответствующих положительной ветви электрокапиллярной кривой, и движение боковое или в форме колокола — при потенциалах, соответствующих отрицательной ветви электрокапиллярной кривой.

Брунс, Фрумкин, Иофа, Ванюкова и Золотаревская<sup>3</sup> указывают, что движения катода вызываются или местными разностями поверхностного натяжения ртути или изменением этого натяжения во времени. Плотность тока в разных точках катода разная. Это вызывает разницу в поверхностном натяжении и, как следствие этого, — движение ртути. Эффект изменения потенциала, который дает различие в плотностях тока, неодинаков в разных участках поляризационной кривой, а следовательно, и



возможность возникновения движения поверхности или его остановки также будет неодинаковой. В тех участках кривой, которые соответствуют процессу деполяризации, изменение потенциала, а следовательно, и поверхностного натяжения, невелико. Величина  $\frac{dV}{di}$  ( $V$  — потенциал,  $i$  — сила тока) с увеличением  $V$  увеличивается и достигает некоторого максимального значения, которое опять уменьшится, как только начнется новый процесс деполяризации. Механизм „саморазмешивания“ может проявиться наиболее выпукло на тех участках поляризационной кривой, где величина  $\frac{dV}{di}$  наибольшая, т. е. там, где возможна наибольшая местная разница поляризации. В этой области кривой „сила тока — напряжение“ поверхность ртути находится в неустойчивом состоянии. Небольшое замедление приноса восстанавливаемого вещества к катоду уменьшит величину силы тока, уменьшится падение потенциала в растворе, а поэтому при постоянном наложенном напряжении поляризация возрастет. При дальнейшем увеличении напряжения поляризация будет возрастать до тех пор, пока это возрастание не будет остановлено каким-либо другим электролитическим процессом. Начало движения, вызывающего максимум, может быть обусловлено не только неравномерной плотностью тока, но случайно возникшим движением поверхности ртути.

Авторы указывают, что прекращение движения может быть вызвано также и тем, что в области максимума электрокапиллярной кривой поверхностное натяжение ртути не изменяется при небольших изменениях потенциала. При движении поверхности перемещается также и заряд двойного слоя, что способствует затуханию полярографического максимума, особенно в присутствии многовалентных ионов и вдалеке от максимума электрокапиллярной кривой.

Брунс, Фрумкин, Иофа, Ванюкова и Золотаревская не дают объяснения возникновения и исчезновения максимумов на кривой „сила тока — напряжение“ при потенциалах, соответствующих отрицательной ветви электрокапиллярной кривой, т. е. отрицательному заряду поверхности.

Штакельберг, Антвейлер и Кизельбах<sup>2, 5</sup> полагают, что движения электролита к центру катода, или в случае капельного электрода — вниз, возможны при положительной ветви электрокапиллярной кривой, а движения в обратную сторону — при отрицательной. Объясняя движения электролита, они присоединяются к более ранней теории Фрумкина<sup>1</sup> и полагают, что на электроде происходит неравномерная адсорбция катионов в двойном слое или, выражаясь точнее, заряд двойного слоя в разных точках электрода становится неодинаковым. Вследствие этого появляется тангенциальная разность потенциалов, вызывающая движение поверхности ртути. С этой точки зрения они пытаются объяснить и возникновение движения при потенциалах, соответствующих отрицательной ветви электрокапиллярной кривой, а что касается объяснения остановки этих движений, то авторы ее не дают совсем. Остановка движений, направленных вниз, объясняется достижением максимума электрокапиллярной кривой.

Еще до появления в печати работ Антвейлера, Брунса, Иофа и др. нами начато исследование движений электролита на ртутном капельном катоде в связи с изучением природы полярографического максимума и явления изменения высоты волны определяемого катиона в растворах разной концентрации.

В отличие от работ Антвейлера наши исследования велись методом, позволяющим наблюдать движения электролита, не замеченные Антвейлером. Исследования эти расширены также в область более концентрированных растворов, практически важных в полярографическом анализе.



## Экспериментальная часть

В наших опытах для того, чтобы сделать видимыми потоки жидкости, в раствор добавлялся порошок отмытого древесного угля. Движения электролита наблюдались в проходящем или отраженном свете с помощью горизонтального микроскопа (увелич. 27 раз). При этом можно было наблюдать малейшие потоки в жидкости, а также струи раствора, отличающиеся по концентрации. Микрофотосъемка производилась при увеличении в 33 раза.

Опыты производились нами с термометрическими капиллярами, оттянутыми до диаметра 0,075—0,10 мм. Внешний диаметр их был 1,4—2,0 мм.

Капли, вытекающие из таких капилляров, всегда имеют вращение в определенной плоскости (рис. 1). От наклона или поворачивания капилляра изменяется плоскость вращения капли. Скорость этого вращения увеличивается с увеличением скорости вытекания капли из капилляра.

Вращение замечается, когда не приложено никакого напряжения извне или когда сильные движения электролита прекращаются. В последнем случае, несмотря на большое приложенное напряжение и процессы восстановления, идущие на капле, собственное вращение капли не прекращается и не изменяется. Повидимому, такое вращение капли связано с вытеканием ртути из капилляра.

Правда, в некоторых случаях наблюдалась полная остановка всякого движения, в том числе и собственного вращения капли. Но это было в особых случаях, которые мы специально рассмотрим ниже.

Исследуемый раствор помещался в кювету, на дно которой наливалась ртуть, служившая анодом. Поверхность анода равнялась 3,5—6,0 см<sup>2</sup>. Конец капилляра капельного электрода отстоял от поверхности анода на 1—1,5 см.

Измерение потенциала капли производилось компенсационно против каломельного электрода соответствующей концентрации.

Различные типы движений, которые нам удалось наблюдать, можно схематически отнести к трем видам движений: 1) движение вниз, от катода к аноду, 2) движение вверх и 3) промежуточное движение сбоку к капле ртути.

Форма того или другого вида движений может быть различной в зависимости от условий опыта (см. рис. 5). Также могут встречаться на одной капле несколько различных видов движений; тогда наблюдаются сложные завихрения самой разнообразной формы.

Период образования одной капли до ее отрыва обычно равен 2 сек. За это время движение развивается следующим образом: пока капля очень мала, движения не наблюдаются вовсе. По мере ее роста оно возникает, усиливается и достигает наибольшей интенсивности перед отрывом капли. После отрыва капли движение жидкости мгновенно прекращается.

Сравнивая движения на последующих каплях замечаем следующее: движение ртути и поверхности капли начинает с одной стороны увлекать более глубокие слои раствора. Образуются струйки, идущие с одного бока капли. Затем такие струйки появляются с обеих сторон капли, усиливаются, проходят стадии, изображенные на рис. 2а, 2б, 2с, 3а, 3б, и достигают максимальной интенсивности. В некоторых случаях при определенном потенциале движение мгновенно останавливается. На следующей капле движение уже не возникает, остается только обычное вращение капли. Скорости всех этих движений могут быть довольно точно определены с помощью микрофотосъемки при боковом освещении. В раствор вместо угля в этом случае добавлялся порошок мягкого графита, чешуйки которого сильно отражают свет. По длине черты, остающейся светящейся частицей на негативе, можно вычислить скорость



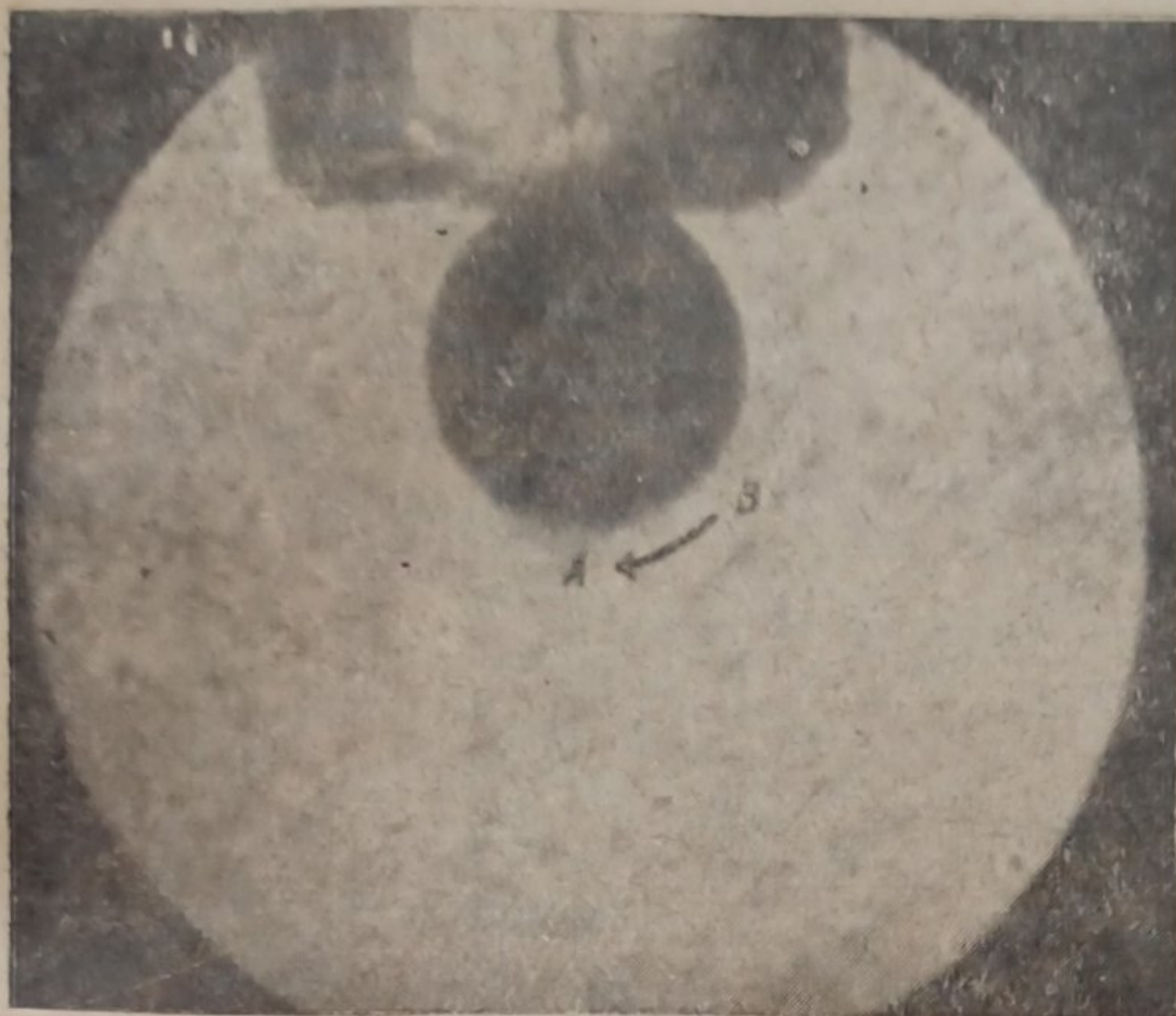


Рис. 1. Собственное вращение капли ртути при вытекании из капилляра

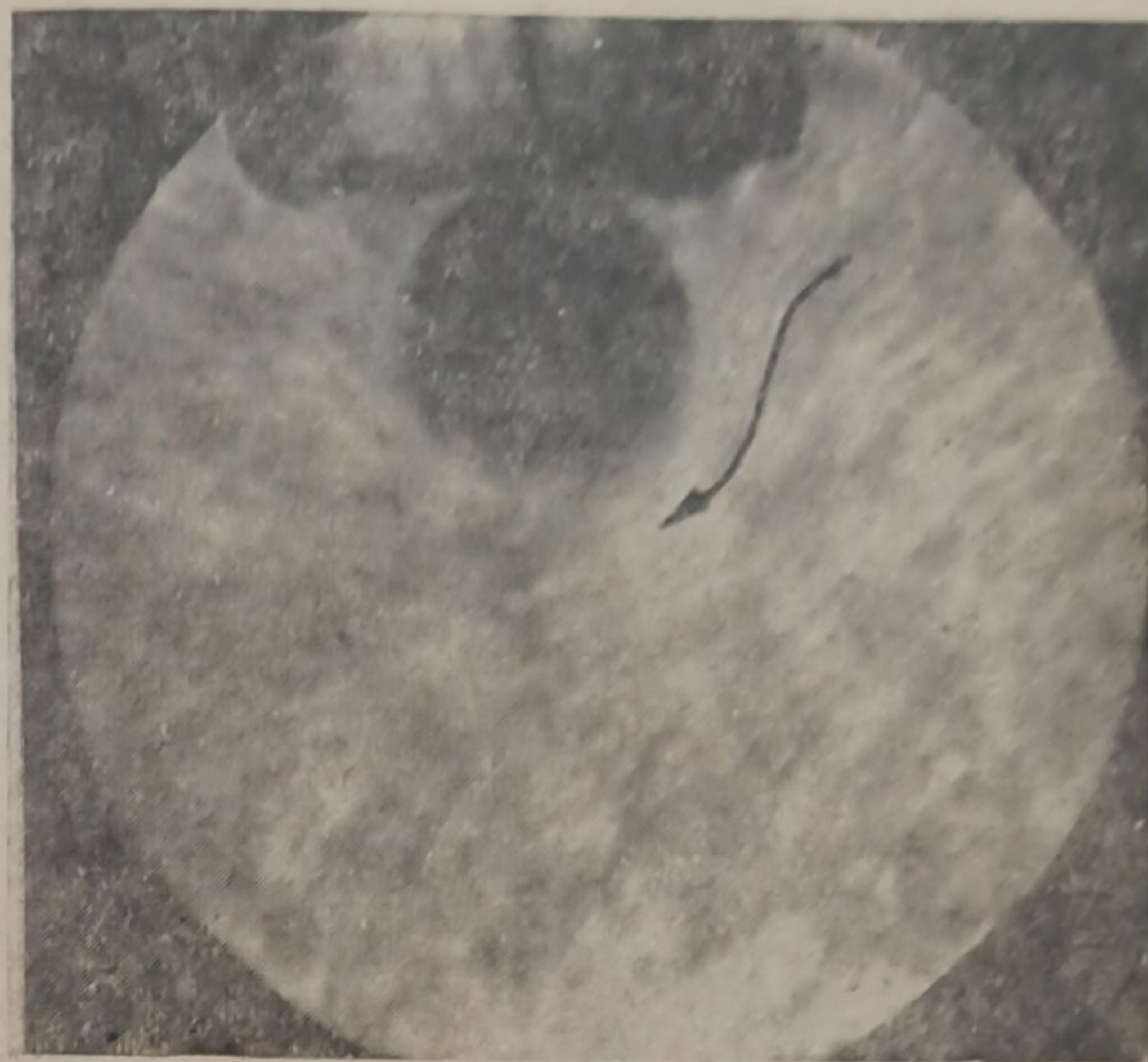


Рис. 2-а. Различные стадии развития движения, направленного вниз при увеличении наложенного напряжения

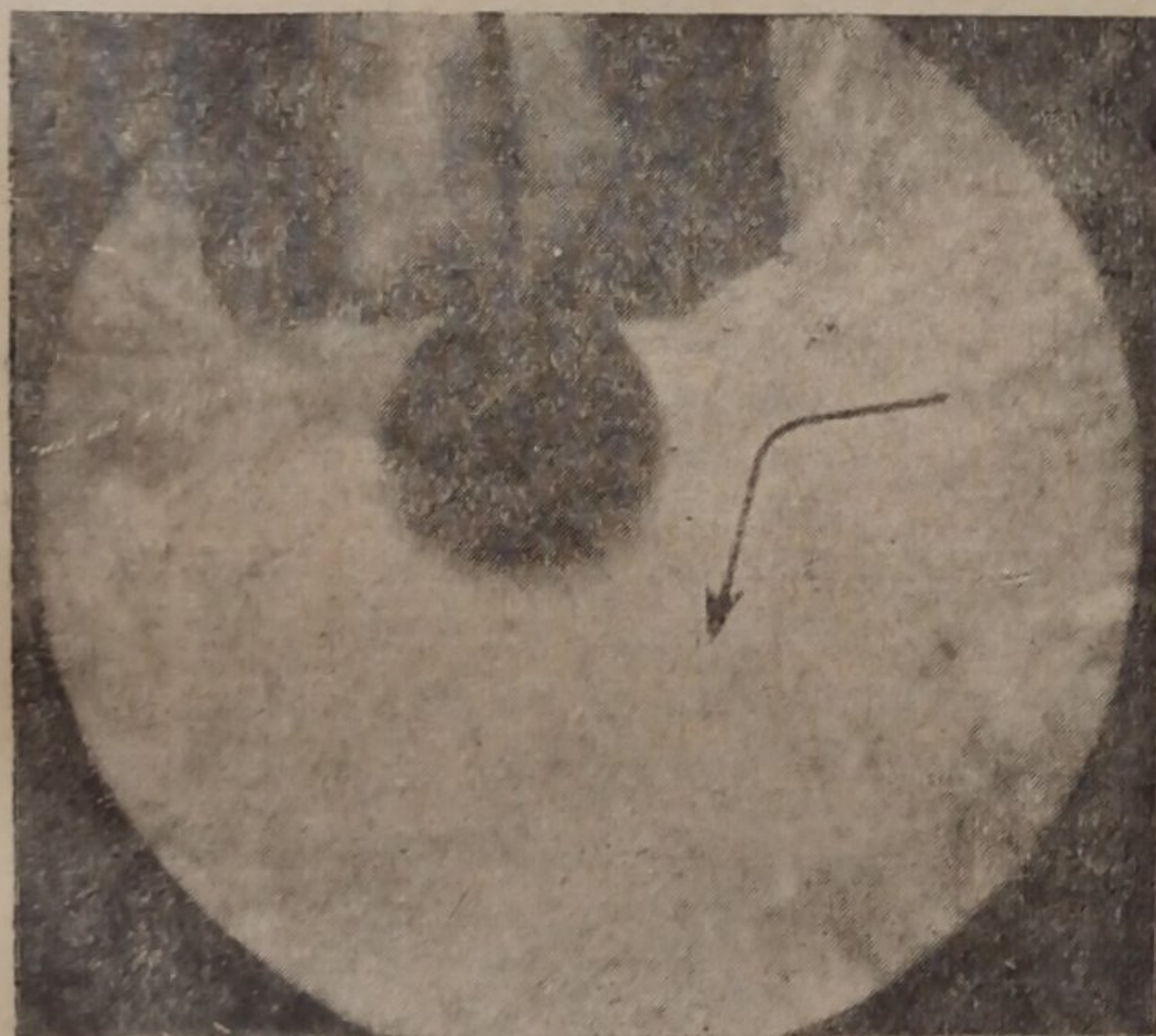


Рис. 2-б

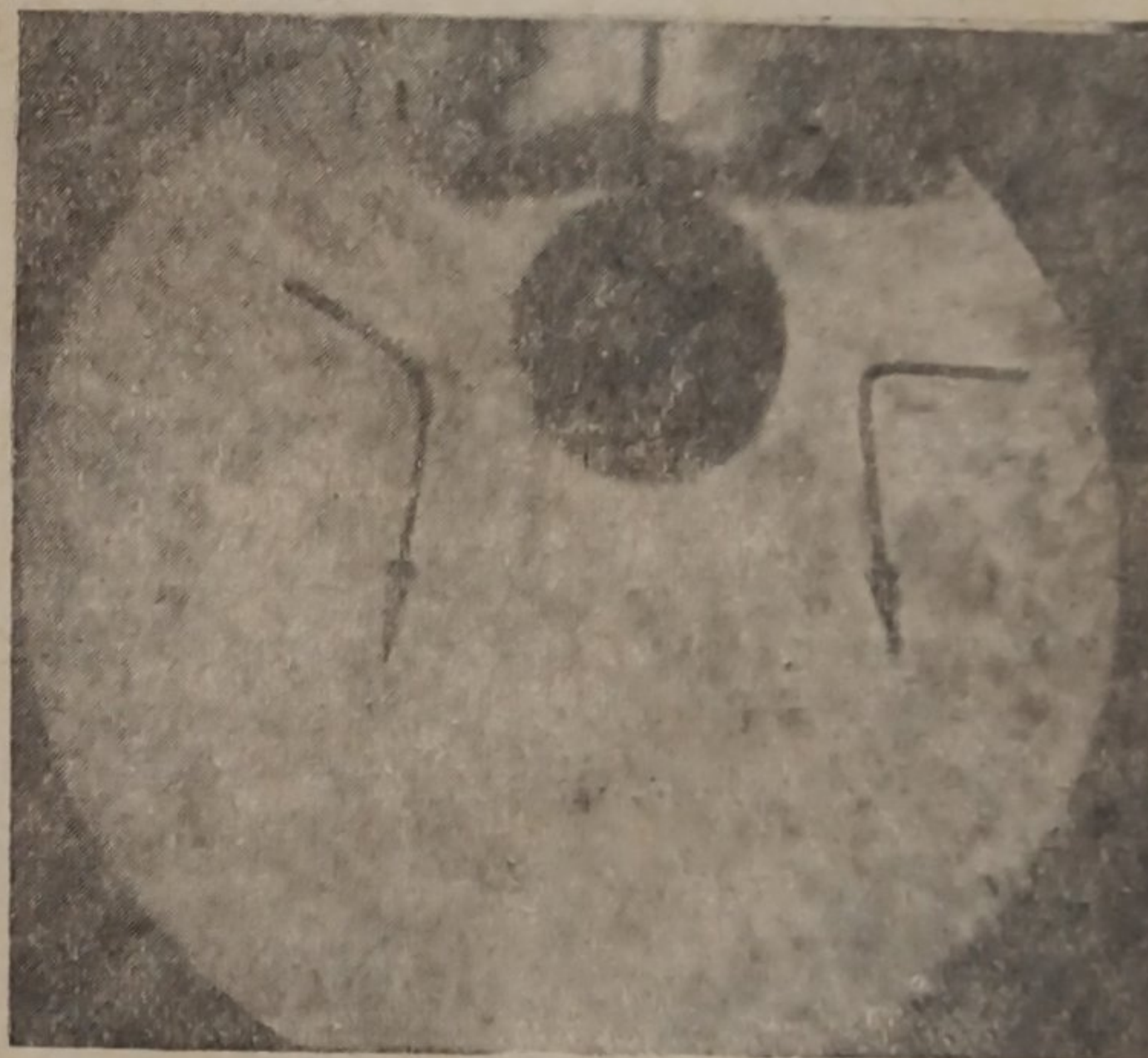


Рис. 2-с

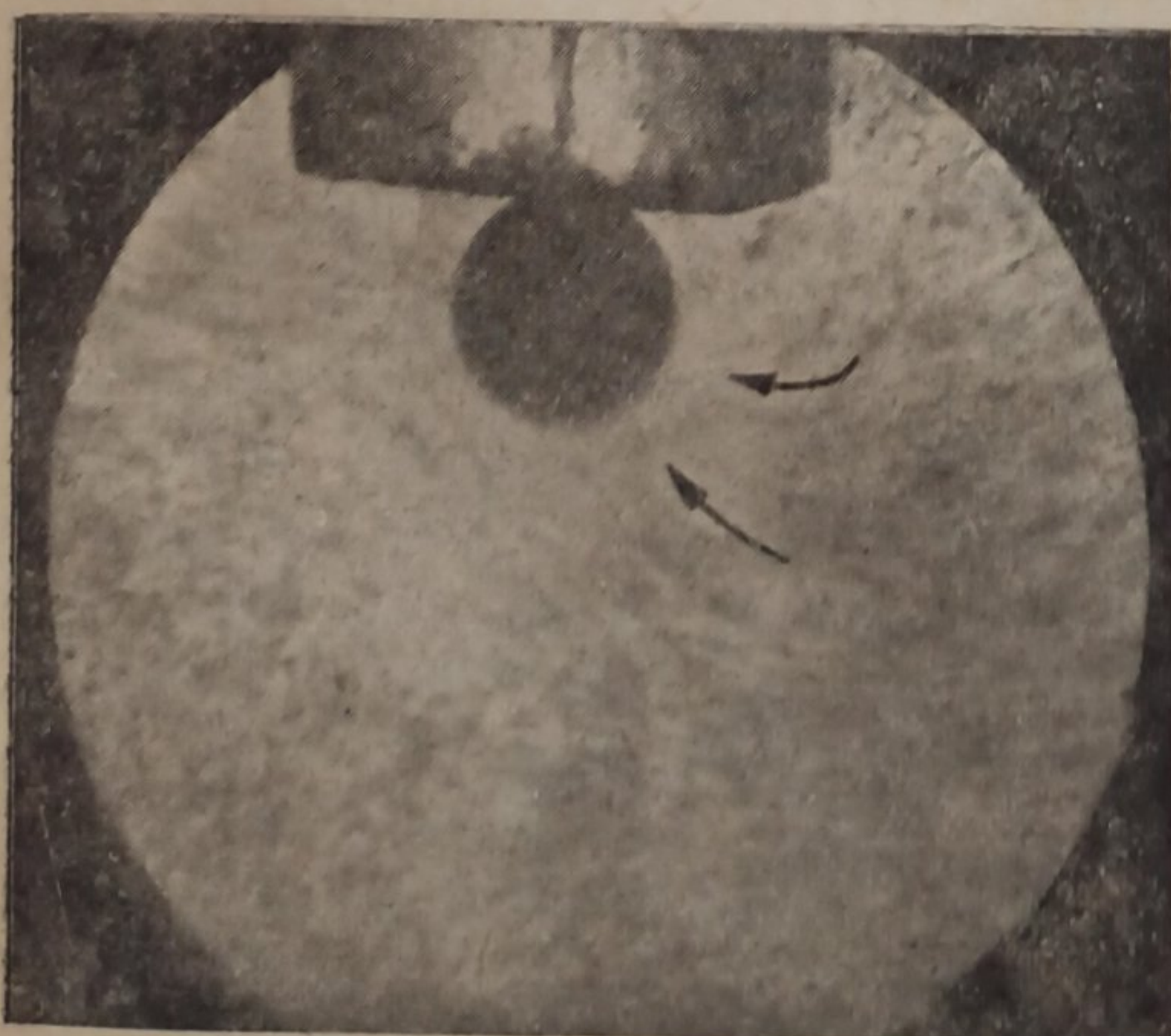


Рис. 3-а. Различные стадии развития движения, направленного вверх при увеличении наложенного напряжения



Рис. 3-б





Рис. 4. Фотография движущегося электролита при боковом освещении для расчета скорости движения (увелич. в 4 раза). Экспозиция 0,5 сек.

движения (рис. 4). Например, для 0,001 *N* раствора KCl при потенциале электрода — 0,25 V скорость движения непосредственно ниже капли равняется 0,25—0,45 мм/сек. С увеличением напряжения скорость сильно увеличивается. При потенциале электрода — 0,50 V скорость достигает 13,0—20,0 мм/сек. Скорость собственного вращения капли — порядка 1 мм/сек.



Рис. 5. Схематическое изображение различных форм движений электролита



В настоящей работе в основном мы пользовались визуальным методом приблизительной оценки скоростей. Для большей наглядности полученный материал расположен в схемы (см. рис. 6, 7, 8, 9 и 10), в которых скорость условно выражена в виде вектора, а отдельные разновидности соответствующих движений обозначены буквами согласно схеме рис. 5.

Характер и интенсивность наблюдаемых движений в сильной степени зависят от концентрации электролита.

### Обсуждение результатов

В разбавленных растворах, вследствие большого омического сопротивления, создается неравномерное распределение плотностей тока на разных точках катода, различно удаленных от анода. Сопротивление от анода до верхней части катода, лежащей на 0,5 мм дальше, чем нижняя часть, в первом приближении больше на  $\frac{\rho \cdot 0,05}{S}$  ома, чем до нижней части ( $S$  — поверхность верхней части катода,  $\rho$  — удельное сопротивление). Если бы ток по поверхности катода распределялся равномерно, то падение потенциала в растворе от анода до верхней части катода было бы, следовательно, для 0,001 мол. KCl примерно на  $\Delta V = \frac{362 \cdot 4 \cdot 10^{-6}}{0,03} = 0,48$  V больше, чем до нижней (при силе диффузионного тока  $4 \cdot 10^{-6}$  A). При совершенно поляризуемом электроде различие в поляризации в верхней и нижней части электрода приблизительно равно  $\Delta V$ . На неполяризуемом электроде в нижней части увеличится плотность тока соответственно меньшему сопротивлению раствора.

В зависимости от условий (будет ли электрод поляризуемым или нет) величина  $\Delta V$  будет большей или меньшей, и это играет существенную роль при установлении движения.

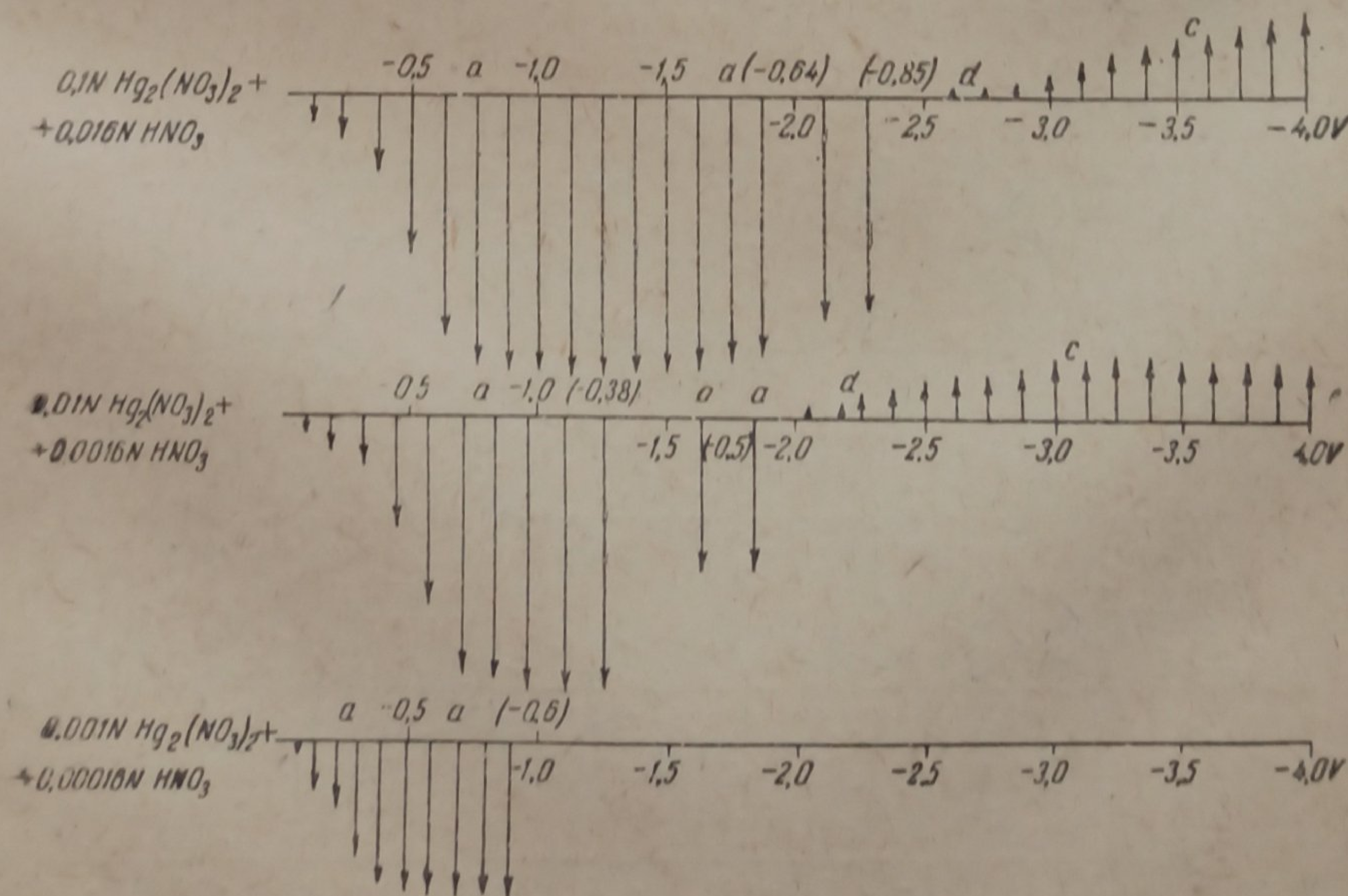


Рис. 6. Схема околочатодных движений растворов закиси ртути (в отсутствие кислорода). На оси абсцисс даны значения наложенного напряжения. Цифры, заключенные в скобки, обозначают потенциал электрода (то же и на рис. 7, 8, 9 и 10)



Движения вниз. В растворах, содержащих катионы, восстанавливающиеся при потенциалах, соответствующих анодной ветви электрокапиллярной кривой и не содержащих значительных количеств другого электролита, величина  $\Delta V$  всегда будет велика.

В качестве примера рассмотрим раствор  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ , подкисленный азотной кислотой (см. схему рис 6). При малых концентрациях  $\Delta V$  велико вследствие большого омического сопротивления раствора, при больших концентрациях — вследствие большой силы тока.

В результате неравномерного распределения силы тока низ капли быстрее поляризуется. Так как в этой области потенциалов поверхностное натяжение увеличивается с ростом потенциала, то поверхностное натяжение внизу капли становится большим, чем вверху, и создается некоторое движение вниз, так как движение происходит от мест с меньшим поверхностным натяжением к таковым с большим.

В результате начавшегося движения, раствор, содержащий ионы ртути, поступает сверху; капля деполяризуется сверху; разница потенциалов, а значит и поверхностного натяжения еще увеличивается, и движение вниз усиливается. Таким образом, оно „автокаталитически“ ускоряется.

На полярографической кривой „сила тока — напряжение“ начало саморазмешивания совпадает с возрастанием силы тока. Этот факт на первый взгляд противоречит теории Фрумкина, который считает, что явление максимума характерно для области неустойчивого потенциала, т. е. области тока насыщения или диффузионного. Однако это противоречие только кажущееся. На самом деле движения возникают на тех участках капли, потенциал которых достиг уже величины, при которой имеет место диффузионный ток. Образуется как бы местный ток насыщения, с которым и связано возникновение движения. В то же время средний потенциал капли, измеряемый на опыте, еще значительно ниже потенциала диффузионного тока.

Такие же движения, как и в случае восстановления ртути, наблюдаются в разбавленных растворах ионов меди и других легко восстанавливаемых веществ (см. схему рис. 7).

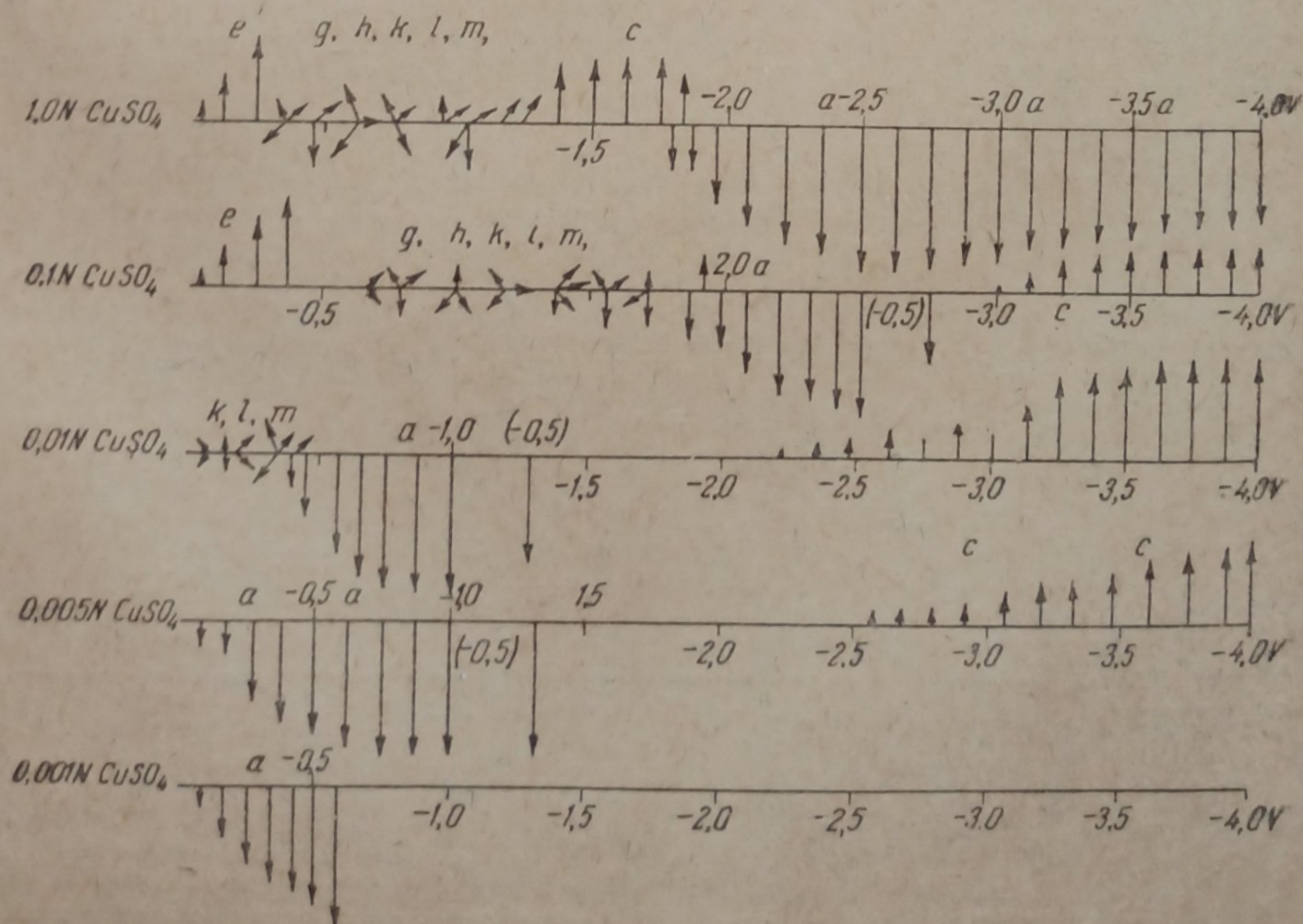


Рис. 7. Схема "околокатодных" движений растворов  $\text{CuSO}_4$  (в отсутствии кислорода)



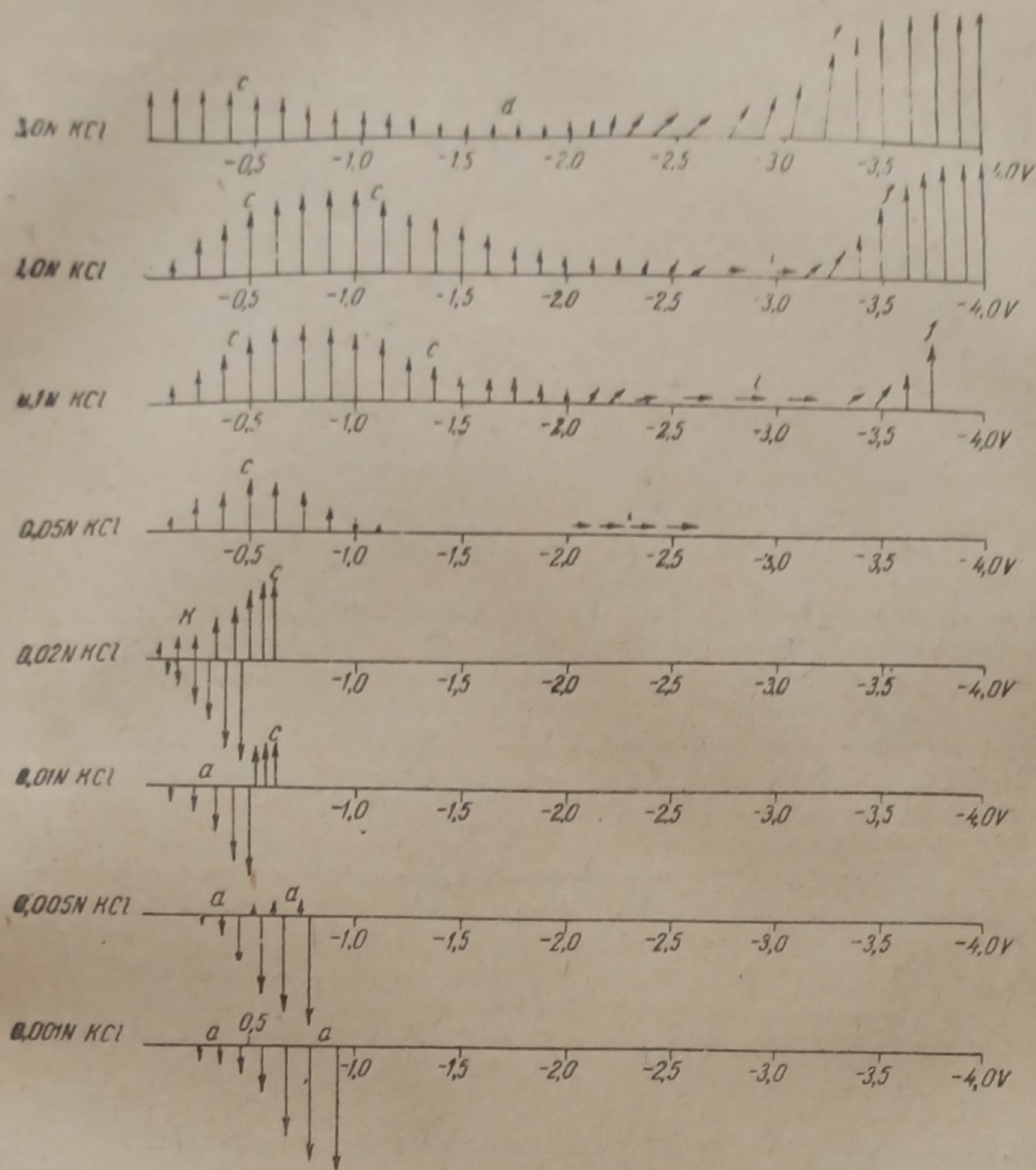


Рис. 8. Схема околоскатодных движений растворов KCl (в присутствии растворенного кислорода)

В более концентрированных растворах обычное течение процесса нарушается как вследствие образования на поверхности твердой фазы (иногда наблюдается выделение кристаллов, например, меди), так и вследствие концентрационной поляризации. В данном случае концентрационная поляризация вызывает местное увеличенное омическое сопротивление раствора. Все это ведет к тому, что движения становятся беспорядочными и делаются равномерными вниз лишь тогда, когда раствор уже значительно обеднился ионами.

В тех случаях, когда деполяризатор ( $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{O}_2$  и т. п.) в небольшой концентрации присутствует совместно с каким-либо другим электролитом, не восстанавливающимся при потенциалах, соответствующих анодной ветви электрокапиллярной кривой (так называемым сопутствующим электролитом или фоном), может установиться движение вниз или вверх в зависимости от концентрации электролита.

При малых концентрациях фона наблюдается движение вниз, так же как и в отсутствии его. Начало саморазмешивания и в этом случае тоже совпадает с возрастанием силы тока на кривой „сила тока — напряже-



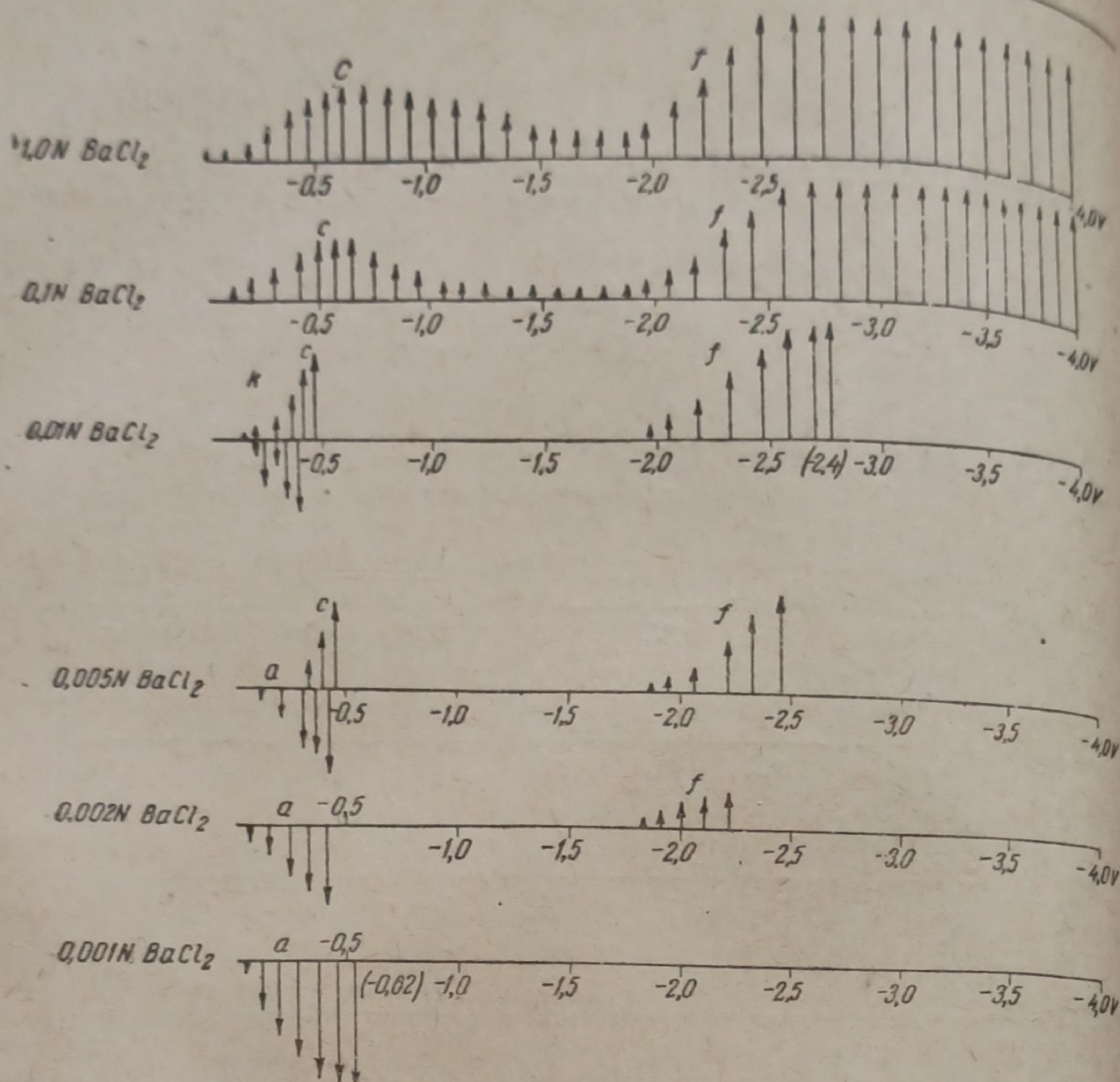


Рис. 9. Схема околочатодных движений растворов  $\text{BaCl}_2$  (в присутствии растворенного кислорода)

ние". Как и в уже рассмотренных случаях, движение вниз наступает тогда, когда  $\Delta V$  велико.

Как только один из факторов становится незначительным, например сопротивление раствора при увеличивающейся концентрации фона с 0,01 до 0,02 N, движение вниз начинает чередоваться на одной капле с движением вверх. Во время роста капли, пока она мала, падение потенциала в растворе мало (вследствие малого расстояния между верхом и низом капли). По мере увеличения капли оно начинает играть некоторую роль и перед отрывом капли наблюдается движение вниз. Особенно характерно в этом отношении поведение растворов кислорода (см. рис. 8, 9).

Остановка движений. Остановка движений, как это видно из табл. 1, происходит когда потенциал электрода достигает величин 0,5—0,6 V против нормального каломельного электрода.

Следует отметить, что в некоторых случаях (особенно в концентрированных растворах восстанавливающегося вещества) величина наложенного напряжения достигает значительной величины, например, в растворах  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  — 0,9, —1,7 и —2,2 V для 0,001 N, 0,01 N и 0,1 N растворов соответственно, в то время как потенциал электрода только близок к —0,5, —0,6 V (см. схемы рис. 6 и 7). В 1 N  $\text{CuSO}_4$  потенциал электрода только приближается к —0,6 V, хотя наложенное напряжение уже равно —3,9 V. Итак остановка движений во многих случаях происходит в области максимума электрокапиллярной кривой, и наши результаты в этой части подтверждают теорию Фрумкина и наблюдения Антвейлера.



Таблица 1

Потенциалы катода, при которых происходят остановки движений электролита (в растворах, не освобожденных от кислорода)

| Движения . . .                                            | только вниз |         | вверх и вниз |                 |
|-----------------------------------------------------------|-------------|---------|--------------|-----------------|
| Концентрация                                              | 0,001 N     | 0,005 N | 0,01 N       | 0,02 N          |
| Электролит                                                |             |         |              |                 |
| KCl . . . . .                                             | —0,69       | —0,60   | —0,56        | —0,61           |
| NaCl . . . . .                                            | —           | —       | —0,52        | —               |
| BaCl <sub>2</sub> . . . . .                               | —           | —0,52   | —0,57        | —               |
| CaCl <sub>2</sub> . . . . .                               | —           | —       | —0,54        | —               |
| SrCl <sub>2</sub> . . . . .                               | —0,59       | —0,52   | —0,51        | 0,03 N<br>—0,56 |
| AlCl <sub>3</sub> . . . . .                               | —           | —       | —0,56        | —               |
| LaCl <sub>3</sub> . . . . .                               | —0,67       | —       | —0,56        | —               |
| K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .                  | —0,50       | —       | —0,51        | —               |
| HCl . . . . .                                             | —           | —0,53   | —0,55        | —               |
| NaOH . . . . .                                            | —           | —0,55   | —0,58        | —               |
| Ba(OH) <sub>2</sub> . . . . .                             | —           | —0,55   | —0,58        | —               |
| CuSO <sub>4</sub> . . . . .                               | —0,53       | —       | —0,5         | —               |
| Hg <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . . . . . | —0,6        | —       | —0,5         | —               |

В области вблизи максимума электрокапиллярной кривой изменения потенциала связаны с незначительными изменениями поверхностного натяжения. Разницы поверхностного натяжения в разных точках электрода не образуется, и движение прекращается.

Движения вверх. В тех случаях, когда при потенциалах анодной ветви электрокапиллярной кривой отсутствуют условия значительного падения потенциала в растворе, т. е. когда расстояние различных точек от анода не играет роли, наблюдается движение вверх. Этот тип движений не наблюдался предыдущими исследователями.

Он наблюдается в растворах электролитов, не восстанавливающихся при потенциалах, соответствующих анодной ветви электрокапиллярной кривой, в отсутствии деполяризатора — при всех концентрациях (например, раствор KCl, освобожденный от кислорода, схема рис. 10) и в присутствии кислорода — при концентрации выше 0,03 N. Падение потенциала в растворе незначительно, в первом случае потому, что сила тока мала, во втором — потому, что сопротивление раствора мало.

Сначала наблюдается собственное вращение капли; при наложенном напряжении, близком к нулю, начинается выделение ионов ртути, присутствующих в растворе вследствие образования их на аноде. Хотя это выделение и создает диффузионный ток, но самоускорения могущего возникнуть движения не получается. Большая величина заряда двойного слоя, согласно теории Фрумкина, гасит движение. По мере увеличения потенциала величина заряда двойного слоя уменьшается.

При возрастании наложенного напряжения создаются условия деполяризации, главным образом, в нижней части капли. Движение из бокового (рис. 3a) переходит в направленное вверх (рис. 3b). Верхняя часть поверхности капли остается почти неподвижной и двигается только в соответствии с собственным движением капли.

Движения вверх в анодной части электрокапиллярной кривой труднее поддаются теоретической трактовке, чем описанные выше движения вниз.

Так же, как и при движениях, направленных вниз, в разбавленных растворах наблюдается остановка в области максимума электрокапиллярной кривой (см. табл. 2).

На полярографической кривой наблюдается снижение силы тока. На кривой „сила тока — напряжение“ обычно наблюдается закругленный максимум. В более концентрированных растворах остановки движений нет, а только уменьшение интенсивности. Тогда на протяжении всей полярографической кривой имеем не диффузионный ток, а ток максимума.



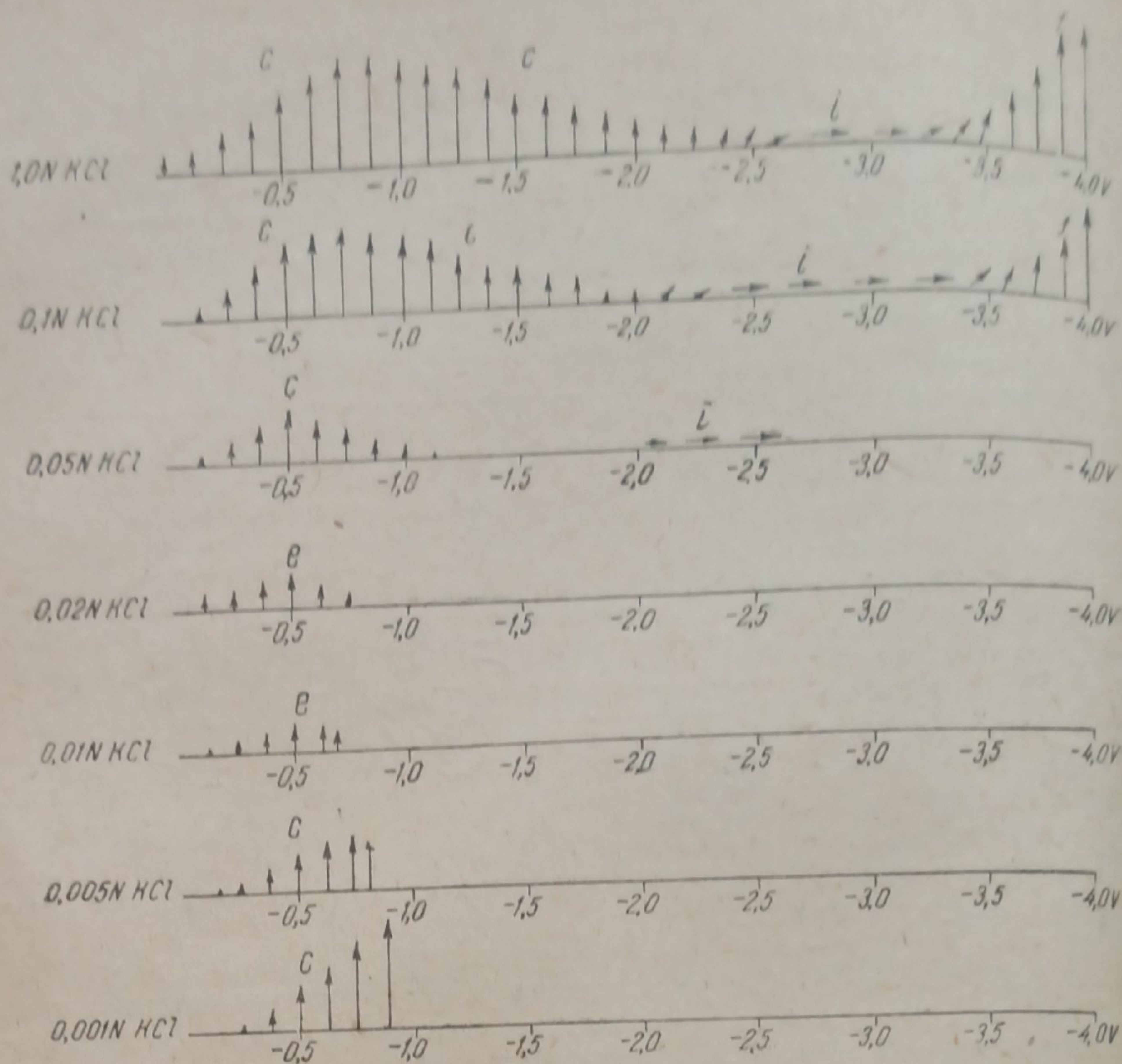


Рис. 10. Схема околоскатных движений растворов KCl (в отсутствие растворенного кислорода)

Движения электролита при потенциалах, соответствующих катодной ветви электрокапиллярной кривой. При дальнейшем увеличении налагаемого напряжения, когда потенциал электрода достигает потенциалов соответствующих катодной ветви электрокапиллярной кривой и если величина  $\Delta V$  значительна, опять устанавливается движение вверх.

Таблица 2

Остановка движений электролита вверх

| Концентрация              | 0,001 N | 0,005 N | 0,01 N |
|---------------------------|---------|---------|--------|
| Электролит                |         |         |        |
| KCl . . . .               | -0,64   | -0,62   | -0,56  |
| NaCl . . . .              | -0,55   | -0,56   | -0,52  |
| BaCl <sub>2</sub> . . . . | -0,60   | -0,54   | -0,56  |

В этой области потенциалов поверхностное натяжение уменьшается с увеличением потенциала. Вверху капли поверхностное натяжение больше, чем внизу, и поэтому устанавливается движение направленное вверх (см. рис. 6 и 7). В растворах щелочных и щелочноземельных металлов вследствие выделения этих металлов сила тока делается очень большой и поэтому  $\Delta V$  делается большой, и тогда возникают сильные движения вверх, типа  $f$  по схеме рис. 5.

На полярографической кривой начало этого движения тоже совпадает с подъемом кривой.

Остановка движений при сильной катодной поляризации. При средних концентрациях целого ряда электролитов при



потенциалах электрода примерно — 2,2; — 2,1 V, (в зависимости от концентрации соли) наблюдается резкая остановка этих движений<sup>1)</sup>.

На полярографической кривой при соответствующем наложенном напряжении имеется максимум и падение силы тока, вслед за которым немедленно начинается новый подъем кривой вследствие выделения водорода.

Остановку этих движений можно объяснить следующим образом. В области максимума силы тока, как было сказано выше, движение поддерживается усиленной поляризацией нижней части электрода.

При дальнейшем повышении наложенного напряжения на нижней части электрода достигается потенциал выделения водорода, и нижняя часть электрода делается неполяризуемой<sup>2)</sup>, в то время как верхняя часть электрода, не достигшая еще потенциала выделения водорода, продолжает еще поляризоваться. Разность потенциалов в разных частях капли уменьшается, движение поверхности ртути и приток деполяризатора ослабевают и, таким образом, перемешивание автокаталитически останавливается.

В концентрированных растворах остановки не наблюдается, так как потенциал электрода не достигает величины порядка — 2,2—2,1 V, и выделение водорода не наступает.

Остановка движений вследствие образования геля. В некоторых случаях наблюдается полное прекращение движения, не только движения электролита, но и вращения капли ртути, вытекающей из капилляра. Эти остановки наблюдаются при различных потенциалах и не связаны с достижением максимума поверхностного натяжения (табл. 4) или началом следующего процесса деполяризации.

Такое явление наблюдается в растворах Fe<sup>+++</sup>, Pb<sup>++</sup>, Cd<sup>++</sup>, Cr<sup>+++</sup>, Ni<sup>++</sup>, Co<sup>++</sup>, Mn<sup>++</sup>, Al<sup>+++</sup>, La<sup>+++</sup>, Ce<sup>+++</sup> и др. и не наблюдается в растворах солей щелочных или щелочноземельных металлов.

Полная остановка движений наблюдается при потенциалах, соответствующих подъему полярографической кривой, вследствие восстановления кислорода и иона водорода<sup>3)</sup>. В том и другом случае около катода накапливается избыток ионов OH, происходит подщелачивание раствора, что создает возможность образования гидроокисей металлов. И действительно, при визуальном наблюдении при боковом освещении иногда видно около капли облачко мути. В это время резко останавливается всякое движение, в том числе и собственное вращение капли, и капля достигает большей величины (табл. 5).

В сильно подщелоченном растворе Al или Pb остановка движения или вращения капли не наблюдается.

Таблица 3

Остановка движений электролита при сильной катодной поляризации

| Электролит              | Концентрация (N) | Потенциал, соответствующий остановке движений (V) |
|-------------------------|------------------|---------------------------------------------------|
| BaCl <sub>2</sub> . . . | 0,004            | — 2,2                                             |
|                         | 0,005            | — 2,2                                             |
|                         | 0,1              | — 2,1                                             |
| SrCl <sub>2</sub> . . . | 0,005            | — 2,2                                             |
|                         | 0,01             | — 2,2                                             |
|                         | 0,03             | — 2,1                                             |
| KCl . . .               | 0,05             | — 2,1                                             |

1) Приведенные значения (табл. 3) исправлены на падение потенциала между поверхностью электрода и концом сифона вспомогательного электрода по формуле:

$$\Delta V = \frac{3\varrho}{4\pi} \left( \frac{1}{r} - \frac{1}{x} \right) \cdot I,$$

где  $r$  — радиус капли,  $x$  — расстояние до конца капилляра,  $\varrho$  — удельное сопротивление,  $I$  — сила тока.

2) Вследствие логарифмической зависимости перенапряжения от плотности тока.

3) В присутствии Co при — 1,32 V начинается заметное выделение водорода, то же относится и к никелю.



Таблица 4

Остановка движений вследствие образования геля

| Электролит                                  | Концентрация | Потенциал остановки движения (V)       |                                                |
|---------------------------------------------|--------------|----------------------------------------|------------------------------------------------|
|                                             |              | у данных (гелеобразующих) электролитов | у аналогичных электролитов, не образующих геля |
| Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . . . . . | 1,0 N        | —0,23                                  | —0,6 CuSO <sub>4</sub>                         |
|                                             | 0,1 N        | —0,28                                  | —0,6 CuSO <sub>4</sub>                         |
|                                             | 0,01 N       | —0,23                                  | —0,6 CuSO <sub>4</sub>                         |
| CoCl <sub>2</sub> . . . . .                 | 1,0 мол.     | —1,32                                  | ~ —2,1 BaCl <sub>2</sub>                       |
|                                             | 0,01 мол.    | —0,24                                  | —0,6—2,5 BaCl <sub>2</sub>                     |

Все эти аномальные остановки движений хорошо объясняются, если предположить образование структурного геля гидроксида у поверхности электрода. Гель, вызывая значительное трение, препятствует движению жидкости. Увеличение веса капли так же хорошо объясняется образованием мешочка из геля, поддерживающего каплю. Сильное подкисление или подщелачивание препятствует образованию геля.

Таблица 5

Вес капль ртути

| Электролит                  | Концентрация (N) | Вес капли в мг | Наложенное напряжение (V) |
|-----------------------------|------------------|----------------|---------------------------|
| KCl . . . . .               | 0,001            | 7,2            | } —1,14                   |
| PbCl <sub>2</sub> . . . . . | 0,001            | 9,8            |                           |
| KCl . . . . .               | 1,0              | 2,9            | } —3,57                   |
| CoCl <sub>2</sub> . . . . . | 1,0              | 18,0           |                           |

При устранении причины, вызывающей образование геля, не должно наступать остановки движений. Например, гель свинца образуется при потенциале восстановления кислорода, и естественно ожидать, что если восстановления кислорода, вызывающего подщелачивание раствора, не будет, то не будет и образования геля. Действительно, в растворе свинца, освобожденных от кислорода, наблюдается довольно сильное равномерное движение вниз, останавливающееся при потенциале максимума электрокапиллярной кривой, т. е. при —0,6 V, а не при —0,23 V, остановки вращения капли, характерной для геля, здесь не наблюдается.

Интенсивность движений электролита наряду с концентрацией деполаризатора определяет высоту полярографической волны. Высота волны имеет большое значение в количественном полярографическом анализе. В следующей нашей работе мы постараемся показать количественное соотношение между интенсивностью движений электролита и высотой волны.

## Выводы

1. Дана методика для наблюдения движений электролита у капельного электрода.
2. Описаны различные виды движений электролита.
3. Показано, что движения вниз, при потенциалах, соответствующих анодной ветви, и движения вверх при потенциалах, соответствующих катодной ветви электрокапиллярной кривой, возможны вследствие неравномерной поляризации капли при условии, когда в растворе может создаваться значительное падение потенциала.



4. Остановка движений, направленных вниз, происходит при достижении потенциала электрода, соответствующего максимуму электрокапиллярной кривой.

5. Остановка движений, направленных вверх (при потенциалах катодной ветви электрокапиллярной кривой), имеет место при потенциале  $-2,1; -2,2$  V и объясняется начинающимся выделением водорода.

6. В отсутствии значительного падения потенциала в растворе наблюдаются сравнительно слабые движения вверх при потенциалах, соответствующих анодной ветви электрокапиллярной кривой.

7. В ряде случаев (в растворе  $\text{Fe}^{++}$ ,  $\text{Pb}^{++}$ ,  $\text{Cd}^{++}$ ,  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Ni}^{++}$ ,  $\text{Co}^{++}$ ,  $\text{Mn}^{++}$ ,  $\text{Al}^{+++}$ ,  $\text{La}^{+++}$ ,  $\text{Ce}^{+++}$  и т. п.) причиной остановки движений электролита является образование геля гидроокиси металла. Остановка происходит либо при потенциале ионизации (деполяризации) кислорода, либо при потенциале выделения водорода.

8. В случаях, когда движение не прекращается, наблюдается так называемый ток максимума.

Москва

Институт по удобрениям и инсектофунгицидам  
Лаборатория контроля производства

Поступило в редакцию  
3 мая 1939 г.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. A. Frumkin u. B. Bruns, Acta Physicochimica URSS, 1, 2, 232, 1934.
2. M. Stackelberg, H. Antweiler u. Kieselbach-Bonn, Z. Elektrochem., 44, 9, 663, 1938.
3. B. Bruns, A. Frumkin, S. Iofa, L. Vanjukova u. S. Solotarewskaia, Acta Physicochimica URSS, 9, 2, 1938.
4. H. Antweiler, Z. Elektrochem., 44, 11, 831, 1938.
5. H. Antweiler, Z. Elektrochem., 44, 12, 888, 1938.
6. H. Antweiler, Z. Elektrochem., 44, 10, 719, 1938.