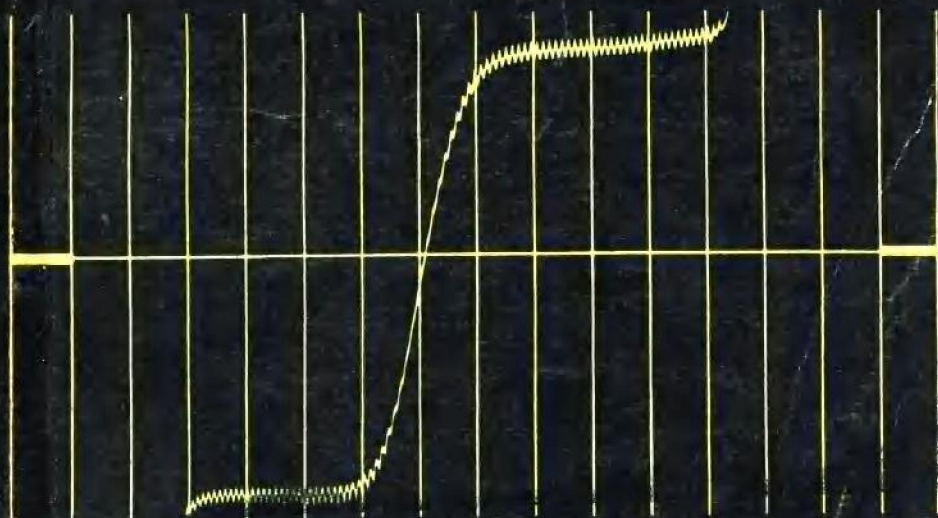


极谱学基础

J. 海洛夫斯基 等著



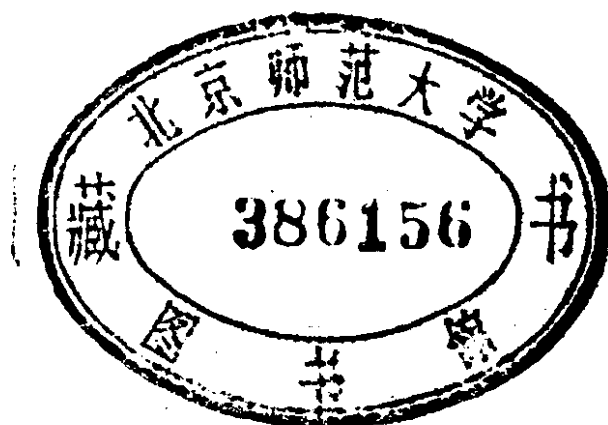
科学出版社

极 谱 学 基 础

J. 海洛夫斯基 等著

汪 尔 康 译

2011/84/19



科 学 出 版 社

1966

J. Heyrovský, J. Kuřta
ZÁKLADY POLAROGRAFIE
Nakladatelství Československé Akademie Věd
Praha, 1962

內 容 簡 介

本书概括了近四十年来极谱学发展的理论基础。书中系统地介绍了各类极谱电流和极谱波,如电容电流、扩散电流、动力电流、催化电流、极大电流和可逆波、不可逆波、吸附现象等;同时还介绍了非水溶剂极谱、交流换向极谱和示波极谱等。书末并附有半波电位表。

此书可使读者对极谱学的理论基础和发展有深入的了解。

极 谱 学 基 础

[捷] J. 海洛夫斯基 等著

汪 尔 康 译

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

北京市书刊出版业营业许可証出字第 061 号

商务印书馆上海厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

1966 年 6 月 第 一 版

开本: 850×1168 1/32

1966 年 6 月 第一次印刷

印张: 15 3/4

印数: 0001—4,000

字数: 417,000

统一书号: 13031·2259

本社书号: 3426·13—4

定价: [科六] 2.30 元

序 言

本书概括了四十年来极谱学发展的理论成果。布拉格查理大学化学系三年級一学期的极谱学讲课内容为本书的基本大纲。因为已出版了不少关于无机物和有机物的极谱性能以及极谱实际应用的专题论著(見第 476 頁极谱学教科书目录), 所以本书不再介绍有关这些方面的内容。

在编写方法方面, 我們保留了在理論上易于解釋和綜合的以及从實驗中獲得的現象的共同的過程。本书不引用复杂的計算, 而是着重闡明各种現象的表达方式及其物理化学本质。为了便于詳細地研究, 讀者可参考每一章末所引的原始文献。本书附有插图 230 幅, 这些多半是原始照相記錄的极谱图和示波图。插图取自国外作者的著作时, 图下都注明了出处; 但插图引自本国作者的著作时, 則未注釋。

論述 Kalousek 式交流換向器的第二十章, 是由 J. Weber 热心編写的。

书末附有最常用的极谱物质的半波电位表。所列无机物半波电位值, 只是为极谱学中最常用的电解质, 这約为 A. A. Vlček(見参考文献) 所引用的 1/6。有机物半波电位表取自 J. Heyrovský 和 P. Zuman 所著德文版专著(見参考文献)。

本书所引資料包括了至 1959 年底以前出版的文献和某些我們已知的在 1960 年 6 月前完成的論文原稿。在审核和編校过程中, 我們又簡洁扼要地援引了某些 1960 年以及 1961 年发表的文章。(下略)

1961 年 6 月 23 日于布拉格

J. Heyrovský

J. Kuřa

目 录

序言.....	viii
I. 极谱学原理	1
1. 极谱学的起源.....	1
2. 简单的测量装置.....	8
3. 滴汞电极的极化作用和去极化过程.....	11
4. 没有浓度极化作用的电流-电位曲线。极谱曲线的指数形状	14
5. 极谱仪.....	17
参考文献	18
II. 毛细管汞电极	20
1. 滴汞电极.....	20
2. 泉汞电极.....	27
参考文献	31
III. 电容电流.....	33
参考文献	40
IV. 电解质电阻对极谱曲线的影响.....	41
参考文献	43
V. 迁移电流	44
A. 惰性电解质浓度的影响.....	44
1. 阳离子还原.....	45
2. 阴离子还原.....	47
3. 阳离子氧化.....	48
4. 阴离子的阳极去极化作用.....	48
B. 迁移电流的引伸作用	49
参考文献	52
VI. 扩散电流.....	53
绪言	53
1. 向静止电极扩散.....	53
2. 向增长着的滴汞电极线性扩散——Ilkovič 方程式.....	55
3. 由 Ilkovič 方程式得出的结果.....	61

4. 温度对扩散电流的影响	66
5. Ilkovič 方程式球形扩散的校正	68
6. 简单 Ilkovič 方程式与球形扩散校正方程式实验结果的比较	70
7. 滴汞齐电极	82
8. 扩散系数	83
9. 粘度和形成络合物对扩散电流的影响	87
10. 在汞电极上的扩散电流	88
参考文献	90
VII. 可逆极谱波的方程式	93
1. 阴极波的方程式	94
2. 阳极波的方程式	97
3. 阳-阴极波的方程式	98
4. 可逆极谱曲线的分析	101
5. 极谱曲线的导数	103
6. 半波电位的意义	106
7. 离子强度对半波电位的影响	108
8. 考虑球形扩散的极谱曲线方程式	109
9. 在可逆极谱波不同电位处的 $i-t$ 曲线	110
参考文献	114
VIII. 可逆扩散过程. 络合离子	116
1. 络合物可逆还原为金属	116
2. 能还原形成汞齐的络合物逐级形成	121
3. 平均扩散系数的测定	125
4. 络合物由高价还原为低价	127
5. 络合物的逐级还原	129
参考文献	130
IX. 有机物的可逆还原	132
参考文献	136
X. 汞离子淀积. 与汞形成盐和络合物	137
1. 亚汞离子和汞离子的淀积	137
2. 汞络合物的还原	138
3. 汞的阳极溶解	141
4. 不溶性汞盐的形成	142
5. 汞络合物的形成	146
参考文献	149
XI. 半醌和二聚体形成时的极谱曲线	151
1. 半醌形成时的极谱曲线	152

2. 半醌完全二聚化时的极谱曲线	155
参考文献	157
XII. 在非缓冲介质中和络合剂不足的介质中的扩散电流	158
1. 在非缓冲和缓冲不足的介质中的扩散电流	158
2. 在络合剂不足时络合物的扩散电流	163
3. 去极化作用产物与其他去极剂的反应	165
参考文献	167
XIII. 混合电流, 同时产生氧化和还原过程	168
参考文献	172
XIV. 不可逆电极过程	173
1. 慢电极反应的近似法求解	176
2. 准确法求解	177
3. 不可逆过程的 $i-t$ 曲线	181
4. 络合物的不可逆还原	182
5. 不可逆电极过程活化能测定	184
6. 双电层和电极反应速率	186
7. 氢离子的淀积——氢的过电压	191
8. 阴离子的还原和其极谱曲线的不连续性	196
参考文献	211
XV. 在滴汞电极上的吸附现象	217
A. 受电活性物吸附(作用)影响的极谱电流	217
B. 受非电活性物吸附(作用)影响的极谱电流	224
1. 表面活性物对电极过程的阻滞和加速	224
2. 表面活性物的种类	226
3. 表面活性物对电极过程效应的定性解释	227
4. 表面活性物对电极过程影响的定量理论	229
参考文献	254
XVI. 动力电流	257
A. 前行于电极过程的反应	259
1. 脱水(作用)速率控制的电流	260
2. 酸的阴离子与氢离子的再化合速率控制的电流和络合物离解速率控制的电流	272
3. 单糖的极限电流	284
4. 非活性二聚体分解为电活性单体所给出的电流	287
5. 由动力电流半波电位测定络合物常数	289
B. 平行于电极过程的反应——催化电极反应	294

1. 一級催化反应	295
2. 二級催化反应	302
3. 去极剂的部分再生	304
C. 后行于电极过程的反应	306
1. 单分子反应	306
2. 双分子反应	308
3. 具不稳定中間产物后行化学反应的电极过程	309
参考文献	313
XVII. 氢的催化电流	318
A. 铂族金属的催化作用	318
B. 溶液中的物质引起的氢催化作用	319
1. 历史緒論	319
2. pH 及緩冲溶液的濃度对氢的催化极限电流的影响	320
3. 催化电流的特性	321
4. 有效催化基团	324
5. 氢催化淀积的解釋	325
6. 在緩冲溶液中于鈷盐存在下的催化作用	329
参考文献	334
XVIII. 极譜极大	338
A. 第一类极大	338
1. 呈現和特性	339
2. 第一类极大的抑制	343
3. 第一类极大的极性	346
4. 呈現第一类极大时电解质的溪流	349
5. 第一类极大的解釋	352
B. 第二类极大	359
1. 呈現和特性	359
2. 第二类极大的抑制	361
3. 第二类极大时电解质的溪流	363
4. 第二类极大的解釋	364
C. 第一类极大和第二类极大的同时呈現	366
D. 其他极大	368
E. 极譜极大的实际应用	369
参考文献	369
XIX. 在非水介质和熔融盐中的极譜	375
1. 参比电极和 iR 电位降的影响	375

2. 某些一般較常用的溶剂	377
§ 3. 熔融盐极譜	382
‡ 参考文献	383
XX. Kalousek 交流换向器的平均电流	387
1. 交流换向电压的选择和记录 $i-E$ 曲线的特性	389
2. 晚近改良的交流换向器	393
3. 实验結果	393
4. Kalousek 交流换向器上电流的计算	395
5. 类似于 Kalousek 交流换向器的其他方法	402
参考文献	403
XXI. 示波极譜	405
A. 强加电压法示波极譜	407
1. 脉冲法	408
2. 交流极化的方法	416
B. 强加电流示波极譜	418
1. 电流脉冲法	419
2. 交流电流示波极譜	422
参考文献	433
半波电位表	436
极譜学教科书	476
所用符号的意义	480
捷克文俄文人名对照表	484
内容索引	486

I. 极譜学原理

1. 极譜学的起源

极譜学在其出現 (1922 年) 后的 20 年中, 主要集中于研究滴汞电极电解时得到的电流-电压 (电极电位) 关系曲綫的解釋. 后来也研究了在滴汞电极上的其他关系 (例如电流对电位的导数与电位的关系, 电流与時間的关系, 滴汞电极电位与時間的关系, 电位对時間的导数与時間的关系等). 用滴汞电极得到了成功的結果, 从而也促使另一些汞电极 (例如泉汞电极、悬汞电极、旋轉汞电极、振动汞电极等) 的产生. 因此扩展了极譜学. 关于在固体电极上的实验, 我們不打算描述, 仅討論关于在汞电极上加电压极化或加电流极化时所观察到的物理化学过程和現象. 毛細管电极通常首先理解为极譜最常使用的滴汞电极, 其次为泉汞电极和悬汞电极. 这些电极最重要的特性是能得到重現性良好的結果. 在 Faraday 时期, 已应用汞作为电化学中最合适的电极材料, 这是由于它的貴金属性质, 具有大的氢过电压和完全純制的可能性. 在极譜中所用的汞电极 (滴汞和泉汞) 的表面是不断更新的, 因此所研究的过程在一定条件下进行, 实际上不受先前过程的影响.

本书所描述的絕大部分現象和規則, 均关系到用滴汞电极的实验, 滴汞电极最初是由来于 Lippmann 毛細管測量汞的电毛細管現象的.

电毛細管現象

1873 年 Lippmann^[1] 用毛細管内汞的弯月面作为极化电极, 电解池底部的层汞作为非极化电极, 研究电解质溶液中汞表面張

力随电位的变化(图 I-1).

加在这两个电极上的电动势只在阴极上极化毛细管内的汞, 其电位即等于外加电压. 与此相反, 大电极为第二类电极, 其电位保持为常数, 为非极化电极. 汞的表面张力随着阴极电位的改变而改变, 这表现在用显微镜 M 可观察到毛细管内弯月面位置的移动. 选择合适的汞柱高度使弯月面位置不变, 于是由汞柱高度即可推算出表面张力, 如下方程式所示

$$2\pi r_k \gamma = \pi r_k^2 h s g \tag{1}$$

或

$$\gamma = \frac{1}{2} r_k h s g = k' h \tag{1'}$$

在这些方程式中, r_k 为在弯月面处的毛细管内径, γ 为表面张力, h 为汞柱高度, s 为汞的密度, g 为重力加速度.

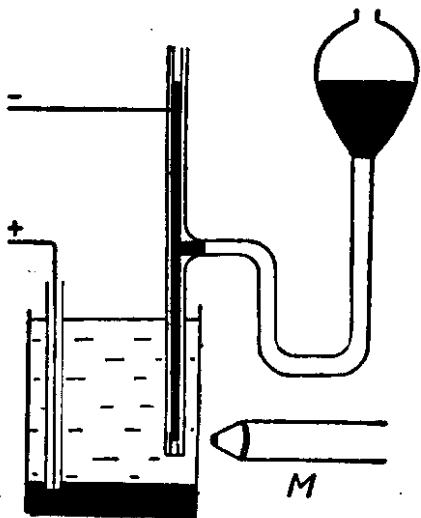


图 I-1 测量表面张力的
Lippmann 仪器图

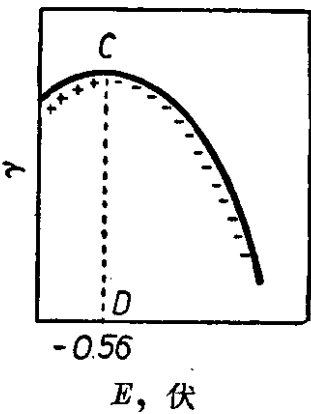


图 I-2 电毛细管曲线

汞柱高度(与表面张力成正比)与加电压(亦即极化电极电位)的关系图很近似于抛物线, 即所谓电毛细管抛物线(或曲线)(图 I-2).

Lippmann 借助于 Helmholtz 关于把双电层作为具有恒定电容的 Franklin 板型平面电容器的概念, 阐明表面张力随电位的变化. 这个电容器的一个层为带电荷的汞表面, 另一个层为带相反的电荷, 由靠近表面层溶液中的离子所组成.

表面張力是随极化作用而改变的,将在下节討論. 在非荷电的汞弯月面表面上,由于表面張力的影响产生一个垂直于表面向着弯月面的方向的压力. 汞表面充电(正电或負电)吸引溶液中电荷符号相反(异号电荷)的离子形成双电层. 异号电荷間的靜电力与原来向着弯月面的方向相反,这样,表面充电就使得表面張力减低.

由上述概念明显可知,在图 I-2 上电毛细管拋物綫的峯,相当于汞表面不带电荷,称为电毛细管曲綫最大电位或电毛细管零点电位.

由平衡条件可进行电毛细管曲綫方程式的簡單的推导

$$d\gamma + \sigma dE = 0 \quad (2)$$

式中 σdE 相当于电荷密度 σ 时电极电位改变 dE 的电功, $d\gamma$ 相当于表面張力改变 $d\gamma$ 时单位面积上的表面功. 在平衡时这两項功的和应等于零. 若每单位面积分子电容器的电容 C' 为常数,可将下面的电荷密度关系式代入平衡条件中

$$\sigma = C'(E - E_m) \quad (3)$$

式中 E_m 为汞的表面張力达最大值 γ_m 时的电极电位, $(E - E_m)$ 为分子电容器的电压(电位 E 和 E_m 均可任意选择的,但必須是对同一标准电位). 按相应极限积分(2)式,并代入(3)式的关系

$$-\int_{\gamma}^{\gamma_m} d\gamma = C' \int_E^{E_m} (E - E_m) dE \quad (4)$$

得

$$\gamma_m - \gamma = \frac{1}{2} C' (E - E_m)^2 \quad (5)$$

(5)式为拋物綫方程式,其頂点坐标为 γ_m 和 E_m (图 I-3). 此拋物綫的参数与双电层的比电容 C' 有关,把(4)式对电位进行微分即得

$$C' = -\frac{d^2\gamma}{dE^2} \quad (6)$$

此比电容值一般是 20—40 微法/厘米²,它与組成双电层部分的离子性质有关. 因此电毛细管曲綫并不完全服从于(5)式,而是不对

称的,通常是变形的. 若汞表面带正电荷,则电毛细管抛物线向着表面张力最大值 γ_m 的上升(正)支(部分)决定于阴离子双层电容,

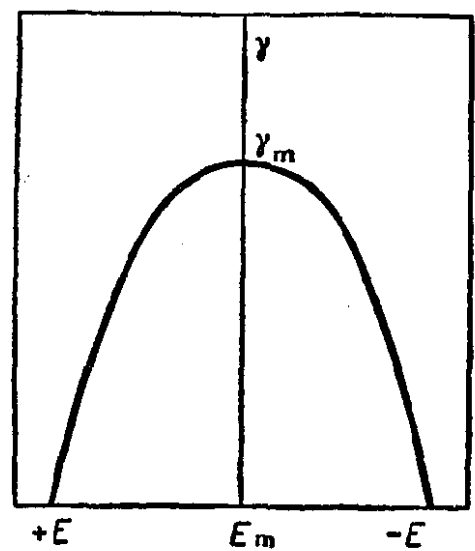


图 I-3 理论的电毛细管曲线

在汞表面带负电荷时,则电毛细管抛物线的下降(负)支决定于阳离子双层电容.

电毛细管抛物线的最大点(电毛细管零点)如在 1N KCl 中为 -0.56 伏(对标准甘汞电极),曾被认为是绝对零点,即在电极电荷为零时的电位,并企图以此电极电位代替标准氢电极电位作为标准(绝对电位). 例如标准甘汞电极的绝对电位.

对电位,即汞和溶液的电位差为 $+0.56$ 伏. 但是在汞上电毛细管零点并不是恒定的常数,因加入吸附物而改变. 此外,每一金属均有其绝对零点.

电毛细管曲线总的过程解释如下: 汞原来的正电荷在阴极极化时被中和,于是表面张力增长(电毛细管抛物线正的、上升的部分). 达最大值时,正电荷刚好被补偿,电极为零电荷,双电层消失. 过了电毛细管抛物线的最大点后,汞被不断充电至更负电位,于是其表面张力下降(电毛细管抛物线负的、下降的部分).

在不可变形阴离子 (SO_4^{2-} , NO_3^- , ClO_3^- , ClO_4^- , OH^- , F^- 等)存在下,电毛细管曲线是正常的,实际上与原来的一致;可变形阴离子改变正支的过程,使电毛细管曲线的最大点(电毛细管零点)移向较负的电位值(图 I-4),参见表 I-1. 这些可变形阴离子的影响可解释为:它们靠近电极,减低了双电层厚度,从而使其电容增

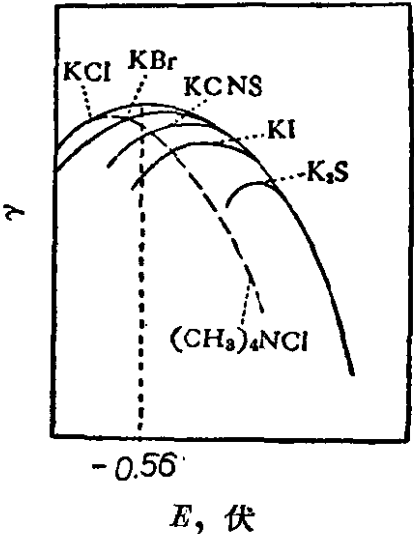


图 I-4 表面活性离子对电毛细管曲线形状的影响

表 I-1 在不同电解质中汞电极上的电毛细管曲线最大点的电位
(按文献[2])

电 解 质	浓 度 克分子·升 ⁻¹	E_m^* 伏
NaF	1.0	-0.472
	0.1	-0.472
	0.01	-0.480
	0.001	-0.482
NaCl	1.0	-0.556
	0.3	-0.524
	0.1	-0.505
KBr	1.0	-0.65
	0.1	-0.58
	0.01	-0.54
KI	1.0	-0.82
	0.1	-0.72
	0.01	-0.66
	0.001	-0.59
NaCNS	1.0	-0.72
	0.1	-0.62
	0.01	-0.59
K ₂ CO ₃	0.5	-0.48
NaOH	1.0	-0.48
Na ₂ SO ₄	0.5	-0.48
KNO ₃	1.0	-0.56
	0.1	-0.52
	0.01	-0.52(?)

* 对标准甘汞电极,经过扩散电位的校准。

加。这就使得在同样的加电压(等于毛细管极化电极电位)下的电极电荷增长,引起表面张力的减低。在吸附性较小的电解质中的电毛细管曲线最大点的电位下,由于吸附性阴离子更强烈地吸附,电毛细管抛物线的最大点移向更负电位。在电毛细管曲线的下降

部分,阴离子被赶走,因此在电毛细管抛物线的这一部分为正常的过程. 酸性染料和负电胶体也与阴离子一样,能引起同样的效应.

吸附性阳离子(四烷基铵离子、咖啡因等)则相反,它们使电毛细管抛物线的最大点向正的一边移动,电毛细管抛物线负(下降)的部分变形(图 I-4 中的虚线曲线).

某些具有强烈吸附性的中性物质(例如高脂酸和醇)虽然不干扰电毛细管抛物线的两支,但降低在抛物线最大点附近的表面张力(参见第 38 页和 186 页双电层).

Lippmann 所介绍的测量被极化的汞的表面张力的方法是按静态的形式进行的,因为我们可选用合适的汞柱高度来维持弯月面于原来的位置,而汞的表面并不移动.

Lippmann 根据电毛细管现象装成了很简单、很灵敏、且以往已大量应用的示零仪器——毛细管静电计.

1903 年查理大学 Kučera 教授^[3]修正了 Lippmann 测量被极化的汞的表面张力的方法. 按 Volkmann^[4] 关系,可测在沒有双电层干扰的电毛细管曲线最大点部分中溶液向汞的粘附

$$\gamma_{1,2} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2A \quad (7)$$

式中 $\gamma_{1,2}$ 为汞-溶液界面张力, γ_1 为汞对空气的表面张力, γ_2 为溶液对空气的表面张力, A 为溶液对汞的粘附.

上述观察在毛细管中弯月面的位置的方法可由称量收集毛细管流出的汞滴的方法代替. 其装置见图 I-5. 加到滴汞电极上的电压由接于 2 伏蓄电池的两个插梢式电阻箱上分出,每一电阻箱为 1000 欧. 电解池底部的层汞作为非极化电极.

Kučera 测定了加电压与汞滴重量的关系. 汞滴重量同样与表面张力成正比关系. 当汞滴重量超过毛细管口的表面张力时,则汞滴下落. 有如下关系

$$w = mt_1 g = 2\pi r_k \gamma \quad (8)$$

滴重 w 等于汞流速,即每秒汞流出量(克/秒)、滴下时间 t_1 (秒)和重力加速度 g (厘米/秒²)的乘积. 式中 r_k 为毛细管口的半径, γ 为相应的表面张力(达因/厘米). 由上式可知,某一毛细管的滴重

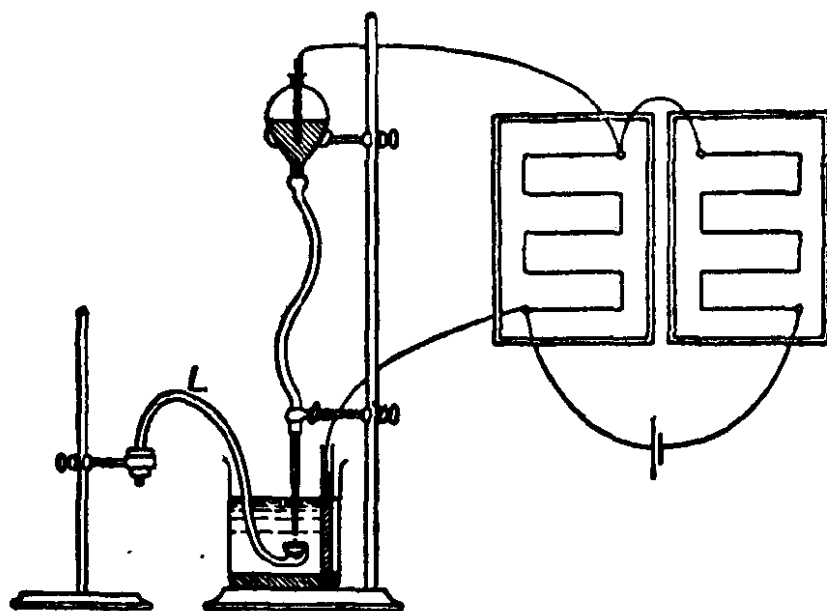


图 I-5 测量被极化的汞的表面张力的 Kučera 式滴汞电极

唯一取决于表面张力，而与汞由毛细管滴出所受的压力无关。这一压力由汞柱高度 h 表示，以后还要再进行描述。汞流速与汞柱高度成正比，而滴下时间与汞柱高度成反比。这就是说，在一定电位（等于加电压）下，不管汞柱高度如何，滴重及其大小均为常数。滴重仅随表面张力（它是电位的函数）变化而改变。那么仅是滴下时间随电位而改变，汞流速保持不变。

这种得出电毛细管曲线的方法与 Lippmann 静态法不同，称为 Kučera 动态法，因为汞电极表面处于连续运动的状态。

Kučera 动态法所得曲线多半与 Lippmann 曲线一致，但是某些 Kučera 曲线呈现称为副最大的反常过程。图 I-6 示出这一反常曲线 b 与标准电毛细管曲线 a 的比较。最大尤其是在稀电解质溶液中和低脂酸水溶液中呈现。Kučera^[5] 在

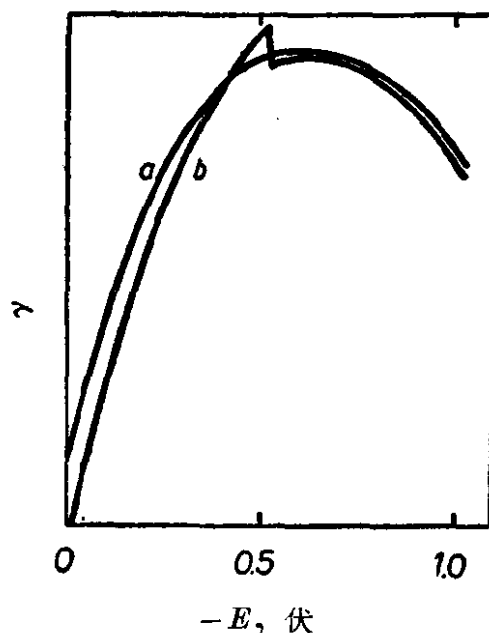


图 I-6 电毛细管曲线
a. Lippmann 型； b. 具反常最大的 Kučera 型

捷克斯洛伐克科学院汇刊上記載了这一反常現象，但未說明其發生的原因。直到 1918 年，这一現象再沒有被报导。

1918 年末 Kučera 教授提醒当时的哲学博士候試者 Heyrovský 对这一反常現象注意，并敦促他深入研究。从 1918 年开始，Heyrovský（最先与 Šimunek 一起）对这一問題进行了研究。經過很多的实际試驗均未成功。但是 Heyrovský 注意到，向溶液中加入某些阳离子时，毛細管曲綫上靠近 Le Blance 給出的这些阳离子的分解电压值的电位处呈現停滯。后来，Heyrovský 才解釋电毛細管曲綫上的反常最大是由于电解质繞滴汞电极的溪流所引起^[6]。

Heyrovský 轉移注意力于用滴汞电极研究电 化学現象。在 Kučera 仪器中附加一灵敏的檢流計，从而測量电流与低电阻电位器(16—20 欧)分压的关系（見图 I-7）。虽然 Heyrovský 原想來解釋 Kučera 曲綫的反常現象，但是发明了新的电 化学研究方法。Heyrovský 确信，滴汞电极很适合于研究电极过程及溶液中的变化，能呈現重現性很强的电流-外加电压的关系曲綫。在每一新滴上电流由零增长至滴下落前的最大值（見第 58 頁）。多半运用阻尼檢流計，仅記錄平均电流。每一滴上的电流随時間而变化，仅在平均电流值附近摆动較小。

首批获得的电流-外加电压的关系曲綫表明，在每一阳离子特性电位处电流呈指数的增长；曲綫的斜率与阳离子价数有关。这些首批結果是 Heyrovský^[7] 在查理大学无机和分析化学研究所經過三年的实验于 1922 年发表的。

2. 简单的測量装置

图 I-7 列出能得到滴汞电极电解时的电流-电压关系曲綫的最简单測量装置。試液盛于 5 至 20 毫升容积的小燒杯或其他适用的容器中。简单的 Novák 式电解池^[8]是很多电解池中适于分析用的一种。需准确測定电位时，Kalousek 式电解池^[9]或 Šerák 式电解池^[10]是合适的，这些电解池具有分开的参比电极。应用如