

Е. А. УКШЕ и А. И. ЛЕВИН

О ПОТЕНЦИАЛАХ НУЛЕВЫХ ЗАРЯДОВ МЕДИ И ХРОМА

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 28 V 1955)

Одной из существенных электрохимических характеристик является как известно, потенциал нулевого заряда металлического электрода. Особое значение точка нулевого заряда приобретает при исследовании кинетики электродных реакций⁽¹⁻³⁾.

Однако имеющиеся в настоящее время опытные данные о значениях потенциалов нулевых зарядов различных металлов и о характере их зависимости от состава раствора недостаточны⁽⁴⁾. В связи с этим особый интерес представляет специальное измерение нулевых точек в различных средах. Такого рода исследования интенсивно проводятся в последние годы^(5, 7).

В настоящем сообщении излагаются некоторые предварительные результаты предпринятого нами измерения потенциалов нулевых зарядов меди и хрома. В нашей работе был использован метод, связывающий краевые углы пузырьков, сидящих на поверхности металлического электрода в растворе, с потенциалом этого электрода⁽⁶⁾.

Методика измерения была несколько изменена по сравнению с применявшейся А. Н. Фрумкиным и сотр.⁽⁶⁾. Положение пузырька фиксировалось при помощи микроскопа и узкоплечного фотоаппарата. Наблюдение осуществлялось через боковой тубус микроскопа. Исследуемый электрод представлял собой латунный или стальной диск, предварительно покрытый электролитической медью или хромом. Диаметр катода составлял около 0,5 см. Катод был вмонтирован в стеклянную или плексигласовую трубку. Вспомогательным электродом служила пластинка из платиновой фольги. Оба электрода помещались в стеклянную кювету с плоско-параллельными стенками, наполненную электролитом.

При измерении краевого угла пузырька газа на твердой металлической поверхности особое значение имеет тщательная полировка металла⁽⁶⁾. В связи с этим мы обратили особое внимание на качество подготовки поверхности исследуемого металла. Медный электрод готовился следующим образом: на отполированный окисью хрома латунный диск из сернокислого медного электролита осаждался слой металла толщиной в несколько микрон. Полученный осадок тщательно полировался механически и затем обрабатывался анодно в растворе фосфорной кислоты удельного веса 1,50 при 15—20° и плотности тока 20—35 а/дм²⁽⁸⁾. После электрополировки медный электрод многократно промывался слабым раствором щелочи и дистиллированной водой. Подготовка поверхности хромового катода представляет большие трудности, и в данном случае мы вынуждены были ограничиться лишь механической полировкой, что не могло не сказаться на воспроизводимости результатов измерений. Особые затруднения были связаны с пористостью хромовых осадков.

Измерения потенциалов проводились при температуре 20° против насыщенного каломельного электрода. Потенциалы определялись при по-

мощи электронного (лампового) вольтметра ЛЛПУ-1, специально проградуированного. Сеточный ток не превышал 10^{-10} а.

Перед началом измерений через электролитическую ячейку в течение 40—60 мин. пропускался ток силою 8—10 ма, причем исследуемый электрод служил катодом. В настоящей работе нами изучались краевые углы воздушных пузырьков, пузырьков водорода и капелек толуола; при этом во всех случаях были получены достаточно близкие значения потенциалов нулевых зарядов. Однако в связи с тем, что механическая посадка пузырька воздуха или капли толуола на поверхности электрода затруднена,

мы остановились на измерении краевых углов пузырьков водорода, посаженных электрохимически.

Область потенциалов, в которой производились измерения, ограничивалась пределами, связанными с началом интенсивного выделения водорода и с окислением поверхности при анодной поляризации исследуемого электрода. При этом чем лучше была полирована поверхность электрода, тем до более положительных потенциалов удавалось довести измерение.

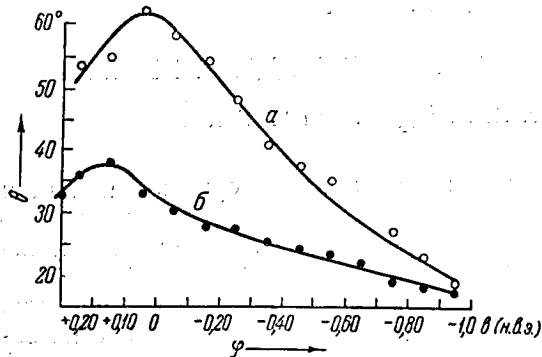


Рис. 1. Краевые углы пузырьков водорода на медном электроде. а — в 0,1 M NaOH; б — в 0,05 M $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$

Несмотря на предварительное насыщение электролита водородом, все же в процессе измерения (1—1½ часа) пузырек несколько уменьшался в объеме. Поэтому мы выдерживали пузырек при высокой катодной поляризации в течение 20—30 мин., а затем уменьшали потенциал с интервалом в 0,1 в, давая при каждом новом значении потенциала экспозицию не менее 5—10 мин.

Снятие кривых краевой угол — потенциал повторялось дважды, каждый раз с различными пузырьками и на свежей поверхности. При этом

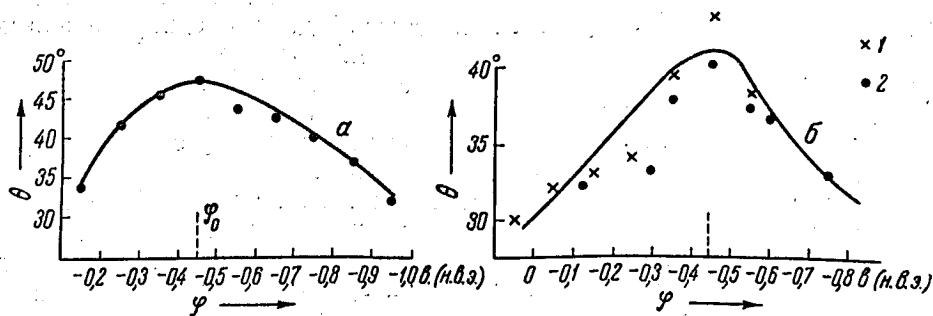


Рис. 2. Краевые углы пузырьков водорода на хромовом электроде. а — в 0,1 M NaOH; б — в 0,05 M H_2SO_4 ; 1 и 2 — точки, полученные при двух независимых измерениях

общий ход кривых легко воспроизводился и положение максимума сохранялось в пределах 0,01—0,02 в для меди и 0,03—0,04 в для хрома. Наиболее низкая воспроизводимость была получена в серной кислоте (см. рис. 2 б).

Результаты измерений представлены на рис. 1 и 2 и на серии фотографий (рис. 3). Как видно, изменение краевого угла в изученной области потенциалов достигает 20—40° и легко определяется даже при визуальном наблюдении. Полученные кривые, однако, заметно отличаются по форме от обычных электрокапиллярных кривых. Из приведенных графиков

видно, что краевой угол приближается к нулю асимптотически по мере увеличения катодной поляризации.

Анализ кривых показывает, что потенциал нулевого заряда меди в 0,1 M растворе NaOH лежит около +0,05 в по водородной шкале, что несколько отличается от данных М. А. Проскурнина (9). В 0,05 M растворе $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ максимум кривой $\theta-\varphi$ сдвинут в сторону более положительных потенциалов, так что точка нулевого заряда меди в этом случае лежит около +0,15 в. Последнее значение для точки нулевого заряда меди достаточно близко совпадает с ранее найденной нами величиной

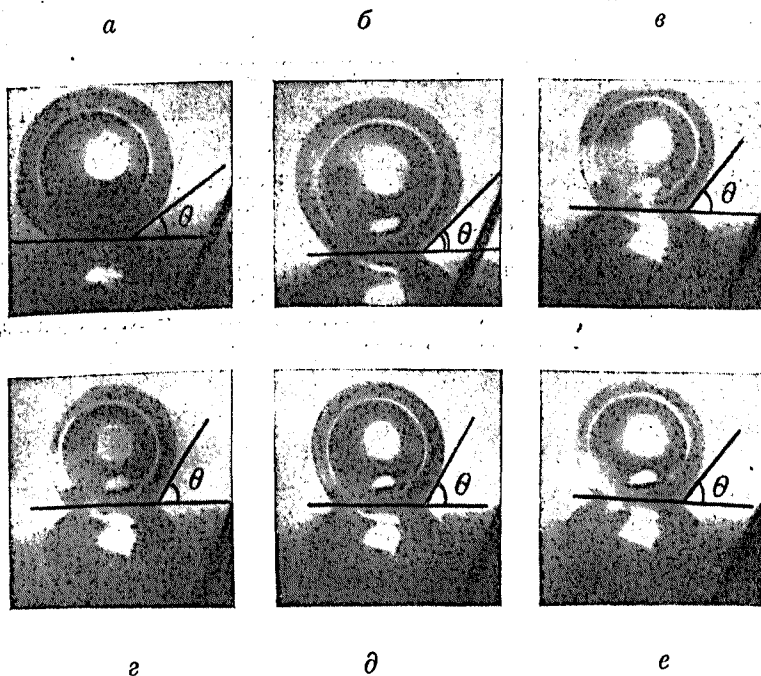


Рис. 3. Пузырьки воздуха на медном электроде в 0,1 M NaOH.
 а — $\varphi = -0,45$ в, $\theta = 37^\circ 30'$; б — $\varphi = -0,25$ в, $\theta = 48^\circ$; в — $\varphi = -0,15$ в, $\theta = 54^\circ$; г — $\varphi = -0,05$ в, $\theta = 58^\circ 30'$; д — $\varphi = +0,05$ в, $\theta = 62^\circ$; е — $\varphi = +0,25$ в, $\theta = 53^\circ 30'$

для медно-пирофосфатного комплексного раствора (3). Тот факт, что ионы $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ смещают нулевую точку в сторону более положительных потенциалов, согласуется с опытными данными А. Н. Фрумкина для ртути (11). Причина этого явления остается все же недостаточно ясной.

Как следует из опытных данных, потенциал нулевого заряда хрома лежит около $-0,45$ в как в 0,1 M растворе NaOH, так и в 0,05 M растворе H_2SO_4 .

В заключение остановимся на соответствии полученных значений точек нулевых зарядов меди и хрома и тех данных, которые могут быть получены на основании расчета по работам выхода электрона из этих металлов.

Согласно А. Н. Фрумкину (1), разность работ выхода электрона из двух металлов (ψ_1 и ψ_2) должна быть приблизительно равна разности потенциалов нулевых зарядов этих металлов (φ_1^0 и φ_2^0), т. е.

$$\psi_1 - \psi_2 \approx \varphi_1^0 - \varphi_2^0.$$

В литературе имеются следующие данные о работах выхода электрона: для меди 3,64 эв (12); 4,29 эв (4); 4,89 эв (12); для хрома: 4,37 эв (12); 4,60 эв (12); 3,72 эв (4). Приняв для серебра $\psi_{\text{Ag}} = 4,79$ эв, $\varphi_{\text{Ag}}^0 = -0,05$ в, получим по правилу А. Н. Фрумкина следующие значения

нулевых точек: для меди +0,80; —0,50 и +0,05 в; для хрома —0,24; —0,47 и —1,14 в. Как видно из расчета, использование имеющихся в настоящее время литературных данных для работ выхода не дает возможности сколько-нибудь достоверно оценить потенциалы нулевых зарядов. Наоборот исходя из результатов наших измерений, можно полагать, что значения работ выхода 4,89 эв для меди и 4,37 эв для хрома являются наиболее надежными.

Уральский политехнический институт
им. С. М. Кирова

Поступило
15 IV 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий и др., Кинетика электродных процессов, М., 1952. ² Л. И. Антропов, Тр. Новочеркас. политехн. инст., 25 (39), в I, 5, 65 (1954). ³ А. И. Левин, Е. А. Укше, ДАН, 89, 1045 (1953). ⁴ Справочник химика, 1 и 3, 1951. ⁵ П. А. Ребиндер, Е. К. Венстрем, ДАН, 68, 329 (1949). ⁶ А. Фрумкин, А. Городецкая и др., ЖФХ, 3, 351 (1932); А. Городецкая, Б. Кабанов, ЖФХ, 4, 517 (1933). ⁷ Т. Борисова, Б. Эршлер, А. Фрумкин, ЖФХ, 22, 925 (1948). ⁸ А. И. Левин, Тр. Уральск. индустр. инст., сборн. 27, 139 (1947). ⁹ М. А. Проскурин, ЖФХ, 3, 91 (1932). ¹⁰ А. И. Левин, Е. А. Укше, Н. С. Брылина, ДАН, 88, 697 (1953). ¹¹ А. Н. Фрумкин, Электрокапиллярные явления и электродные потенциалы, Одесса, 1919. ¹² К. Херинг, М. Никольс, Термоэлектронная эмиссия, ИЛ, 1950.