

НУЛЕВАЯ ТОЧКА ЗАРЯДА МЕДИ И СЕРЕБРА

М. А. Проскурнин

Нулевая точка заряда поверхности раздела ртуть/водный раствор, как известно, лежит в отсутствии капиллярно-активных веществ при катодной поляризации, равной 0,5 против нормального каломелевого электрода ($\varepsilon_h = -0,22$).

Теория электрокапиллярных методов, служащих для нахождения этого значения, неоднократно дискутировалась последнее время¹ и здесь приводиться не будет.

Зарядом поверхности металла мы называем то количество электричества, которое должно быть послано в раствор через поверхность металла для поддержания концентрации ионов, определяющих потенциал металла, постоянной, в случае увеличения поверхности на 1 см². Изменение концентрации ионов металла, сопровождающее изменение величины поверхности, может быть объяснено их возникновением или исчезновением при образовании двойного слоя, а также специфической адсорбцией этих ионов; мы, однако, не будем делать различия между ионами адсорбированными и ионами, потраченными на зарядение поверхностного слоя².

Положение нулевой точки заряда ртути, определенное электрокапиллярными методами, может считаться достаточно прочно обоснованным, но нужно иметь в виду, что точка эта не имеет ничего общего с "абсолютным нулем потенциалов". Для определения последней величины не существует экспериментальных методов.

Определения нулевых точек заряда поверхности жидких амальгам и жидкого галлия показали, что положение этих точек зависит от природы металла³. В случае твердых металлов определения нулевых точек связаны с большими трудностями.

Оставив в стороне работу Möllera⁴, остальные методы, предложенные для твердых металлов, можно разделить на две группы: электро-

¹ Фрумкин, Электрокапиллярные явления и электрозные потенциалы, Одесса, 1919 г. Стр. 28—83. Сборник работ II физико-химической конференции. Доклад „Проблема абсолютных потенциалов“, стр. 116—133; Фрумкин, *Erg. exakt. Naturwiss* 7, 235 (1928). *Colloid Symposium Annual* 7, 89 (1930). König und Lange, *ZS. f. Elektrochem.* 35, 686 (1929).

² Фрумкин и Городецкая, *ZS. f. phys. Chem.* 136, 464 (1928).

³ Фрумкин и Городецкая, цитированная выше работа и *ZS. f. phys. Chem.* 136, 215 (1928), а также Frumkin and Cirves, *Journ. phys. Chem.* 34, 74 (1930).

⁴ Möller, *ZS. f. phys. Chem.* 65, 226, (1903). Об этой работе см. подробно статью Фрумкина, Городецкой, Кабанова и Некрасова в *Physikal. Zeit. d. Sow.-Union* (1932), февраль.

кинетические и адсорбционные.¹ Многочисленные измерения для различных металлов, выполненные электрокинетическими методами, дают положение нулевой точки, соответствующее ϵ_h от 0,4 до 0,5 V (нулевая точка Биллицера — Бенневица). Фрейдлих и его сотрудники, введя понятие о ζ -потенциале, дали объяснение расхождению между результатами электрокинетических и электрокапиллярных измерений². Однако, как было указано Фрумкин³, расхождение между результатами, полученными с твердыми металлами, с одной стороны, и с ртутью, с другой, может быть вызвано не только разницей в методах. Весьма вероятно, что нулевые точки заряда исследованных твердых металлов действительно лежат при потенциалах, отличных от потенциала нулевой точки ртути.

Это предположение было подтверждено, между прочим, и наблюдением того адсорбционного эффекта, который возникает при соприкосновении дисперсных твердых тел с водными растворами. В случае платины и угля⁴ полученные результаты ясно показывают, что нулевые точки заряда этих систем не могут лежать в той же области, где и нулевая точка ртути.

Из всех твердых металлов в особенности часто исследовалось серебро. Заряд его поверхности был определен различными способами (токи течения, токи, вызванные падением частиц, катафорез). В области биллицеровского нуля всегда наблюдалось изменение знака заряда частиц⁵.

Бенневиц, пользуясь разработанным им методом „скобления поверхности“, получил⁶ для положения нулевой точки серебра значение $\epsilon_h = 0,475$ V. Для меди им было найдено то же значение, но только с помощью экстраполяции, а не прямых опытов. К сожалению, физические основы метода Бенневица нуждаются еще в разъяснении и результаты его работы оставляют ряд сомнений.

Нам представлялось поэтому особенно желательной выработка метода, который позволил бы производить прямые определения адсорбционного эффекта, возникающего при соприкосновении поверхности металла с раствором.

Подобные адсорбционные эффекты наблюдали (в частности для серебра) Рудбер и Эулер⁷, но их исследования распространяются лишь на область сравнительно больших концентраций и не могут служить для определения положения нулевой точки.

В настоящей работе описываются два метода, основанные на наблюдении э. д. с., возникающей в результате изменения концентрации ионов в растворе под влиянием адсорбции чистой поверхностью металла.

¹ Литература приведена у Биллицера, *Monatsh. f. Chem.* 53—54, 813 (1929).

² Freundlich, *Kapillarchemie*, стр. 356 (1930).

³ Frumkin, *Colloid Symposium Annual*, 7 103 (1930).

⁴ Брунс и Фрумкин, *ZS. phys. Chem.* 141, 159, (1929), Billitzer. *ZS. f. phys. Chem.* 45, 327 (1903).

⁵ Billitzer, loc. cit.

⁶ Bennewitz, *ZS. f. phys. Chem.* 124, 115 (1926).

⁷ Rudberg und Euler, *ZS. f. phys. Chem.* 13, 275 (1923).

Изученные металлы — медь и серебро — по возможности тщательно освобождались от окислов прогреванием в атмосфере водорода (в случае серебра до 400° , в случае меди — до начала размягчения стекла). Для освобождения от водорода металлы откачивались затем при нагревании в высоком вакууме.

Прибор, служивший для опытов по первому методу, изображен на рис. 1.

Кусок фольги из электролитической меди помещался в отросток *F*. Видимая поверхность его равнялась 100 см^2 . Для увеличения истинной поверхности медь окислялась в течение нескольких дней кислородом воздуха в присутствии раствора NaOH . Полученный бархатистый слой после тщательного промывания и восстановления в атмосфере водорода давал плотно державшийся слой губчатой меди. В отросток *E* и сосудик *C* были впаяны две медные проволоочки (S_1 и S_2). После прогревания в атмосфере водорода и в вакууме прибор отпаивался под вакуумом, для чего запаивалась трубка K_2 .

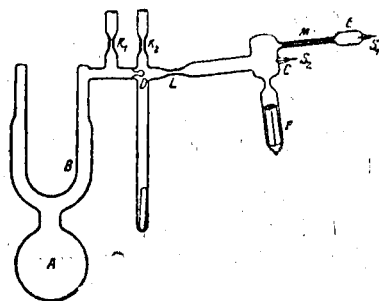


Рис. 1.

В баллон *A* вводился нормальный раствор KNO_3 с прибавкой соли меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и обрезки металлической меди, для установления равновесия между ионами Cu^{++} и Cu^+ . Для обезгаживания раствора прибор эвакуировался через трубку K_1 , причем пары воды конденсировались на поверхности *B*, охлаждаемой жидким воздухом.

Затем прибор отпаивался от вакуумной установки в K_1 , удалялся жидкий воздух, и стекающая с *B* вода растворяла соли, оставшиеся в *A*. После этого шарик *D* разбивался куском стеклянной палочки, вложенным заранее внутри прибора, и жидкость переводилась осторожным наклоном прибора в *C* и отросток *E*, не приходя в соприкосновение с медью в *F*. Сосудик *C* отпаивался от резервуара с избытком раствора в *L*.

После этого измерялась разность потенциалов между S_1 и S_2 , и если она оказывалась близкой к нулю ($< 0,001 \text{ V}$), жидкость ($2\text{--}3 \text{ см}^3$) из *C* переливалась в *F*. После основательного встряхивания (около часа) жидкость, бывшая в соприкосновении с медным адсорбентом, вновь приводилась в соприкосновение с S_2 .

Так как в отростке *E* раствор, оставаясь отделенным от *C* капилляром *M* не изменял концентрации, то изменение потенциала происходило лишь у S_2 . Измеряя э. д. с. между S_1 и S_2 можно было легко вычислить эффект адсорбции.

При описанном способе приготовления растворов, достаточно низких концентраций ионов меди, однако, получить не удавалось. Наблюдаемый заряд поверхности металла был всегда положителен, даже если к раствору KNO_3 не прибавлялось медной соли. Поэтому прибор был соответственно изменен. Обезгаженный раствор сначала переводился в отросток, заключающий медный и амальгированный цинковый электроды, разделенные по-

ристой стеклянной перегородкой. Продолжительной поляризацией медного электрода до определенного потенциала создавалась в растворе некоторая очень низкая концентрация ионов меди.

Чтобы определить эту концентрацию, после прекращения поляризации и продолжительного взбалтывания определялась э. д. с. цепи: медный электрод /раствор/ цинковый электрод. Для того чтобы потенциал цинкового электрода имел определенное и независимое от поляризации значение, к первоначальному раствору до опыта прибавлялось некоторое количество соли цинка $[0,01 \text{ м Zn}(\text{NO}_3)_2]$.

ТАБЛИЦА I

Потенциал вспомогательного медного электрода в растворе до адсорбции против норм. каломельного эл-да	Разность потенциалов между S_1 и S_2
— 0,098	+ 0 013
— 0,150	+ 0 025
— 0,233	+ 0,032
— 0 310	+ 0,012
— 0,328	— 0,020
— 0,400	— 0 010

Нулевая точка заряда меди. . . — 0,315

метод был основан на прямом определении количества электричества, протекающего от электрода свежее погруженного в раствор, к электроду, находящемуся с раствором в равновесии.

Раствор и электроды I и II (рис. 2) подвергались той же обработке, как и в первом методе. Описанными ранее приемами раствор приводился сначала в соприкосновение с медным электродом I, затем после установ-

ления равновесия (продолжительное встряхивание) и с электродом II. Оба электрода были замкнуты между собой накоротко через гальванометр. Через короткие промежутки времени производились отсчеты силы тока до прекращения прохождения тока. Из количества протекающего за время опыта электричества может быть по закону Фарадея найден эффект адсорбции, предполагая, что ток идет во внешней цепи от электрода I к электроду II до тех пор, пока не выравняется разница между концентрацией раствора вблизи обоих электродов, вызванная адсорбцией ионов

меди при соприкосновении раствора с электродом II. Такой пересчет дает преуменьшенные значения, так как при этом не учитывается роль диффузии, также приводящая к выравниванию концентрации¹.

Результаты приведены в табл. 2. Изменение содержания ионов меди в растворе достигалось или простым разбавлением или прибавлением раствора NaOH. Потенциал медного электрода в этих растворах определялся в отдельных опытах ввиду расхождения литературных данных. Из табл. 2 видно, что нулевая точка соответствует раствору 0,01 N NaOH +

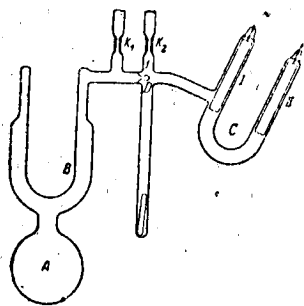


Рис. 2.

¹ Подробнее см. Проскурнин и Фрумкин, ZS. f. phys. Chem. (A) 155, 29 (1931).

норм. KNO_3 + нас. CuO . Непосредственное определение потенциала медного электрода в этом растворе дает значение $-0,30$ против нормального каломельного электрода, близко лежащее к величине, найденной первым методом ¹.

ТАБЛИЦА 2

Состав исходного раство а	Интеграл тока
10^{-3} м $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ + 1 N KNO_3 . . .	+ 70
10^{-3} м $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ + 1 N KNO_3 . . .	+ 100
$0,5 \cdot 10^{-5}$ м $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ + 1 N KNO_3 .	+ 32
0,01 N NaOH + 1 N KNO_3 + нас. CuO	— 5
0,01 N NaOH + 1 N KNO_3 + нас. CuO	— 0
0,01 N NaOH + 1 N KNO_3 + нас. CuO	— 5
0,01 N NaOH + 1 N KNO_3 + нас. CuO	— 10

Измерения, произведенные ранее с серебром ² совершенно аналогичными методами, дали положение точки нулевого заряда для серебра $0,23$ V против нормального каломельного электрода или $0,51$ V против нормального водородного электрода.

В табл. 3 и на кривой рис. 3 приведены результаты опытов с серебром по первому из описанных здесь методов, с той разницей, что растворы готовились просто по объему, без применения поляризации. Ре-

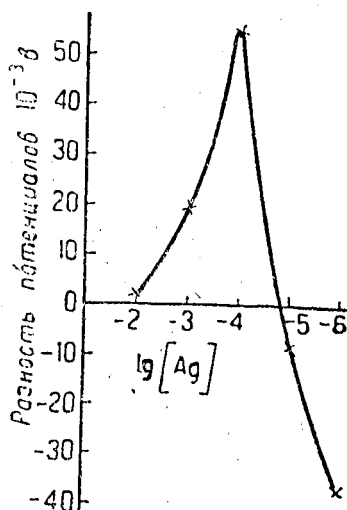


Рис. 3.

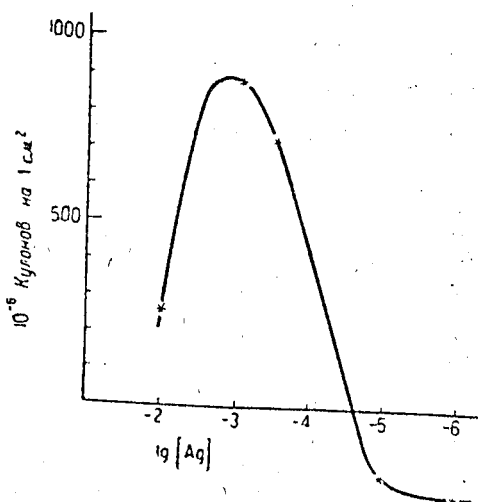


Рис. 4.

зультаты опытов по второму методу приведены в табл. 4 и на кривой рис. 4. Серебряные электроды подвергались травлению разбавленной HNO_3 .

ТАБЛИЦА 3

Концентрация раствора до адсорбции	Разность потенциалов между S_1 и S_2 в V
10^{-3} адсорб.	0,002
10^{-3} "	0,019
10^{-4} "	0,055
10^{-5} "	— 0,008
10^{-6} "	— 0,039

ТАБЛИЦА 4

Концентрация ионов серебра в исходном растворе	Количество электричества на см^2 видимой поверхности в C
10^{-2}	$270 \cdot 10^{-6}$
10^{-3}	$900 \cdot 10^{-6}$
$3 \cdot 10^{-4}$	$740 \cdot 10^{-6}$
10^{-5}	— $170 \cdot 10^{-6}$
10^{-6}	— $215 \cdot 10^{-6}$

¹ Часть работы с медью выполнена практикантом Г. К. Девишевым.

² Проскурнин и Фрумкин, loc. cit.

до получения матовой поверхности, тщательно промывались водой и прокаливались в водороде и вакууме.

Данные, приведенные для Ag и Cu, нужно считать характерными только для поверхностей, обработанных так, как указано в настоящей статье. Как показали дальнейшие опыты над Ag, способ обработки поверхности имеет заметное влияние на положение нулевой точки. Работа в этом направлении продолжается.

Выводы

Были разработаны два метода определения заряда поверхности металлов и измерены положения нулевых точек заряда меди и серебра.

Для меди получено значение нулевой точки при $-0,32$ V, для серебра $0,23$ V против нормального каломельного электрода.

Эти значения сильно отличаются от найденного электрокапиллярным методом для ртути ($-0,50$ V против нормального каломельного электрода).

Настоящая работа выполнена по предложению и под руководством А. Н. Фрумкина, которому я спешу здесь выразить глубокую признательность.

Москва, Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова.

Поступило в редакцию
10 февраля 1932 г.