

ЕМКОСТЬ РТУТНОГО ЭЛЕКТРОДА В РАСТВОРЕ КАПИЛЛЯРНО-АКТИВНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

А. Ксенофонтов, М. Проскурнин и А. Городецкая

М. Проскурниным и А. Фрумкиным была измерена емкость ртутного электрода в растворе октилового спирта.¹ Для более детального изучения влияния адсорбции капиллярноактивного вещества на емкость двойного слоя нами были сделаны измерения с этиловым спиртом, нормальным бутиловым спиртом и фенолом.

Все эти вещества были очищены взбалтыванием со ртутью и (кроме фенола) с поташом и перегнаны в атмосфере водорода. Методика, применявшаяся нами при измерениях, уже описана в прежних работах.²

Электролитом служил 1 N Na_2SO_4 , электродом сравнения — $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{SO}_4$, 1 N Na_2SO_4 .

Результаты измерений приведены на рис. 1, 2, 3¹⁾; на всех рисунках потенциалы отнесены к указанному электроду (катодная поляризация). На рис. 2 и 3 приведены для сравнения с кривыми емкости электрокапиллярные кривые Na_2SO_4 и Na_2SO_4 + органическое вещество (верхние кривые).²⁾

Как и октиловый спирт, все эти вещества дают понижение емкости в средней части кривой, соответствующей области адсорбции данного вещества на ртути (вблизи максимума электрокапиллярной кривой). Это понижение было объяснено¹ проникновением в двойной слой молекул органического вещества, имеющего меньшую диэлектрическую постоянную, чем вытесняемая им вода. Чем больше концентрация органического вещества, тем сильнее должно быть снижение емкости и тем больше область адсорбции (рис. 1).

В насыщенном растворе органического вещества (при ориентации молекул перпендикулярно поверхности ртути) емкость этой части кривой должна уменьшаться с увеличением эффективной длины органической молекулы. Величина емкости, измеренная в насыщенных растворах спиртов жирного ряда, качественно подтверждает эту закономерность (табл. 1).

Как и в случае октилового спирта, средняя пониженная часть кривых с анодной и катодной сторон ограничена пиками, соответствующими чрезвычайно большим емкостям (до 150 $\mu\text{F}/\text{см}^2$).

¹⁾ Кривая емкости этилового спирта дана на рис. 2 в следующей статье: А. Городецкая и М. Проскурнин, Журнал физич. химии, 11, 411, 1938.

²⁾ Электрокапиллярная кривая бутилового спирта взята из работы Гуи (Gouy App. chim. phys. 8, 291, 1908) и фенола — из работы Кабанова (Известия Академии наук, 755, 1936).

Сопоставление с электрокапиллярными кривыми (рис. 2 и 3) показывает, что пики расположены при потенциалах, соответствующих границам области адсорбции.

В работе, посвященной влиянию электрического поля на адсорбцию органических веществ на границе двух фаз, А. Н. Фрумкин³ показал, что изменение в наклоне электрокапиллярной кривой раствора органического вещества, наблюдающееся на границах области адсорбции (см., например, электрокапиллярную кривую бутилового спирта, рис. 2), особенно резкое для веществ с длинной цепью, объясняется резким уменьшением поверхностной плотности органи-

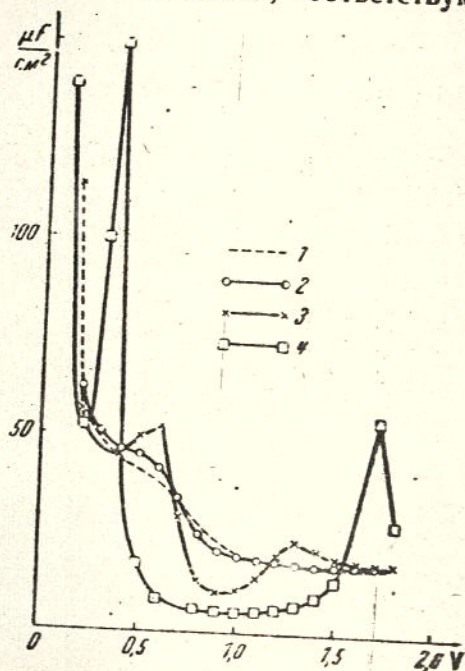


Рис. 1. Бутиловый спирт, 1 — Na_2SO_4 , 2 — Na_2SO_4 N + 0,01M $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$, 3 — Na_2SO_4 N + 0,03M $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$, 4 — Na_2SO_4 N + 0,3M $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$.

ТАБЛИЦА 1
Минимальная емкость в насыщенных растворах спиртов

Спирты	Емкость $\mu\text{F}/\text{cm}^2$
Этиловый	7,3
Норм. бутиловый	4,4
Цетиловый ¹⁾	1,0

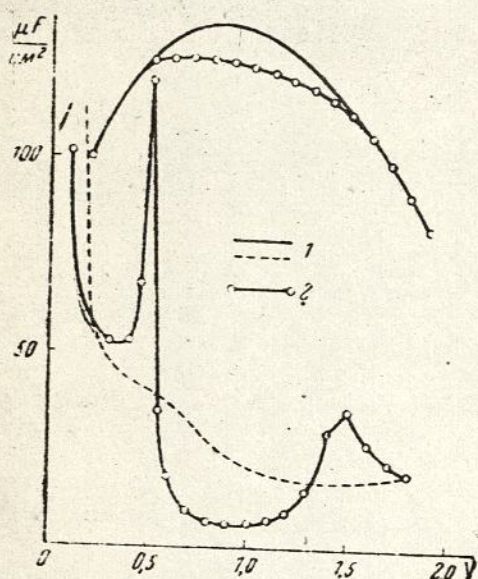


Рис. 2. Кривые емкости и электрокапиллярные кривые, 1 — Na_2SO_4 N , 2 — Na_2SO_4 N + 0,1M $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$.

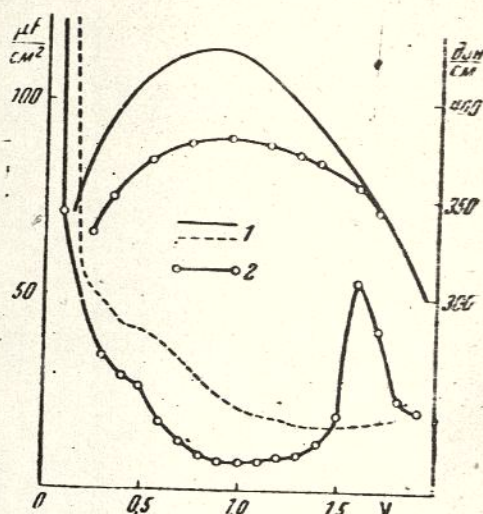


Рис. 3. Кривые емкости и электрокапиллярные кривые, 1 — Na_2SO_4 N , 2 — Na_2SO_4 N + 0,2M $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$.

¹⁾ Пленка в равновесии с твердым веществом (А. Городецкая и А. Фрумкин, Докл. А. Н., 18,649, 1938).

ческого вещества, происходящим при определенном потенциале. Вследствие почти полного вытеснения молекул органического вещества молекулами воды заряд двойного слоя в этом случае сильно меняет свою величину в очень узком интервале поляризации, т. е. емкость этого участка кривой должна быть очень велика. Математически пик на кривой емкости объясняется тем, что согласно уравнению Липпмана $\frac{d\sigma}{d\varphi} = e$ емкость является второй производной электрокапиллярной кривой и потому при изменении наклона кривой должна приобретать максимальное значение. Высота пика зависит от резкости изменения наклона кривой. Например, в случае бутилового спирта пик в анодной части выше пика в катодной, в случае фенола имеет место обратное. При понижении концентрации капиллярноактивного вещества изменение наклона электрокапиллярных кривых становится менее резким, и пики на кривых емкости делаются более плоскими (рис. 1).

Изменения в поверхностном слое, происходящие в области пиков, имеют какую-то небольшую, но конечную скорость. При частоте применявшегося нами переменного тока (50 Hz) можно было уловить эти изменения в случае бутилового спирта и фенола, но эта частота оказывается слишком высокой для веществ с более длинной цепью. Например, на кривой цетилового спирта пики уже совершенно не получаются.

При дальнейшем удалении от максимума электрокапиллярной кривой кривые емкости практически сливаются с кривой Na_2SO_4 .

Выводы

1. Получены кривые емкости ртутного электрода в растворах капиллярноактивных органических веществ и дано физическое истолкование формы этих кривых.

2. Установлено, что минимальная емкость в насыщенном растворе капиллярноактивного органического вещества уменьшается с увеличением длины цепи органической молекулы.

Москва

Физико-химический институт им. Карпова
Отдел поверхностных явлений

Поступило в редакцию
22 апреля 1938 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. M. Proskurnin, a. A. Frumkin, Trans. Farad. Soc., 31, 110, 1935.
2. T. Borissowa, M. Proskurnin, Acta Physicochimica URSS, 4, 819, 1936.
3. А. Фрумкин, Труды Химического института им. Карпова, № 5, 1926.