

ЕМКОСТЬ ТВЕРДОГО РТУТНОГО ЭЛЕКТРОДА

А. Городецкая и М. Проскурнин

В предыдущих работах нашей лаборатории был разработан метод, позволяющий измерять емкость гладкого ртутного электрода, и впервые были получены значения емкости, соответствующие вычисленным из электрокапиллярной кривой¹.

Представляло интерес сравнить емкость твердого и жидкого электрода одного и того же металла, что давало бы возможность выяснить, меняется ли толщина двойного слоя при изменении агрегатного состояния металла.

Экспериментальная часть

Методика, применявшаяся нами, была описана в прежних работах¹. Сосуд, в котором производились измерения, был сделан из иенского стекла и не имел в нижней части спаянных частей, что давало возможность быстро охлаждать его, помещая в дьюаровский стакан с охлажденным спиртом. Опыт проводился в атмосфере водорода, который служил также для перемешивания раствора при его охлаждении. Измерения с твердой ртутью производились при -40°C , измерения с жидкой ртутью — при -38°C ¹). При охлаждении ртуть затвердевала постепенно, причем поверхность твердой ртути оставалась блестящей. В качестве электролита был выбран раствор K_2CO_3 ²). Сухая соль предварительно прокаливалась при 850°C в платиновой чашке. Пригодность раствора определялась эмпирически проверкой на незамерзание его при -45°C . Концентрация его была равна 50%. Известно, что 39,6% раствор K_2CO_3 замерзает при $-36,5^{\circ}\text{C}$ ² (эвтектическая точка), так что при температуре наших опытов раствор был, несомненно, пересыщен. Вследствие этого приходилось обращать особое внимание на его чистоту. Электродом сравнения был ртутный электрод в том же растворе, насыщенном $\text{HgO} \cdot \text{HgCO}_3$.

Было определено, что потенциал этого электрода лежит на 0,1 V катоднее, чем 1 N каломельный электрод. Кривые емкости, приведенные на рис. 1 и 2, отнесены к этому электроду. Как показывает рис. 1, кривая емкости твердого электрода в растворе K_2CO_3 , за исключением катодного конца, сливается с кривой для жидкого. Минимальная емкость этой части кривых составляет $18 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ в согласии с величиной, получающейся при вычислении емкости из электрокапиллярной кривой ($17-18 \mu\text{F}/\text{cm}^2$). Подъем в катодной части

¹) Опыт показал, что температурный коэффициент емкости невелик, и потому не было необходимости в строгом регулировании температуры.

²) Как известно из электрокапиллярных измерений, K_2CO_3 не содержит ионов, специфически адсорбирующихся на границе ртуть/раствор.

кривой, связанный с образованием амальгамы, для жидкой ртути начинается при 1,5 В, в то время как для твердой — только при 1,7 В. Образование амальгамы на твердой ртути, безусловно, происходит медленнее, чем на жидкой, что подтверждается измерением остаточного тока, имеющего на твердой ртути почти в 4 раза меньшую плотность, чем на жидкой.

Ограничиваясь измерением емкости электрода в растворе K_2CO_3 и не имея данных о том, как меняется величина поверхности ртути при ее замерзании, нельзя однозначно определить величину емкости твердой ртути на 1 $см^2$ истинной поверхности.

На основании теории, развитой А. Н. Фрумкиным о влиянии электрического поля на адсорбцию органических молекул³, можно устранить эту неопределенность, измерив емкость в растворе, содержащем капиллярноактивное органическое вещество.

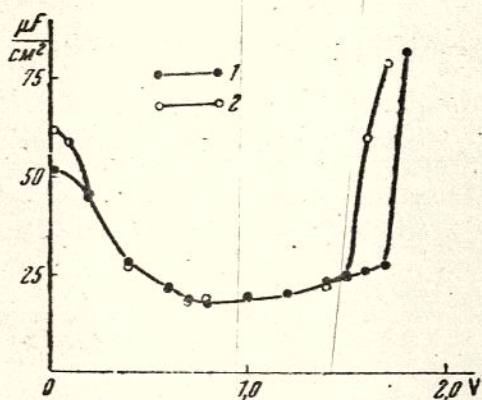


Рис. 1. 1 — твердая ртуть, 2 — жидкая ртуть.

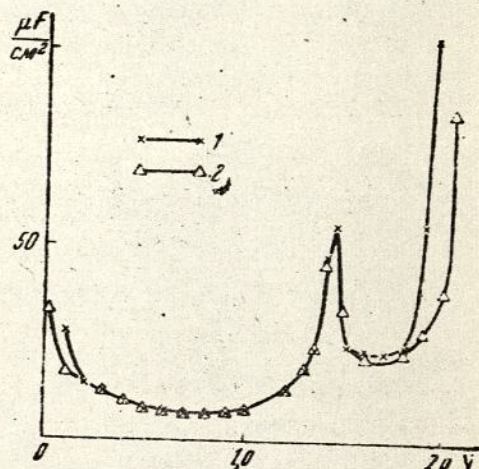


Рис. 2. 50% раствор K_2CO_3 , насыщенный этиловым спиртом, 1 — жидкая ртуть, 2 — твердая ртуть.

Согласно этой теории выражение, определяющее выигрыш W в работе адсорбции при данном потенциале φ (считая, что в максимуме электрокапиллярной кривой $\varphi = 0$), имеет следующий вид:

$$W = W_0 - \frac{1}{2} C \varphi^2 + \frac{1}{2} C' \varphi (\varphi - 2\varphi_N),$$

где W_0 — выигрыш работы адсорбции в максимуме электрокапиллярной кривой, C и C' — емкость двойного слоя (на 1 $см^2$ поверхности) в отсутствии и в присутствии (соответственно) капиллярноактивного вещества, φ_N — изменение потенциала, соответствующего максимуму электрокапиллярной кривой, вызванное присутствием капиллярноактивного вещества.

В случае адсорбции одного и того же органического вещества на твердой и жидкой ртути W_0 и φ_N должны иметь близкую величину, и потенциал φ , при котором адсорбция равна нулю и при котором, следовательно,

$$W_0 = \frac{1}{2} C \varphi^2 - \frac{1}{2} C' \varphi (\varphi - 2\varphi_N),$$

определяется исключительно величиной C и C' . Следовательно, если C и C' имеют одинаковую величину на твердой и жидкой ртути,

то и адсорбция данного органического вещества должна прекращаться при одинаковом потенциале.

Таким образом, определив величину C (в растворе K_2CO_3) и потенциал φ , соответствующий прекращению адсорбции какого-либо органического вещества на жидкой и на твердой ртути, а также величину C' , можно однозначно решить, меняется ли емкость ртути при ее замерзании.

В качестве капиллярноактивного вещества нами был выбран этиловый спирт, растворимость которого в растворе 51,2% K_2CO_3 при температуре -18° равна 0,2%⁴, очищенный, как указано в предыдущей статье⁵. Там же было показано, что при потенциале, соответствующем прекращению адсорбции органического вещества, кривая емкости дает резкое повышение (пик). Расположение пиков на кривых для твердой и жидкой ртути в растворе этилового спирта (рис. 2) целиком совпадает, и емкость C' в средней части кривых имеет одинаковую величину.

Исходя из того, что C имеет одинаковую величину для твердой и жидкой ртути, можно заключить, что поверхность ртути при замерзании практически не меняет своей величины.

Определение положения пиков производилось с точностью до 0,05 V, что дает ошибку в определении величины емкости C на единицу истинной поверхности (по уравнению 1) в 10%.

Таким образом, можно считать, что поверхность ртути при замерзании сохраняет прежнюю величину также с точностью до 10%.

Эта работа была произведена по предложению акад. А. Н. Фрумкина. Мы считаем необходимым выразить ему нашу искреннюю благодарность за ценные указания, данные им при проведении работы.

Выводы

Измерением емкости твердой и жидкой поверхностей ртути в растворе электролита и в присутствии капиллярноактивного вещества было показано, что как емкость, рассчитанная на 1 см² истинной поверхности, так и величина поверхности при замерзании остаются без изменения (в пределах точности до 10%).

Москва

Физико-химический институт им. Карпова
Отдел поверхностных явлений

Поступило в редакцию
22 апреля 1938 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. M. Proskurnina, A. Frumkin, Trans. Farad. Soc., 31, 110, 1935; T. Borissowa, M. Proskurnin, Acta Physicochimica URSS, 4, 819, 1936.
2. Landolt, 1, 658.
3. А. Н. Фрумкин, Труды Химического института им. Карпова, вып. 5.
4. Seidell, Solubilities of inorganic and organic compounds, 1, 510.
5. А. Ксенофонов, М. Проскурнин и А. Городецкая, предыдущая статья.