

ЭЛЕКТРОКАПИЛЛЯРНЫЕ КРИВЫЕ РТУТИ В ЖИДКОМ АММИАКЕ

II.1) НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ

А. М. Муртазаев

Электрокапиллярные кривые в неводных растворителях изучены очень мало. Для некоторых неводных растворителей они были получены А. Н. Фрумкиным²⁾. Трудность электрокапиллярных измерений в неводных растворителях связана с плохой растворимостью в них электролитов. Жидкий аммиак как растворитель представляет в этом отношении исключение, так как в нем хорошо растворимы многие неорганические вещества. Кроме того, несмотря на то, что диэлектрическая постоянная жидкого аммиака в 4 раза меньше, чем диэлектрическая постоянная воды, электропроводность растворов в жидком аммиаке в ряде случаев достигает даже более высоких значений, чем электропроводность тех же солей в водных растворах, что объясняется большей подвижностью ионов, связанной с очень малой вязкостью жидкого аммиака. Это обстоятельство тоже сильно отличает жидкий аммиак от многих других неводных растворителей, для изучения же электрокапиллярных кривых с некоторыми органическими веществами жидкий аммиак даже представляет некоторое преимущество перед водой.

Как известно, некоторые вещества, например, углеводороды жирного и ароматического ряда, хорошо растворимы в аммиаке и мало растворимы в воде.

Первой задачей, стоящей перед нами, была разработка удовлетворительной методики измерения в жидком аммиаке. В виду того, что растворимость многих органических и неорганических веществ в жидком аммиаке с понижением температуры сильно падает, мы задались целью сконструировать прибор для измерения при температурах близких к комнатной³⁾.

Благодаря большой упругости паров жидкого аммиака при комнатной температуре (6—7 атм) прибор для измерения должен быть абсолютно герметичным. Во время измерения не должно происходить испарения аммиака в сосуде и изменения давления. Всем этим требованиям отвечает сконструированный нами прибор (видоизмененный электрометр Липпмана), имеющий следующий вид (рис. 1).

Сосуд *H* из иенского стекла состоит из двух пробирок емкостью в 10—12 см³ каждая, соединенных между собой П-образной трубкой с плотным стеклянным фильтром посредине. К обеим пробиркам сосуда *H* прикреплялись при помощи сплава Вуда головки из хромоникелевой нержавеющей стали (все металлические части прибора сделаны из хромоникелевой стали) с резьбой, чтобы на них можно было навинчивать колпачки. Правая пробирка служила для наполнения исследуемым раст-

1) 1-я часть работы напечатана в Журнале физич. химии, 13, 350, 1939.

2) А. Н. Фрумкин, Электрокапиллярные кривые и электродные потенциалы. Одесса, 1919.

3) При конструировании прибора большую помощь оказала нам Лаборатория сжиженных газов Физико-химического института им. А. Я. Карпова. Схема прибора в основном была предложена сотрудником этой лаборатории А. И. Штенштейном, которому приносим большую благодарность.

вором, а левая — для неполяризующегося электрода. В качестве неполяризующегося электрода во всех опытах мы пользовались ртутью в 1 *N* растворе NH_4NO_3 в жидком аммиаке. Потенциал такого электрода вполне устанавливался по истечении нескольких часов после конденсации аммиака в сосуд. Наполнение обеих пробирок сосуда *H* раствором производилось следующим образом. Сперва в обе пробирки сосуда отweighивалась навеска NH_4NO_3 , который служил в качестве основного электролита во всех измерениях. В левую пробирку помещалось еще необходимое количество ртути. После этого в обе пробирки сосуда *H* конденсировался до определенной метки аммиак, просушенный предварительно металлическим натрием. После растворения соли перемешиванием электромагнитной мешалкой прибор оставался на сутки для установления потенциала неполяризующегося ртутного электрода. По истечении суток сосуд охлаждался погружением в холодильную смесь (смесь углекислоты с ацетоном), вывинчивался колпачок из правой пробирки и ввинчивалась верхняя часть прибора. После проверки герметичности сосуд *H* погружался в лед и начинались измерения (все измерения производились при 0°). Само измерение производится следующим образом. Шток *A* соединен с поршнем, который ходит по цилиндру *C*, наполненному, как и трубка, перегнанной ртутью. Изменение уровня ртути в трубке *A* достигается поворачиванием штока *A*. Медные капиллярные трубки *G*₁, *G*₂ служат для уравнивания давления во всей системе. Ловушка *L* была поставлена на случай конденсации загрязненного раствором меди аммиака из верхней части капилляра *G*₁.

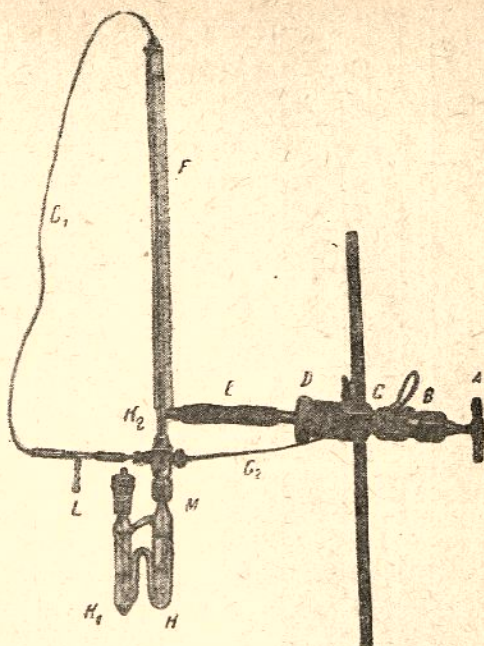


Рис. 1. *A* — шток; *B* — сальник; *C* — цилиндр, наполненный ртутью; *D* — крышка; *E* — вакуумный каучук; *F* — стеклянная трубка; *G*₁, *G*₂ — медные капиллярные трубки; *L* — ловушка; *H* — сосуд с жидким аммиаком; *K*₁, *K*₂ — платиновые контакты, *M* — капилляр

Были измерены электрокапиллярные кривые в следующих растворах: 1*N* NH_4NO_3 ; 1*N* NH_4NO_3 + 0,5*N* NaCl ; 1*N* NH_4NO_3 + 0,5*N* NaBr ; 1*N* NH_4NO_3 + 1*N* KJ . Полученные кривые представлены на рис. 2, на котором, как и на следующем рис. 3 (кривые в водном растворе), σ — поверхностное натяжение в динах/см; φ — катодная поляризация в вольтах против ртутного электрода в нормальном растворе NH_4NO_3 в NH_3 .

Измерить при более катодных поляризациях, чем 1,6 V, не удалось из-за прилипания ртути к стенке капилляра. Повидимому, это явление объясняется разрядом на катоде иона NH_4 при этих поляризациях и образованием амальгамы аммония. Не удалось измерить и при более анодных поляризациях чем +0,2 V, что очевидно объясняется окислением ртути при этих поляризациях. Все остальные значения измерялись очень хорошо и давали вполне удовлетворительную воспроизводимость.

Для сравнения нами были измерены электрокапиллярные кривые с этими же веществами при тех же концентрациях и при той же температуре в водном растворе. Полученные кривые представлены на рис. 3.

На основании полученных значений σ для 1 *N* раствора NH_4NO_3 была вычислена емкость двойного электрического слоя в жидком аммиаке по методу наименьших квадратов, по уравнению:

$$\sigma = A + B\varphi - \frac{1}{2} C\varphi^2;$$

где *C* — емкость двойного электрического слоя. При вычислении *C* за начало нисходящей ветви принималось значение σ , соответствующее

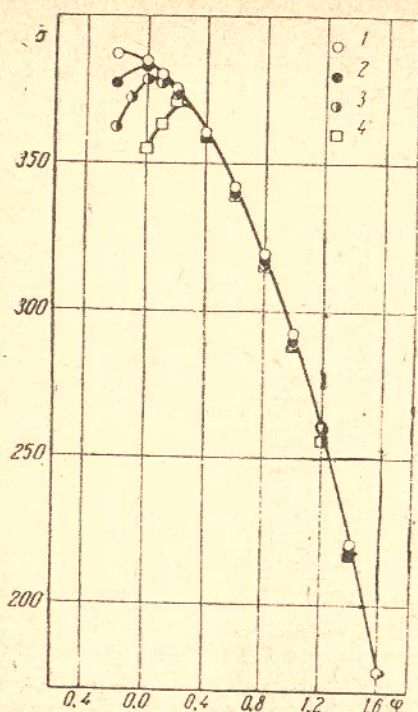


Рис. 2. Электрокапиллярные кривые ртути в жидком аммиаке. 1 — $1N \text{ NH}_4\text{NO}_3$; 2 — $1N \text{ NH}_4\text{NO}_3 + 0.5N \text{ NaCl}$; 3 — $1N \text{ NH}_4\text{NO}_3 + 0.5N \text{ NaBr}$; 4 — $1N \text{ NH}_4\text{NO}_3 + 1N \text{ KJ}$

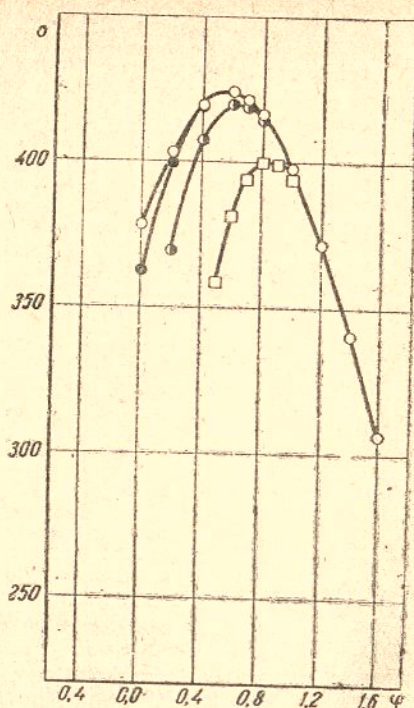


Рис. 3. Электрокапиллярные кривые ртути в водном растворе. Обозначения те же, что на рис. 2

значению $\varphi = -0,1 \text{ V}$. Вычисленная таким образом емкость двойного электрического слоя на ртути в $1N$ растворе NH_4NO_3 в жидком аммиаке оказалась равной $11 \mu\text{F}/\text{см}^2$. Это значение отличается от емкости на ртути в водном растворе ($17-18 \mu\text{F}/\text{см}^2$), что, несомненно, связано с меньшей диэлектрической постоянной аммиака по сравнению с водой¹⁾.

Не зная точного положения максимума в $1N \text{ NH}_4\text{NO}_3$ в аммиачном растворе, нельзя точно определить сдвиг максимума²⁾ $\Delta\varphi$ и понижение поверхностного натяжения $\Delta\sigma$, вызываемые исследованными нами капиллярно-активными анионами. Тем не менее, представляет интерес провести хотя бы приблизительное сравнение с соответствующими величинами для водных растворов, приняв, что максимум в аммиачном растворе для NH_4NO_3 лежит при $-0,2 \text{ V}$.

Из таблицы видно, что сдвиг максимума и понижение поверхностного натяжения в аммиачном растворе для всех исследованных веществ (за

Вещество	$\Delta\varphi_{\text{NH}_3}$	$\Delta\varphi_{\text{H}_2\text{O}}$	$\Delta\sigma_{\text{NH}_3}$	$\Delta\sigma_{\text{H}_2\text{O}}$
NaCl 0,5 N	0,15	0,02	4,14	0,29
NaBr 0,5 N	0,30	0,11	8,38	4,56
KJ 1 N	0,43	0,30	15,60	24,13

¹⁾ А. Н. Фрумкин, электрокапиллярные кривые и электродные потенциалы, 187, Одесса, 1919.

²⁾ Разница между положением максимума в растворе NH_4NO_3 и в данном растворе.

³⁾ Разница между значением σ_{max} для NH_4NO_3 и σ_{max} в данном растворе.

исключением $\Delta\sigma$ для КJ) значительно больше, чем в воде, что, вероятно, объясняется меньшей сольватацией аниона в аммиаке, чем в воде.

Аналогичный эффект сдвига максимума был найден А. Н. Фрумкиным для растворов в ацетоне и пиридине¹⁾.

В заключение приношу искреннюю благодарность А. В. Городецкой за ценные советы и указания при выполнении этой работы.

Выводы

1. Разработана методика измерения электрокапиллярной кривой в жидком аммиаке при обыкновенной температуре.
2. Измерено поверхностное натяжение ртути в жидком аммиаке, которое оказалось значительно ниже, чем в воде.
3. Вычислена емкость двойного электрического слоя ртути в 1 N растворе NH_4NO_3 в жидком аммиаке, которая оказалась равной $11 \mu\text{F}/\text{cm}^2$.
4. Получены электрокапиллярные кривые ртути в жидком аммиаке в присутствии капиллярно-активных неограниченных электролитов.

Ташкент
Среднеазиатский государственный
университет
Кафедра физической химии

Поступило в редакцию
3 мая 1939 г.

¹⁾ А. Н. Фрумкин, электрокапиллярные кривые и электродные потенциалы, 182, Одесса, 1919.