

ИЗМЕРЕНИЕ ЕМКОСТИ РТУТНОГО ЭЛЕКТРОДА В РАСТВОРАХ ХЛОРИДОВ, БРОМИДОВ И ПОДИДОВ С ПОМОЩЬЮ КОММУТАТОРНОГО МЕТОДА

Т. И. Борисова и М. А. Проскурнин

В одной из предыдущих наших работ [1], посвященных измерению емкости ртутного электрода в переменном токе, на кривых зависимости емкости от потенциала было обнаружено сильное возрастание величины емкости при крайней анодной и катодной поляризации и максимум анодное нулевой точки заряда. В разбавленных растворах хлористого калия Ворсина и Фрумкин [2] несколько иным методом обнаружили минимум емкости при потенциале нулевого заряда. Для уточнения зависимости формы кривых от концентрации раствора в настоящей работе была измерена емкость ртутного электрода в растворах солей различной концентрации.

Электрический метод измерений сводился к прямому определению изменения потенциала электрода при его зарядении; самый процесс зарядения ртутного электрода и измерение получаемого на нем изменения напряжения происходили не одновременно, а с помощью механического коммутатора ячейка последовательно переключалась с заряда на измерение. Отсутствие тока в момент измерения позволяло исключить вредное влияние омического сопротивления плохо проводящих растворов. Как известно, в таких системах при зарядении электрода падение напряжения на сопротивлении делается чрезмерно большим, значительно превышающим собственно поляризацию электрода. Так, например, для раствора, обладающего удельным сопротивлением в $10^5 \Omega$, что соответствует приблизительно $10^{-4} N$ концентрации нейтральной соли, на расстоянии в 0,5 мм, до которого можно подвести зонд к поверхности ртути, при пропускании переменного тока, происходит падение напряжения $V_{\text{перем.}} = r i$, где $r = 10^5 \cdot 0,05 = 5000 \Omega$. Величина емкостного сопротивления двойного слоя в $20 \mu F$ на 1 см^2 в переменном токе в 50 периодов составляет

$$r_c = \frac{1}{2 \cdot 3,14 \cdot 50 \cdot 20 \cdot 10^{-6}} = 160 \Omega.$$

Следовательно, при заданном падении напряжения в двойном слое, равном 10 mV, в растворе на расстоянии 0,5 мм оно будет равным уже 300 mV. Из работы Ворсиной и Проскурнина [3] видно, что для преодоления трудностей, возникающих при измерениях в растворах с большим сопротивлением, авторы применили для зарядения электрода более длиннопериодные токи, что изменило в благоприятном направлении соотношение между величиной сопротивления измеряемой емкости по сравнению с омическим сопротивлением раствора. Однако коммутаторный метод наиболее пригоден для изучения поляризационной емкости электродов в системах, обладающих очень большим сопротивлением. Возникающая ошибка зависит только от неравномерности поляризации электрода.

Разработанный нами вариант коммутаторного метода делал возможным проведение измерений до разбавлений порядка $10^{-4} N$. При соответствующем усовершенствовании конструкции коммутатора предел этот может быть значительно расширен.

Схема измерительной установки изображена на рис. 1. Поверхность ртути в стеклянной чашечке *H* поляризовалась через электрод *M* от потенциометра *P* до любого потенциала, при котором определяется емкость двойного электрического слоя, и затем через тот же электрод *M* от разряжающегося конденсатора *C* пропускался положительный или отрицательный импульс с таким расчетом, чтобы создающаяся на границе ртуть/раствор переменная разность потенциалов не превышала в средней части кривой: 10 мВ. Величина переменной амплитуды тока определялась путем сравнения с вклю-

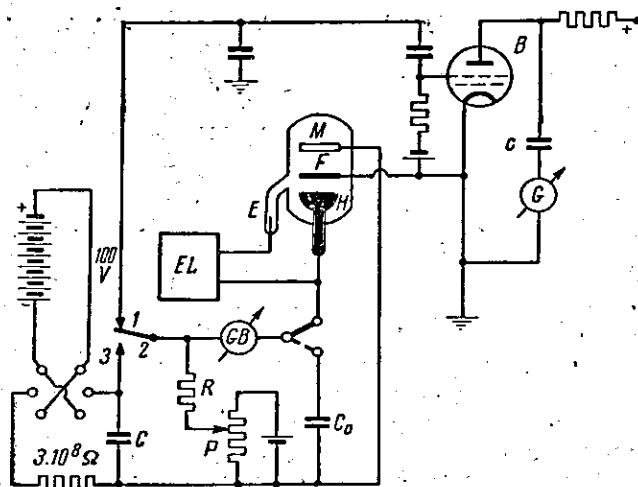


Рис. 1

ченным в измерительную цепь потенциометром, с которого можно было снимать устойчивые напряжения до 70 мВ. Применяемый для получения переменных импульсов слюдяной конденсатор представлял собой магазин емкости от 0,001 до 5 μF , обладающий высокой изоляцией. В процессе измерения этот конденсатор непрерывно подзарядился до 100 В от сухих анодных батарей. Для исключения влияния процесса подзарядки на поляризацию электрода, подзарядка осуществлялась через большое сопротивление, равное $3 \cdot 10^8 \Omega$, током, не превышающим $3 \cdot 10^{-7}$ А. Полнота разряда поляризующего конденсатора при каждом импульсе контролировалась электростатическим вольтметром.

Применявшийся в данной работе коммутатор (рис. 1) состоял из двух металлических пластин 1 и 3 и подвижной пружинящей пластины 2, находящейся между ними. Пластины закреплялись на фарфоровой запарафинированной трубке, помещенной в заземленный экран. Для лучшего контактирования были взяты платиновые контакты. Отгибая вниз подвижную пластину 2, приводили ее в контакт с пластинкой 3. В момент их соприкосновения конденсатор, разряжаясь, заряжал в 1 положении переключаемый ртутный электрод или во 2 положении — эталонный конденсатор. При возвращении подвижной пластины 2 к исходному положению — контакту с верхней пластиной 1, измеряемая амплитуда или с обкладок эталонного конденсатора или с ртутного и вспомогательного платинового электрода *F* подавалась на усилитель *B*. Измерения производились со следующей чувствительностью: на 1 мВ подаваемого напряжения 2 μA . Это позволяло при пользовании короткопериодным гальванометром получать измеряемые отклонения в несколько сот делений по шкале. Период этого гальванометра был равен 0,7 сек.

Применяемый коммутатор, с ручным переключением электрода с заряжения на измерение, делал возможным производить измерение примерно через 0,01 сек. после прекращения поляризации электрода.

Так как сопротивление цепи в принятом способе сравнения с эталоном не изменяется, то измеряемое отношение амплитуд на ртутном электроде и эталоне обратно пропорционально емкостям.

Конденсатор, помещенный перед гальванометром, служил для элиминирования постоянной составляющей поляризующего тока. Эталонный конденсатор C_0 представлял собой магазин емкости на 100 μF .

Величина постоянной поляризации измерялась относительно нормального каломельного электрода *E* с помощью лампы электрометра Т-114. Преимущество такого метода измерения перед обычно применяющейся компенсационной схемой заключалось в практически полном отсутствии потребления тока в момент измерения.

Цепи постоянной и переменной поляризации были разделены высоким омическим сопротивлением *R*. И все же приходилось считаться с некоторым, — правда, весьма незначительным — разветвлением тока. Поэтому мы производили измерение силы тока поляризующих импульсов баллистическим гальванометром *GB*, помещенным за точ-

кой разветвления. Результаты измерений показали, что отношение силы токов, проходящих при одинаковых импульсах через ртутный электрод и эталон емкости, в большинстве опытов оказывалось близким к единице. Следовательно, почти все количество поляризующих импульсов затрачивалось на зарядку испытуемого электрода или эталона емкости.

Величина исследуемой поверхности, вычисленная с учетом кривизны мениска, равнялась $4,1 \text{ см}^2$.

Поверхность ртути перед каждым измерением полностью обновлялась. Опыты ставились в атмосфере водорода, тщательно вымороженного жидким воздухом. Вода для приготовления растворов бралась дважды перегнанная, с электропроводностью $1-2 \cdot 10^{-6} \text{ } \Omega^{-1}$.

Исследуемые соли подвергались перекристаллизации и прогреванию до температуры красного каления. Нагревание иодистого калия производилось в атмосфере водорода. Ртуть применялась дважды перегнанная.

Результаты измерений

Описанным методом были сняты кривые емкости ртутного электрода в $1N$ растворах хлористого, бромистого и иодистого калия (рис. 2). Ранее [1] нами было высказано предположение, согласно которому наблюдающееся возрастание емкости на анодной ветви кривой при крайних измеренных значениях поляризации может быть связано с процессом непрерывно возрастающей деформации ионов в электрическом поле двойного слоя. Поэтому естественно было ожидать, что в случае значительно более деформируемых ионов — таких, как Br^- или I^- , подъем анодной ветви кривой будет наступать при значительно меньшем положительном потенциале поверхности.

Действительно, рис. 2 показывает, что окончательный подъем анодной ветви, предшествующий образованию ртутной соли, начинается, например, для I^- при самых незначительных положительных потенциалах. В этом случае подъем промежуточной ветви, соединяющей катодную и анодную области, переходит непосредственно в подъем анодной ветви.

При достаточно большой положительной поляризации ионы ртути начинают переходить в раствор. Наступающее при этом резкое возрастание силы тока дает непосредственное указание на наличие побочного электрохимического процесса. Высокие значения емкости в этой области потенциалов должны быть оценены, как псевдоемкость. Этот вопрос был детально рассмотрен в работе Грема [4]. В наших опытах появление «псевдоемкости», связанной с осаждением соли ртути, места не имело, так как мы обрывали измерения до появления заметных токов анодной поляризации.

Максимум анодное нулевой точки заряда в $1N$ растворе KBr выражен значительно слабее, чем в KCl . Он почти сливается с непосредственно за ним следующим анодным подъемом. В $1N$ растворе KI максимум вовсе не наблюдается. В присутствии I^- емкость монотонно возрастает с увеличением положительной поляризации.

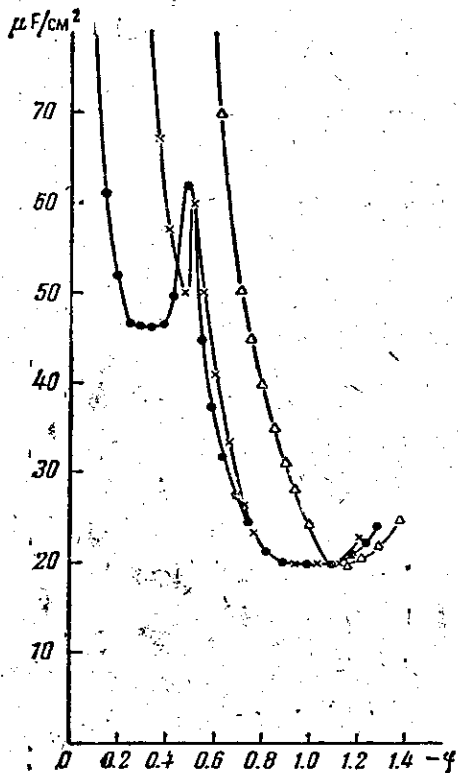


Рис. 2

● — $1N \text{ KCl}$; × — $1N \text{ KBr}$; Δ — $1N \text{ KI}$

Описанным методом были также сняты кривые емкости ртутного электрода в 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} N хлористом и бромистом калии и в 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} , и 10^{-5} N KJ. Растворы 10^{-4} N и 10^{-5} NKJ готовились на 10^{-3} NKCl. Было установлено, что минимальная емкость в 10^{-2} N растворе KCl равна $17 \mu\text{F}$ на 1 см^2 . Для раствора концентрации 10^{-3} N она делается равной $7,8 \mu\text{F}$ на 1 см^2 . Как видно из табл. 1, такие значения хорошо согласуются с данными Ворсиной и Фрумкина [2].

Таблица 1

Метод	Минимальная емкость, в $\mu\text{F}/\text{см}^2$	
	в 10^{-4} N KCl	в 10^{-3} N KCl
Однопериодный переменный ток (Ворсина и Фрумкин)	16	7,9
Коммутаторный	17	7,8

Следует, однако, отметить, что эти величины емкости могли быть получены лишь в результате весьма тщательной очистки применяемых реактивов. Особенно необходимым оказалось проведение измерений со свежеприготовленными растворами, не хранившимися продолжительное время в стекле.

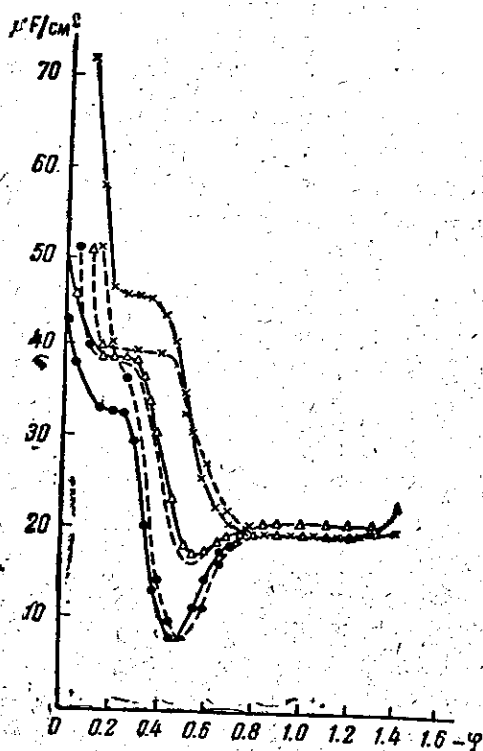


Рис. 3. ● — 10^{-1} NKJ; △ — 10^{-2} NKJ; ○ — 10^{-3} NKJ;
□ — 10^{-3} NKCl + 10^{-4} NKJ; × — 10^{-3} NKCl + 10^{-5} NKJ.

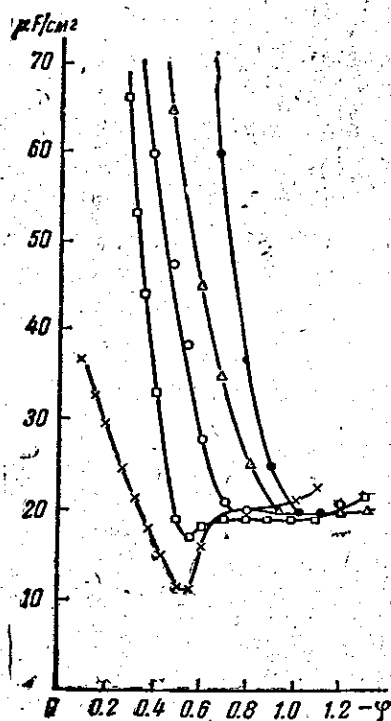


Рис. 4

Коммутаторный метод	Однопериодный переменный ток
×× 10 ⁻¹ NKCl	→ × — × — ×
△△ 10 ⁻² NKCl	→ △ — △ — △
●● 10 ⁻³ NKCl	→ ● — ● — ●

На рис. 3 приведены кривые емкости в разбавленных растворах хлористого калия. Пунктиром нанесены значения емкости из данных

Ворсиной и Фрумкина [2], полученных в одноперiodном переменном токе. Как видно из чертежа, оба метода дают кривые, совпадающие по форме и величине минимальной емкости. Только значение емкости на анодной площадке по нашим результатам заметно изменяется с концентрацией, тогда как по измерениям в одноперiodном токе оно оставалось постоянным в интервале концентрации от 10^{-1} до $10^{-3} N$. Однако в более поздней работе [5] Ворсина и Фрумкин установили в растворах бромистого калия и серной кислоте зависимость аналогичную найденной нами.

В полном согласии с выводами работы Ворсиной и Фрумкина [5] находятся результаты наших наблюдений над изменением значения минимальной емкости по мере увеличения адсорбируемости аниона. Так, если в растворах хлористого калия минимум достаточно выражен уже при концентрации $10^{-2} N$ (рис. 3), то для Br^- он становится вполне отчетливым лишь при разведениях порядка $10^{-3} N$. В присутствии сильно адсорбирующегося I^- (рис. 4), даже в растворах $10^{-4} N$ минимум едва обозначается и лишь при разбавлениях $10^{-5} N$ он углубляется до $12 \mu\text{F}$ на 1 см^2 .

В заключение считаем приятным долгом выразить благодарность акад. А. Н. Фрумкину за постоянный интерес и указания при проведении настоящей работы.

Выводы

Полученные новым методом экспериментальные данные для емкости ртутного электрода в крепких растворах хлористого, бромистого и иодистого калия подтверждают реальность наблюдаемого в переменном токе максимума анодное нулевой точки заряда и подъема анодной ветви кривой вплоть до крайне анодной поляризации, приводящей к растворению ртути. Результаты измерений показывают, что Br^- и, особенно, I^- , легче деформируются, чем Cl^- , дают окончательный подъем анодной ветви кривой емкости значительно раньше, закрывая максимум полностью в растворах иод-иона, и частично, для бром-иона. Данные для разбавленных растворов подтверждают результаты измерений Ворсиной и Фрумкина, произведенные с помощью одноперiodного переменного тока и, в частности, появление минимума емкости вблизи точки нулевого заряда.

Физико-химический институт им. Карпова
Лаборатория поверхностных явлений
Москва

Поступила
19. X. 1946

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Борисова и М. Проскурнин, Acta physicochimica URSS, 4, 819, 1936.
2. М. Ворсина и А. Фрумкин, Докл. АН СССР 24, 918, 1939.
3. М. Ворсина и М. Проскурнин, Докл. АН СССР 24, 915, 1939.
4. Grahaite, J. Am. Chem. Soc. 63, 1207, 1941.
5. М. Ворсина и А. Фрумкин, Журн. физ. хим. 19, 171, 1945.