

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НУЛЕВЫХ ТОЧЕК ТВЕРДЫХ МЕТАЛЛОВ ПО ИЗМЕРЕНИЯМ ЕМКОСТИ ДВОЙНОГО СЛОЯ

II. ТАЛЛИЙ. КАДМИЙ. СВИНЕЦ

Т. И. Борисова и Б. В. Эршлер

В опубликованном ранее сообщении [1] впервые экспериментально доказана возможность определения нулевых точек (потенциалов нуля заряда) твердых металлов по измерениям емкости двойного электрического слоя в разбавленных растворах при поляризации электрода переменным током [2].

Пользуясь этим методом, в настоящей работе мы определили нулевые точки таллия и кадмия. Для этого вначале были измерены кривые зависимости емкости от потенциала на гладких таллиевых и кадмиевых электродах в растворах KCl , Na_2SO_4 и KOH *. При этом мы пользовались переменным током, частота которого варьировала от 1 до 2000 Hz. Испытуемым электродом первоначально были пластины таллия и кадмия, с поверхности которых перед опытом срезался тонкий слой металла. Видимая поверхность во всех случаях была близка к $0,5 \text{ см}^2$. Точность измерения емкости составляла 2%.

На рис. 1 изображены кривые дифференциальной емкости таллиевого электрода в разбавленных растворах хлористого калия, измеренные в 50-периодном переменном токе. Ордината выражает емкость в микрофарадах, рассчитанную на 1 см^2 , а абсцисса — потенциал электрода, отнесенный к нормальному каломельному электроду. Из этих кривых следует, что потенциал, отвечающий минимальной емкости, т. е. потенциал точки нулевого заряда, равен для таллия — 1,1 V; таким образом, его нулевая точка расположена на 0,6 V отрицательнее потенциала нулевого заряда ртути. Положение нулевой точки таллия было проверено в опытах с добавлением органического капиллярно-активного вещества.

На рис. 2 кривая 2 снята в присутствии амилового спирта в концентрации 0,1 мол/литр. В данном случае, так же как и на свинцовом электроде [1], в области потенциала нулевого заряда происходит резкое снижение емкости, связанное с увеличением толщины двойного слоя, вследствие адсорбции молекул органического вещества. Процесс десорбции при возрастании катодной поляризации, выражающейся на кривой емкости характерным «пиком» [3], наступает при — 1,5 V.

Разность потенциалов нулевых точек таллия и ртути в 0,6 V находится в хорошем согласии с результатами С. Карпачева и А. Г. Стромберга [4], получивших для разности потенциалов максимумов электрокапиллярных кривых этих металлов в расплавленных солях значение 0,55 V. Величина эта согласуется и с разностью точек нулевого заряда тех же металлов, определенных П. А. Ребиндером и Е. К. Венстром [5] по зависимости твердости металлов от поляризации (0,47 V).

Из рассмотрения аналогичных кривых емкости гладкого кадмиевого электрода на рис. 3 следует, что точка нулевого заряда кадмия лежит при потенциале — 1,2 V, т. е. она смещена по отношению ртутного нуля на 0,7 V.

* Описание электрической схемы и прибора см. [1].

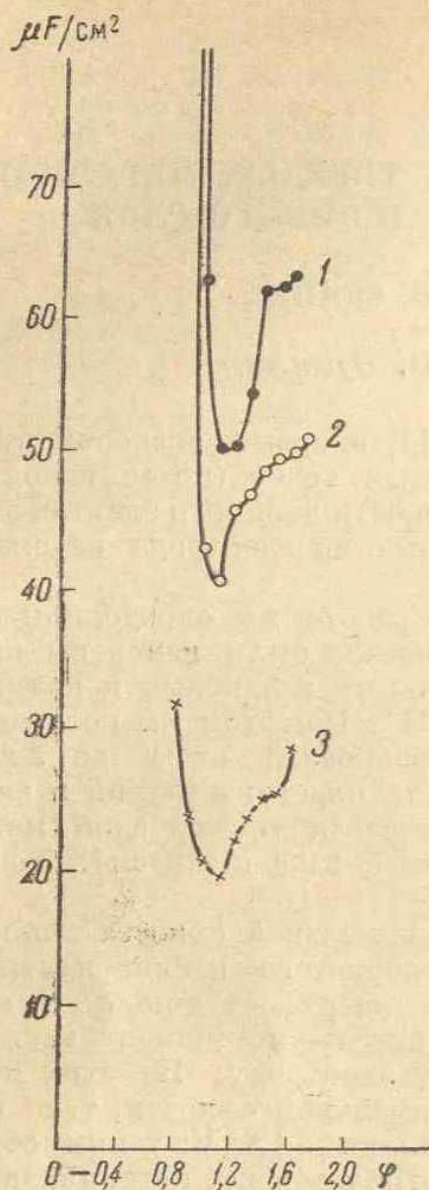


Рис. 1. 1 — Tl в 10^{-1} N KCl 50 Hz, 2 — Tl в 10^{-2} N KCl 50 Hz, 3 — Tl в 10^{-3} N KCl 50 Hz

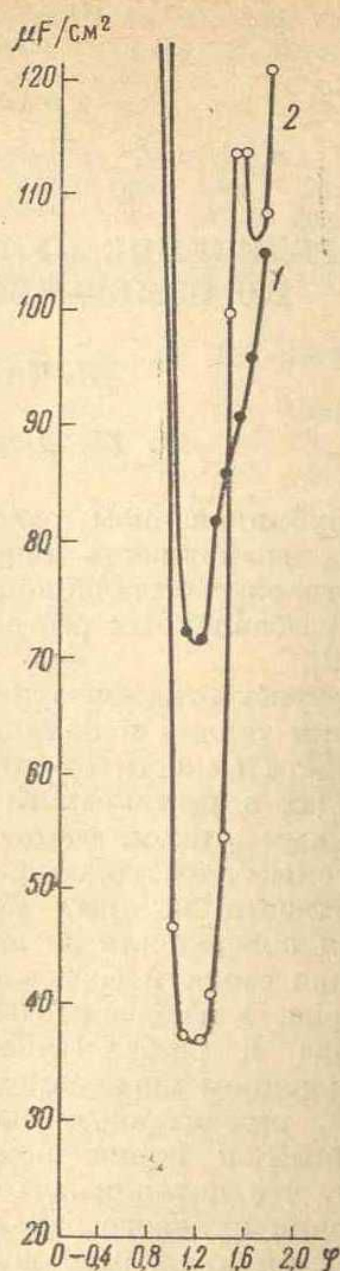


Рис. 2. 1 — Tl в 1 N KCl 50 Hz, 2 — Tl в 1 N KCl + амил. спирт 50 Hz

Таблица 1

Металл	Потенциал минимальной емкости в разбавленных растворах	Потенциал максимума элек. напилья. кривой в расплавах	Потенциал максимума кривой твердости	Контактные потенциалы
Ртуть *	0,00	0,00	0,00	0,00
Свинец	-0,46	-0,37	-0,35	-0,58[7] — 0,38[8]
Таллий	-0,60	-0,55	-0,47	-0,68[7] — 0,84[9]
Кадмий	-0,70	-0,53	—	-0,52[7] — 0,66[10]

* Потенциал нулевой точки ртути принят за нуль потенциала.

В последнее время С. Карпачевым и М. Смирновым [6] измерен контактный потенциал пар металлов: олово-свинец и олово-таллий. Из данных этих авторов следует, что контактная разность потенциалов свинец-таллий составляет $-0,18$ V. Это значение близко к полученной нами величине сдвига потенциала точек нулевого заряда свинец-таллий $-0,13$ V.

В табл. 1 сопоставлены значения потенциалов нулевых зарядов металла, полученные тремя независимыми методами, с контактной разностью потенциалов.

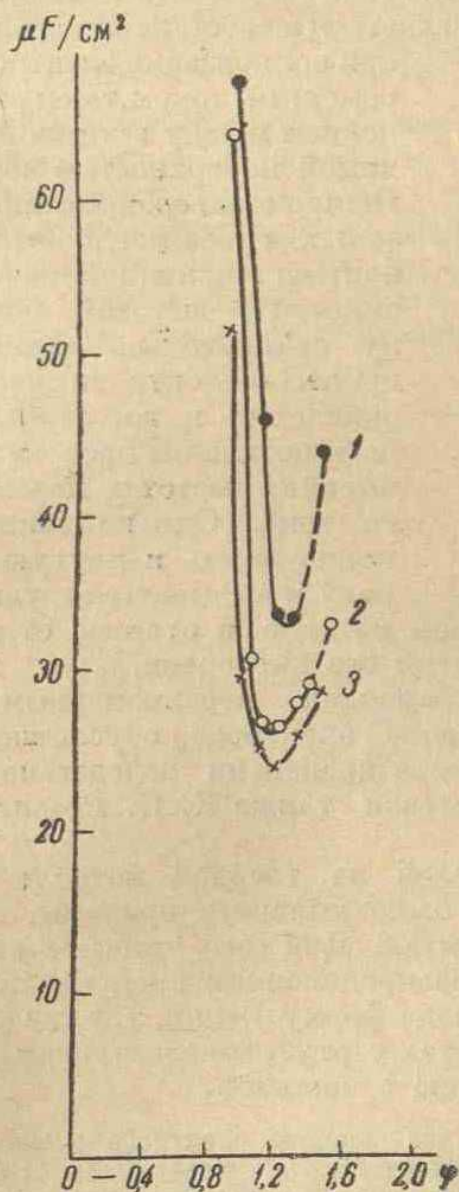


Рис. 3. 1 — Cd в 1 N KCl 200 Hz, 2 — Cd в 10^{-2} N KCl 200 Hz, 3 — Cd в $5 \cdot 10^{-3}$ N KCl 200 Hz.

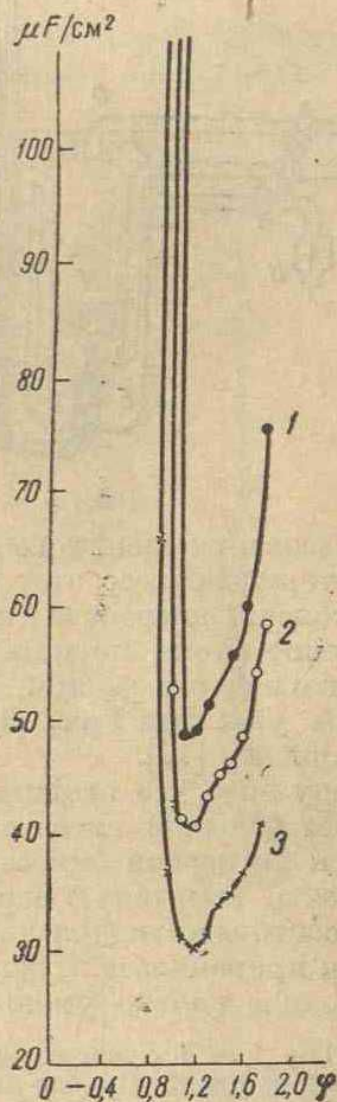


Рис. 4. 1 — Tl в 1 N KCl 200 Hz, 2 — Tl в 1 N KCl 500 Hz, 3 — Tl в 1 N KCl 2000 Hz.

Близость значений разностей контактных потенциалов и разностей нулевых точек для изученных металлов подтверждает теорию А. Н. Фрумкина о связи между этими величинами [11].

Необходимо отметить, что нам не удалось приготовить пластины таллия и кадмия с идеально гладкой, хорошо воспроизводимой поверхностью. Поэтому результаты отдельных опытов по абсолютным значениям емкости не всегда могли быть сравнимы друг с другом. Кривые зависимости емкости от потенциала, первоначально измеренные на пластинах таллия и кадмия, по своей форме несколько отличны от ртутной. Так, при отрицательном заряде поверхности емкость двойного слоя непрерывно

возрастает с ростом катодной поляризации. Аналогичный ход наблюдался и на свинцовом электроде [1].

При рассмотрении кривых рис. 4 обращают на себя внимание, во-первых, ненормально высокие величины емкости, доходившие до $50 \mu F/cm^2$ при отрицательном заряде поверхности, и, во-вторых, весьма сильная дисперсия емкости с повышением частоты переменного тока. В отдельных измерениях на таллии в 1 *N* растворе хлористого калия при увеличении частоты в 10 раз емкость снижалась в средней части кривой на 20—30%. Первый эффект мог быть объяснен как наличием на поверхности металла окисного или гидридного слоя, частично окисляющегося и восстанавливающегося

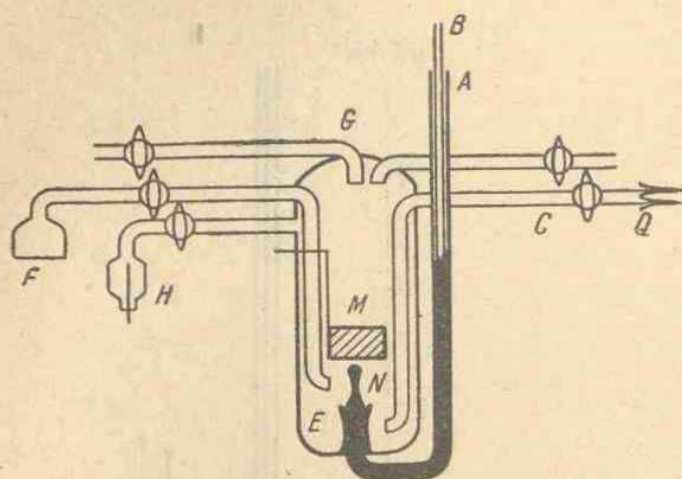


Рис. 5

ми образования двойного слоя на твердом металле, в отличие от ртути, для которой процесс этот идет практически без дисперсии.

Наконец, дисперсия может быть вызвана неравномерным распределением тока по поверхности твердого электрода, обусловленного неправильной его формой. На возможность дисперсии вследствие этой причины указывал Грэм [12], а впоследствии также К. И. Розенталь и Б. В. Эршлер [13].

Ввиду того что свойства двойного слоя на твердом металле представляют большой интерес, желательно было выяснить причины, приводящие к дисперсии емкости в наших опытах. Для того чтобы исключить дисперсию, вызванную неравномерным распределением тока, мы попытались воспроизвести для твердого электрода форму капли, т. е. ту форму, которая применялась в упомянутых работах с ртутным электродом [12, 13] и позволила сильно уменьшить дисперсию с частотой.

Прибор для получения такого каплевидного твердого электрода схематически изображен на рис. 5. Прибор изготовлен из нецекского стекла. Через трубку С, которая может вращаться на шлифе Q, производилось насыщение ячейки водородом, который подвергался тщательной очистке от следов кислорода и паров воды. Краны употреблялись без смазки и заливки. Перед прибором после затворов и шлифов ставились змеевики, погруженные в жидкий воздух. Металл помещался в трубку А, переходящую в узкий капилляр N диаметром 0,3 мм с небольшим расширением на конце. Нижняя часть прибора вместе с трубкой А прогревалась в печи до температуры плавления исследуемого металла, после чего с помощью стеклянной палочки В, соединенной с микрометрическим винтом, производилось выдавливание расплавленного металла. Образовавшаяся на поверхности капилляра капля постепенно охлаждалась в атмосфере водорода. До момента ее полного затвердения производилось легкое давление на массу металла в трубке А. После получения капли краны закрывались и прибор переворачивался вокруг шлифа Q, как возле оси, в положение для измерения. (При этом шлиф Е оказывался верхней частью прибора.)

Таким образом, разработанный нами метод получения металлических затвердевших капель позволял производить измерения на электродах, не выносившихся на воздух. Однако в некоторых опытах мы получали каплевидные электроды в отдельных стеклянных муфтах. В этих случаях готовые электроды после охлаждения выносились на воздух и затем вставлялись в основную ячейку для измерения на шлифе Е. Такие электроды после погружения их в раствор подвергались продолжительной катодной

при поляризации электрода переменным током, так и расхождением между истинной и видимой поверхностью металла. Наличие адсорбированных газовых слоев могло бы также явиться и причиной дисперсии емкости с частотой, поскольку сравнительно медленные процессы электрохимического окисления и восстановления не успевают бы протекать при высоких частотах переменного тока. Однако дисперсия может иметь и другую природу и вызываться трудностями

поляризации для удаления образовавшихся окислов. Раствор предварительно насыщался водородом. Через трубку *g* он передавливался в прибор. В момент соприкосновения с электродом включался поляризующий ток. Вспомогательным электродом для поляризации переменным током служил платинированный платиновый цилиндр *M* (12 мм диаметром и 12 мм высоты). Расстояние между исследуемым металлом и стенками цилиндра было 1 мм. Поляризация постоянным током производилась через платиновый электрод *H*, отделенный от ячейки краном. Потенциал измерялся относительно нормального каломельного электрода *F*. Поверхность каплевидного электрода вычислялась по его диаметру, находимому с помощью горизонтального микроскопа. За диаметр принималось среднее значение его горизонтального и вертикального диаметров. Величина исследуемой поверхности была во всех опытах близка к 0,1 см². Измерения производились на свинцовом и кадмиевом электродах в растворах хлористого калия от $5 \cdot 10^{-3}$ до 1 *N* концентрации. Последовательная смена раствора от низких концентраций к высоким осуществлялась в атмосфере водорода.

Кривые зависимости емкости от потенциала для каплевидных электродов, как видно из рис. 6 и 7, по своей форме чрезвычайно близки к ртутным и существенно отличаются от пластинчатых электродов. Действительно, на этих кривых, как и на кривых для ртути, имеется значительная область потенциалов, отвечающая почти постоянной емкости, рав-

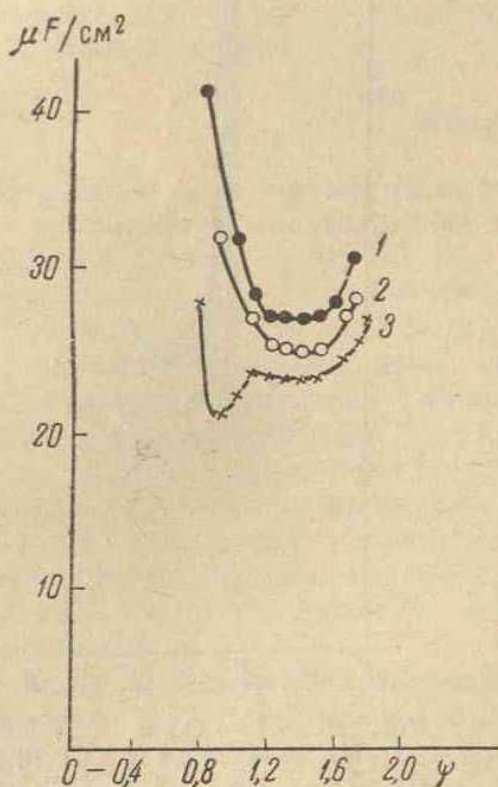


Рис. 6. 1 — Pb в 1 *N* KCl, 2 — Pb в 10^{-1} *N* KCl, 3 — Pb в 10^{-2} *N* KCl

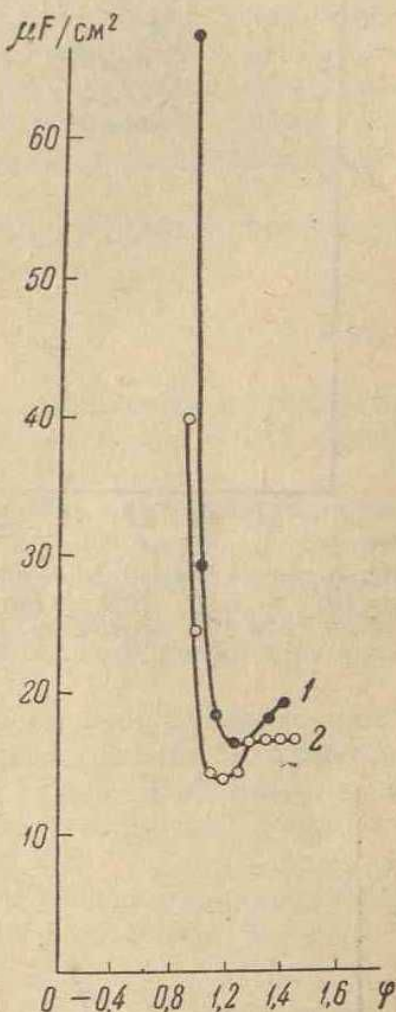


Рис. 7. 1 — Cd в 1 *N* KCl 200 Hz, 2 — Cd в 10^{-2} *N* KCl 200 Hz

ной 23—27 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$. Сходство с ртутным электродом выражается и в изменении формы кривой с разбавлением. Так, в 0,01 *N* растворе на кривой емкости при потенциале нуля заряда появляется минимум; кроме того, как и в случае ртути, при таком разбавлении сохраняется некоторый интервал потенциалов, в котором емкость остается почти постоянной. Наконец, что особенно важно, для каплевидного электрода весьма сильно уменьшается дисперсия емкости с частотой (рис. 8). Как видно из рис. 9, дисперсия эта почти исчезает в разбавленных растворах. Большие емкости на участках кривых рис. 6 и 7, проведенные пунктиром, необходимо рассматривать, как «псевдоемкости» [14], обусловленные

процессом выделения водорода, так как подъем кривой с увеличением отрицательного заряда поверхности сопровождался заметным возрастанием постоянного тока, доходящего, например при потенциале $-1,6$ В, до плотности в $1,3 \cdot 10^4$ А/см². Так как «пseudоемкость» должна наблюдаться

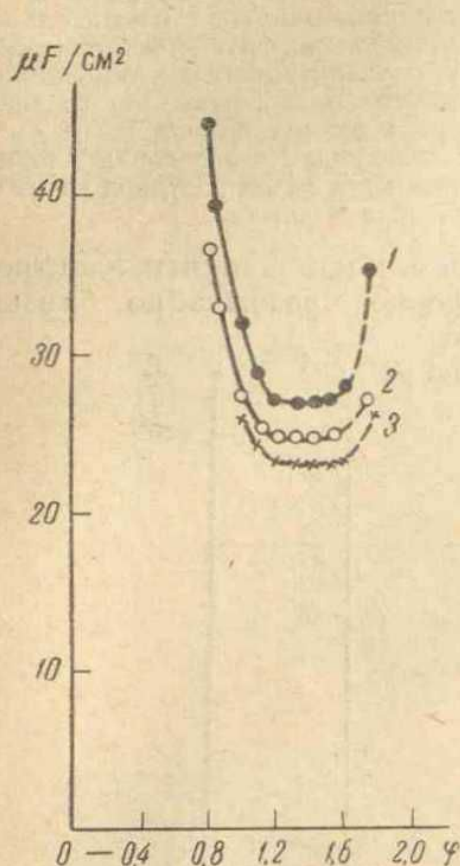


Рис. 8. 1 — Pb в 1 N KCl 200 Hz,
2 — Pb в 1 N KCl 2000 Hz,
3 — Pb в 1 N KCl 4000 Hz

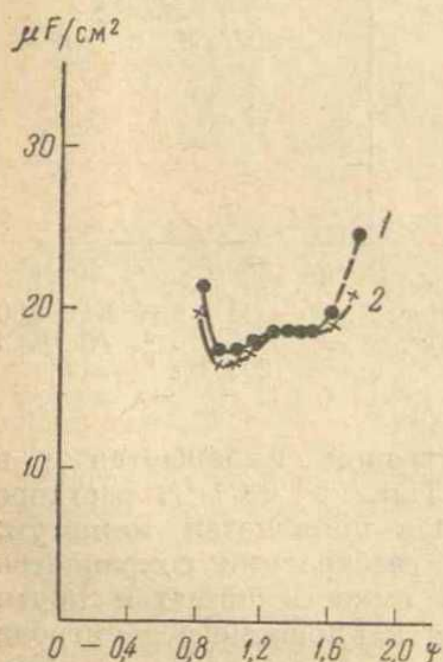


Рис. 9. 1 — Pb в 10^{-2} N KCl 200 Hz,
2 — Pb в 10^{-2} N KCl 1000 Hz

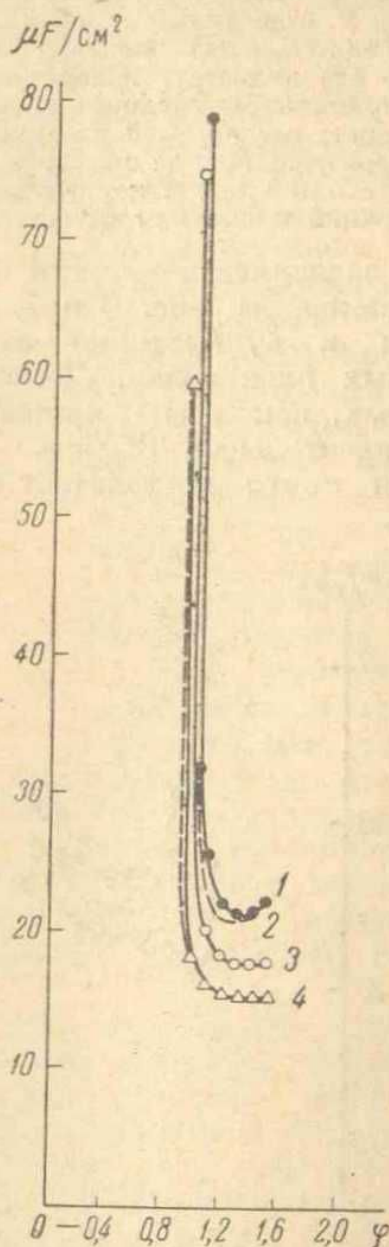


Рис. 10. 1 — Cd в 1 N KCl 200 Hz, 2 — Cd в 1 N KCl 1000 Hz,
3 — Cd в 10^{-2} N KCl 200 Hz, 4 — Cd в 10^{-2} N KCl 1000 Hz

несмотря на то, что в применяемой нами схеме разделяется омический и емкостный компоненты электрода. Причина этого становится понятной, если учесть, что «сопротивление», обусловленное выделением водорода, присоединено как бы параллельно емкости двойного слоя, в то время как в нашей схеме эта параллельная комбинация уравновешивается последовательно соединенными емкостью и сопротивлением. В таких условиях уменьшение параллельного «сопро-

тивления» (т. е. возрастание скорости выделения водорода) должно при прочих равных условиях привести к возрастанию последовательно присоединенной емкости в уравнивающей схеме.

Поскольку емкость двойного слоя в катодной ветви кривой в этих опытах близка к значениям для ртути, то большая емкость, наблюдавшаяся нами на механически обработанных пластинах таллия и кадмия, очевидно, должна быть объяснена лишь расхождением истинной поверхности этих электродов с видимой.

Сильное снижение дисперсии для каплевидных электродов по сравнению с пластинчатыми указывает, что для последних дисперсия обусловлена неравномерным распределением тока.

Некоторые опыты указывают, что дисперсия с частотой обусловлена не только формой электрода, но и характером его поверхности. Действительно, на кадмиевых пластинчатых электродах, оплавленных в водороде, но сохранивших свою прежнюю форму, дисперсия сильно уменьшалась, как видно из кривых рис. 10. Повидимому, неравномерность распределения тока на электроде частично вызывается отличием его поверхности от идеально гладкой. Дальнейшее изучение этого вопроса представляет интерес для уточнения методики измерения емкости двойного слоя на твердых металлах.

Выражаем благодарность академику А. Н. Фрумкину за постоянный интерес к данной работе

Выводы

1. Определены нулевые точки на таллии и кадмии методом измерения емкости, оказавшиеся равными соответственно — 0,6 и — 0,7 В относительно нулевой точки ртути.

2. Доказано, что ряд особенностей кривых емкости для пластинчатых твердых электродов, отличающих их от кривых для ртути (а именно: большие значения емкости при отрицательном заряде поверхности, дисперсия емкости с частотой и разбавлением раствора, отличие формы кривой емкости от кривой для ртути), обусловлен неравномерным распределением тока в случае этих электродов.

3. Описан метод получения электродов в форме затвердевшей капли и показано, что для таких электродов из свинца и кадмия получаются кривые емкости, весьма сходные с кривыми для ртути. Тем самым доказано сходство свойств двойного электрического слоя на твердом и жидком металле.

4. На примере свинца, таллия, кадмия и ртути подтверждена справедливость теории А. Н. Фрумкина о связи между нулевыми точками и контактными потенциалами.

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

Поступила
27. V. 1949

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. И. Борисова, Б. В. Эршлер и А. Н. Фрумкин, Журн. физ. хим., **22**, 925, 1948.
2. М. А. Ворсина и А. Н. Фрумкин, ДАН, **24**, 918, 1939; А. Н. Фрумкин, Изв. Акад. Наук, серия химич., **3**, 1940.
3. М. А. Проскурнин и А. Н. Фрумкин, Trans. Far. Soc., **31**, 110, 1935; А. В. Городецкая и М. А. Проскурнин, Журн. физ. хим., **12**, 411, 1938; А. П. Ксенофонов, М. А. Проскурнин и А. В. Городецкая, Журн. физ. хим., **12**, 408, 1938.
4. С. Карпачев и А. Г. Стромберг, Журн. физ. хим., **18**, 47, 1944.
5. П. А. Ребиндер и Е. К. Венстрем, Журн. физ. хим., **19**, 1, 1945.
6. С. Карпачев и М. Смирнов, Журн. физ. хим., **21**, 1205, 1947.

7. O. Klein u. E. Lange, Z. Elektroch., 558, 1938.
 8. D'Ausu. E. Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, 192, Berlin, 1943.
 9. R. Suhrmann u. H. Csesch, Z. Physik, Chem., (13) 28, 215, 1935.
 10. R. Schulze, Z. Physik, 92, 212, 1934.
 11. А. Н. Фрумкин, Сообщения о научно-технических работах, вып. 24; Вторая конференция по физико.-химич. вопросам, 116, 1928; Изв. хим. отд. Акад. Наук, 223, 1945; М. И. Темкин, Изв. хим. отд. Акад. Наук, 235, 1946.
 12. C. Grahame, Journ. Am. Chem. Soc., 68, 301, 1946.
 13. К. И. Розенталь и Б. В. Эршлер, Журн. физ. хим., 22, 1344, 1948.
 14. Т. И. Борисова и М. А. Проскурнин, Acta Phys.-Chim. URSS, 44, 819, 1936; C. Grahame, J. Am. Chem. Soc., 63, 1207, 1941.
-