

Изъ лабораторіи физической и неорганической химіи  
Императорскаго Новороссійскаго Университета.

Движенія капель ртути подъ дѣйствіемъ электриче-  
скаго тока.

А. Фрумкина.

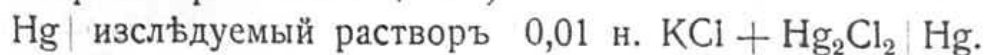
При прохожденіи электрическаго тока черезъ какой-нибудь проводящій растворъ, въ которомъ находится капля ртути, происходятъ весьма любопытныя измѣненія формы послѣдней, открытыя и изслѣдованныя Кристиансеномъ<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Drud. Ann. 12. 1072 (1903).

Явленіе носить слѣдующій характеръ. Предположимъ, что капля заряжена относительно раствора положительно. При прохожденіи тока на сторону капли, обращенной къ аноду, концентрація іоновъ ртути уменьшится, и поверхностное натяженіе увеличится; на сторонѣ же обращенной къ катоду произойдетъ обратное. Вслѣдствіе этого равновѣсіе будетъ нарушено и поверхностные слои ртути и воды начнутъ двигаться въ сторону большаго поверхностнаго натяженія, такъ что конецъ капли, обращенный къ катоду, сплющится, а конецъ, обращенный къ аноду, удлинится, и вся капля приметъ яйцевидную форму. Вода, текущая къ острому концу капли, выталкивается ее и вся капля начинаетъ двигаться тупымъ концомъ впередъ, т. е. къ катоду. Если капля свободно падаетъ въ жидкости, то она соотвѣтственно отклонится отъ вертикальной линіи паденія. Если растворъ не слишкомъ хорошо проводитъ токъ, такъ что достаточное количество электричества проходитъ черезъ каплю, то эти отклоненія уже при токахъ въ 0,01 амп. могутъ достигнуть нѣсколькихъ см. При болѣе сильныхъ токахъ, когда поверхностное натяженіе на сторонѣ обращенной, къ аноду, достигаетъ максимальнаго значенія и переходитъ за него, на каплѣ образуется кольцеобразная перемычка, которая, при дальнѣйшемъ усиленіи тока, движется къ концу, обращенному къ катоду. Въ концѣ концовъ капля разрывается на двѣ части.

Очевидно, что если капля будетъ заряжена относительно раствора отрицательно, напр. въ растворѣ ціанистаго калия, всѣ движенія будутъ совершаться въ обратномъ направленіи. Я воспользовался этими явленіями, а именно отклоненіемъ свободно-падающихъ капель, для нахождения „нулевого“ раствора, т. е. такого раствора, въ которомъ ртуть имѣла бы максимальное поверхностное натяженіе. Какъ извѣстно, классическая теорія электро-капиллярности принимаетъ, что потенциалъ ртути относительно такого раствора равенъ нулю.

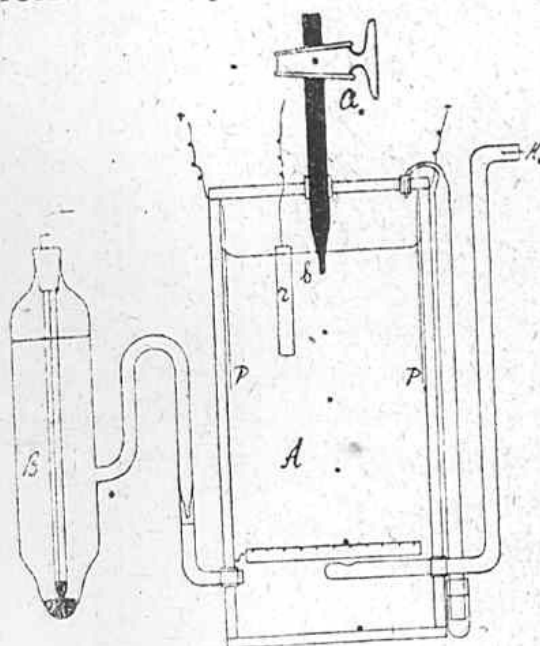
Методъ работы заключался въ томъ, что къ  $\frac{1}{100}$  раствору KCl прибавлялись возрастающія количества  $\text{HgCl}_2$ ; затѣмъ опредѣлялся знакъ отклоненія ртути въ каждомъ растворѣ и электромоторная сила цѣпи<sup>1)</sup>:



<sup>1)</sup> Palmacr Zeit. phys. chem. 59, 129 (1907).

Очевидно, что если мы имѣемъ растворъ, въ которомъ ртутныя капли не отклоняются, и если изложенныя соображенія вѣрны, то измѣреніе электромоторной силы указанной цѣпи должно намъ дать то-же значеніе для потенціала санинормальнаго электрода, какое получается по обычнымъ электрокапиллярнымъ способамъ. Предварительные опыты показали, что измѣренія необходимо производить въ атмосферѣ водорода, такъ какъ въ присутствіи кислорода воздуха потенціалъ ртути относительно раствора ціанистаго калия быстро измѣняется.

Опыты производились слѣдующимъ образомъ: сосудъ А, (фиг. 1.) сдѣланный изъ плоскопараллельныхъ пластинокъ стекла, наполнялся помощью особаго приспособленія (на рис. оно опущено) свѣже прокипяченнымъ растворомъ, не бывшимъ въ соприкосновеніи съ воздухомъ. Затѣмъ черезъ жидкость пропу-



Фиг. 1.

скаки токъ водорода и измѣряли потенціалъ цѣпи, состоявшей изъ санинормальнаго электрода В и изъ пластинки амальгмированной платины r въ изслѣдуемомъ растворѣ. Черезъ нѣкоторое время этотъ потенціалъ принималъ постоянное значеніе. Тогда открывали кранъ а и ртуть начинала капать изъ отверстія b небольшими каплями діаметромъ въ 2,2 мм. Теперь черезъ платиновые электроды pp. пропускали весьма слабый токъ въ 0,001—0,003 амп. и наблюдали по шкалѣ з знакъ отклоненія падающихъ капель ртути. Такъ какъ капли нѣсколько разбрасываются при паденіи, то точное опредѣленіе величины отклоненій, которыя вблизи нулевой точки весьма невелико, невозможно; однако, относительно знака отклоненія никакихъ сомнѣній не возникаетъ, по крайней мѣрѣ, пока отклоненія больше одного мм. При описанныхъ условіяхъ потенціалъ цѣпи во время опыта мѣнялся не болѣе чѣмъ на 2—3 милливольты; однако, растворы одинаковаго

состава, приготовленные въ разное время, даютъ довольно различныя значенія потенціала<sup>1)</sup>, такъ что я провожу только знакъ отклоненія въ зависимости отъ потенціала. Растворы были 0,01 н. относительно KCN и 0—0,0002 н. относительно  $\text{HgCl}_2$ ; + означаетъ отклоненіе къ катоду, — къ аноду.

| Потенціалъ. | Знакъ отклоненія. |
|-------------|-------------------|
| 0,620 в.    | +                 |
| 0,635 "     | +                 |
| 0,636 "     | +                 |
| 0,644 "     | —                 |
| 0,650 "     | —                 |
| 0,660 "     | —                 |

Мы видимъ, что нулевая точка лежитъ приблизительно при 0,640 в. Таково должно быть слѣдовательно значеніе потенціала санинормального электрода; для децинормального электрода отсюда получится 0,586 в., въ то время какъ Пальмеръ<sup>2)</sup> изъ опытовъ надъ капельными электродами въ растворахъ ціанистаго калия получилъ 0,572. Близкое согласіе этихъ чиселъ показываетъ правильность объясненія, даннаго Кристиансеномъ, но, конечно, ничего не говоритъ о томъ, являются ли эти числа дѣйствительно абсолютными значеніями потенціаловъ.

Я надѣюсь въ ближайшемъ будущемъ еще вернуться къ этому вопросу. Въ заключеніе считаю своимъ долгомъ, поблагодарить профессора Александра Николаевича Саханова за любезное содѣйствіе, оказанное мнѣ при выполненіи этой работы.