

В. С. Н. Х. С. С. Р.

№ 177. НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ УПРАВЛЕНИЕ № 177

Труды Химического Института имени Л. Я. Карпова
Выпуск 5

1-го ноября 1926 г.

СБОРНИК РАБОТ
ПО ЧИСТОЙ И ПРИКЛАДНОЙ ХИМИИ

ПОД РЕДАКЦИЕЙ ДИРЕКТОРА ИНСТИТУТА
А. Н. БАХА

ИЗДАНИЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОГО УПРАВЛЕНИЯ В. С. Н. Х.
МОСКВА — 1926

О ртутных капельных электродах.

А. Фрумкин и А. Донде.

Если ртуть течет из капиллярного отверстия тонкой струей в раствор электролита (рис. 1), то ее ионы будут осаждаться на увеличивающейся все время поверхности в том случае, если первоначальная концентрация

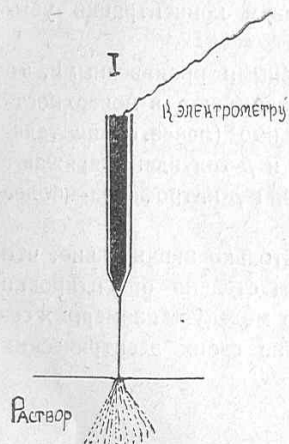


Рис. 1.

ионов ртути в растворе соответствует какой-либо точке восходящей ветви электрокапиллярной кривой; в противном случае будет иметь место обратное явление, именно — переход новых ионов ртути с капельного электрода в раствор. В обоих случаях концентрация Hg-ионов у того места струи, где последняя распадается на мелкие капельки, приближается по своей величине к концентрации, соответствующей нулевому значению плотности заряжения ртутной поверхности, т.е. максимуму электрокапиллярной кривой.

Условия, при которых потенциал капельного электрода действительно принимает значение, соответствующее максимуму электрокапиллярной кривой, были выяснены, как известно, Пашеном ¹⁾. Однако, как уже неоднократно отмечалось ²⁾, разность потенциалов между та-

ким капельным электродом и раствором ни в каком случае не может быть приравнена нулю, так как разность потенциалов, зависящая от адсорбции и ориентировки находящихся в растворе ионов и молекул растворенных веществ и самого растворителя, капельным электродом не уничтожается ³⁾. Напротив, при помощи капельного электрода эти адсорбционные разности

¹⁾ Wied. Ann. 43, 585 (1891).

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 103, 62 (1922).

³⁾ При этом мы исключаем из нашего рассмотрения тот случай, когда раствор содержит капиллярно-активное вещество в столь малом количестве, что его концентрация может быть существенно изменена капельным электродом, или, когда адсорбционное равновесие не успевает установиться на постоянно обновляющейся ртутной поверхности.

потенциалов могут быть даже определены, хотя и с меньшей точностью, чем из положения максимума электрокапиллярной кривой. Таким образом, ртутный капельный электрод Гельмгольца-Пашена измеряет адсорбционную разность потенциалов на границе ртуть/раствор, сводя к нулю часть разности потенциалов, обусловленную обменом ионов. Между первой величиной и адсорбционной разностью потенциалов на границе воздух/раствор, совпадающей в этом случае со всей разностью потенциалов и могущей быть измеренной по методу Кенрика при помощи накаливаемой проволоки или радиоактивного зонда ¹⁾, существует тесная связь, о которой уже многократно упоминалось ²⁾ и которая будет подвергнута более детальному разбору в одной из последующих работ. Само собой разумеется, однако, что обе эти величины ни в коем случае нельзя считать идентичными, они различаются не только количественно, но в некоторых случаях даже и по знаку, так, например, иодистый тетрапропиламмоний дает на границе воздух/раствор положительный, а на границе ртуть/раствор отрицательный эффект ³⁾.

Можно, однако, так использовать ртутный капельный электрод, что при его помощи сделается возможным измерение разности потенциалов на границе воздух/раствор. Для этого необходимо, чтобы ртуть вовсе не приходила в соприкосновение с раствором, и чтобы распад струи на капельки происходил в пространстве, стенки которого смачивались бы исследуемым раствором. Ясно, что действие такого электрода уже чисто электростатическое и не имеет ничего общего с изменением концентрации ионов в растворе. Приспособление подобного рода уже пробовали применять Экснер и Тума ⁴⁾, правда без особенного успеха. Они пускали струю ртути вдоль оси цилиндра из фильтровальной бумаги, пропитанного исследуемым раствором, и хотели таким образом определить значение потенциала внутри раствора, пренебрегая скачком потенциала на границе воздух/раствор. Метод этот, однако, неприемлем и со стороны экспериментальной, так как применение бумажного цилиндра неизбежно приводит, как нам пришлось убедиться, к загрязнению поверхности жидкости.

¹⁾ Фрумкин. Сборник работ Карповского Института, № 4, стр. 79.

²⁾ Сборник работ Карповского Института № 3, стр. 21; № 2, стр. 124.

³⁾ В появившейся недавно работе Гейровского (Heugowsky) Journ. phys. Chem. 29 (1925) при посредстве кругового процесса, при котором ионы пропускаются через границу газ/раствор, выводится математическая зависимость между разностями потенциалов на границе металл/раствор и на границе газ/раствор. Однако, такой путь приводит к неправильному выводу, так как разность потенциалов на границе газ/раствор соответствует при обыкновенных условиях адсорбционному равновесию растворенного вещества, а никак не равновесию распределения ионов раствора между обоими фазами: раствором и газом. Последнее могло бы установиться лишь в том случае, если бы концентрация ионизированных молекул растворенных солей имела бы конечное значение для газовой фазы, и соответствующая ему разность потенциалов была бы принципиально совершенно отличной от наблюдающейся.

⁴⁾ Sitzungsber. der Wien. Akad. 97, 917 (1888), 100, 607 (1891).

Удовлетворительные результаты получаются при применении видоизмененного метода Кенрика, если исследуемому раствору дать течь по стенкам цилиндрической стеклянной трубки, а водную струю Кенриковской установки заменить струей ртути (рис. 2). Пуская в напаянный на трубку стаканчик сначала 0,01 норм. KCl, а затем—исследуемый раствор и компенсируя наблюдающиеся при этом изменения отклонения электрометра (см. предыдущую работу), можно определить разность потенциалов на границе воздух/раствор. При этом следует, однако, заметить, что разность потенциалов на границе воздух/ртуть далеко не так постоянна, как на границе воздух/вода: не только с различными капиллярами, но даже и с одним и тем же капилляром, если измерения производились в различные дни, получались для электромоторной силы цепи

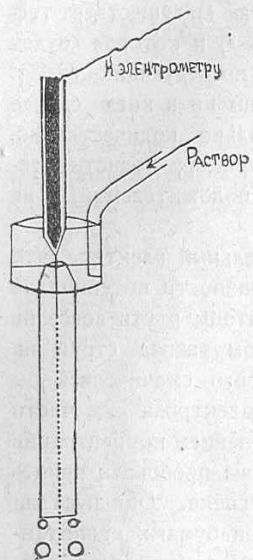


Рис. 2.

Hg/0,1 норм. KCl, Hg_2Cl_2 /0,01 норм. KCl, воздух/Hg значения, колеблющиеся в широких пределах от 0,1 до 0,3 вольта. По всей вероятности это непостоянство разности потенциалов на границе воздух/ртуть тесно связано с давно уже известным, но до сих пор еще не вполне выясненным явлением непостоянства поверхностного натяжения на границе воздух/ртуть. В виду этого измерения велись таким образом, что «нулевая точка», т. е. отклонение электрометра, соответствующее 0,01 норм. раствору KCl, определялась до и после каждого измерения и бралось среднее значение. Величина перемещения нулевой точки в течение одного измерения составляла в среднем около 10 милливольт.

Результаты измерений сопоставлены в таблице 1, при чем числа, помещенные в первой графе, получены при помощи прибора Кенрика с водяной струей, а числа второй графы—при помощи того же прибора, но со ртутной струей. Ртуть вытекала под давлением в 1,3 атм. из капиллярного отверстия диаметром около 100 μ . Капельный электрод был изолирован парафином и непосредственно соединен с квадрантным электрометром.

ТАБЛИЦА 1.

	c	I	II
Бензойная кислота.	0,009	64	64
	0,012	112	104
	0,018	220	199
	0,024	297	304

	c	I	II
Иодистый тетрапропиламмоний.	0,0062	95	89
	0,025	194	194
	0,10	392	410
Роданистый калий	2,0	— 87	— 86
Трихлоруксусная кислота	0,125	— 128	— 133
	0,20	— 220	— 251
	0,50	— 348*	— 344
Уксусно-этиловый эфир	0,05	350	252
	0,50	566	424

Как видно из этой таблицы, совпадение для нелетучих веществ удовлетворительно. Напротив, для легко летучего уксусно-этилового эфира наблюдается большое расхождение между обоими методами, чего, впрочем, и следовало ожидать, так как при большом парциальном давлении паров уксусно-этилового эфира над его водным раствором должно происходить осаждение его молекул на ртутной поверхности капельного электрода, влекущее за собой изменение пограничной разности потенциалов.

Для сравнения приведем еще адсорбционные разности потенциалов (в вольтах) на границе ртуть/раствор (адсорбционная разность потенциалов на границе Hg/H₂O или, что сводится к тому же самому, на границе Hg/норм. Na₂SO₄ была принята при этом равной нулю), вычисленные по смещению максимума электрокапиллярной кривой, частью на основании собственных измерений, частью на основании данных Гуи.

Бензойная кислота ¹⁾	0,01 норм. + 1,0 норм. Na ₂ SO ₄	0,00
Иодистый тетрапропил- аммоний	0,1 »	— 0,20
Роданистый калий ²⁾	1,0 »	— 0,22
Трихлоруксусная ки- слота	1,0 »	— 0,3 (неточно)

Как видно, числа эти резко отличаются от приведенных в таблице 1.

Заключение.

В настоящей работе была доказана возможность применения ртутного капельного электрода, который в своей классической форме измеряет адсорбционную разность потенциалов на границе ртуть/раствор, также и к измерению разности потенциалов на границе воздух/раствор.

¹⁾ Ann. de chim. et phys. (8) 8, 359 (1906).

²⁾ Ibid. (7) 29, 189 (1903).

Такое измерение может быть осуществлено при помощи прибора Кенрика, если заменить в последнем водяной капельный электрод ртутным. Полученные этим способом результаты при не слишком большой летучести растворенных веществ достаточно хорошо согласуются с полученными по методу Кенрика.

Москва,
Химический Институт
имени Л. Я. Карпова
июль 1926 г.