

ЭЛЕКТРОКАПИЛЛЯРНЫЕ СВОЙСТВА АМАЛЬГАМ

А. Фрумкин и Ф. Дж. Сервис

Электрокапиллярные кривые разбавленных амальгам различных металлов были исследованы Ротмундом,¹ Гуи² и Христиансенем.³ Авторы эти нашли, что максимум поверхностного натяжения разбавленных амальгам лежит при той же разности потенциалов между раствором и металлом, что и в случае чистой ртути. На этом основании часто высказывалось утверждение о независимости положения электрокапиллярного максимума от природы металлической фазы. Однако, при опытах с более концентрированной амальгамой сплава $\text{Bi} + \text{Pb} + \text{Sn}$, Гуи обнаружил весьма заметное смещение максимума и подобное же смещение наблюдалось и Ротмундом в случае амальгамы таллия. Последний приписал его, впрочем, ошибкам опыта, связанным с взаимодействием между раствором и амальгамой.

Электрокапиллярные кривые амальгам Tl в различных растворах были детально изучены Фрумкиным и Городецкой.⁴ Они нашли, что прибавление таллия вызывает значительное смещение максимума в сторону более высоких значений катодной поляризации металлической поверхности. Смещение это достигает 0,45 V в случае концентрированных амальгам; величина его сравнительно мало зависит от состава водной фазы. В цитированной работе была дана и математическая теория электрокапиллярных кривых амальгам, основанная на применении учения о равновесии поверхностей [Гиббс]. Из общих условий равновесия, данных Гиббсом, следует, что электрокапиллярные кривые амальгам должны подчиняться тому же самому дифференциальному уравнению Липпмана-Гельмгольца, с которым приходится иметь дело в случае чистых металлов:

$$\frac{d\sigma}{d\varphi} = E \quad (1)$$

¹ Rothmund. «Zts. f. phys. Chem.» 15, 1 (1894).

² Gouy. «Ann. de physique» (9) 7, 129 (1902).

³ Christiansen Drud. Ann. 16, 382 (1905).

⁴ «Z. phys. Chem.» 136, 451 (1928).

В ур. (1) σ обозначает поверхностное натяжение амальгамы в растворе, φ — разность потенциалов между раствором и амальгамой, величина же E равна электрическому заряду, несомому металлическими ионами, которые нужно ввести в раствор (или удалить из раствора, если $E < 0$), для того чтобы величина φ осталась постоянной при увеличении поверхности раздела между металлом и амальгамой на 1 см². Величина эта при известных допущениях¹ может считаться равной заряду единицы поверхности амальгамы.

Численные значения φ , приведенные в этой работе, отнесены к нормальному каломельному электроду.

В случае чистой ртути ур. (1) подверглось проверке различными методами,² для амальгам однако подобная проверка до сих пор еще не была выполнена.

В виду того значительного теоретического интереса, который представляет вопрос о форме и значении электрокапиллярных кривых амальгам, мы считали желательным восполнить этот пробел. Мы воспользовались для этого методом «нулевых растворов». Согласно Пальмаеру³ Смит и Моссу⁴ под «нулевым раствором» подразумевается такой раствор, в котором величина E равна нулю. Это означает, что в нулевом растворе не происходит изменения концентрации ионов металла при образовании свежей поверхности металл-раствор. Вследствие этого в нулевом растворе разность потенциалов между капельным электродом и покоящимся электродом из амальгамы того же состава должна равняться нулю. Измеряя электромоторную силу цепи — нормальный каломельный электрод | нулевой раствор | амальгама, не трудно найти значение φ , которое соответствует нулевому значению E (положение точки нулевого заряда). С другой стороны, измерения поверхностного натяжения позволяют найти величину φ_{max} , определяющую положение максимума электрокапиллярной кривой, в котором $\frac{d\sigma}{d\varphi}$ равно нулю.

Если уравнение (1) применимо к амальгамам, то значения φ , найденные по обоим методам, должны совпадать. Для случая чистой ртути аналогичные сопоставления были сделаны Смитом и Моссом. Мы применили метод нулевых растворов не только к амальгамам Tl, исследованным Фрумкиным и Городецкой, но и к амальгамам Cd, для которых пока не имеется электрокапиллярных данных.

¹ Ср. Фрумкин и Городецкая, loc. cit., а также Frumkin, Die Elektrokapillarkurve. Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, стр. 241, 269 (1928).

² Frumkin. «Z. f. phys. Chem.» 103, 55 (1922); Schofield. Phil. Mag. 50, 641 (1926).

³ Palmaer. «Z. f. phys. Chem.» 59, 129 (1907).

⁴ Smith and Moss. «Phil. Mag.» (6) 15, 478 (1908).

Метод

В течение этой работы мы пользовались двумя приборами. Кривые, изображенные на рисунке 3—6, были получены с установкой, схема которой дана на рис. 1. В начале же работы применялся сосуд с каучуковой пробкой, который однако оказался не достаточно герметичным для опытов с более разбавленными амальгамами, весьма чувствительными к кислороду воздуха.

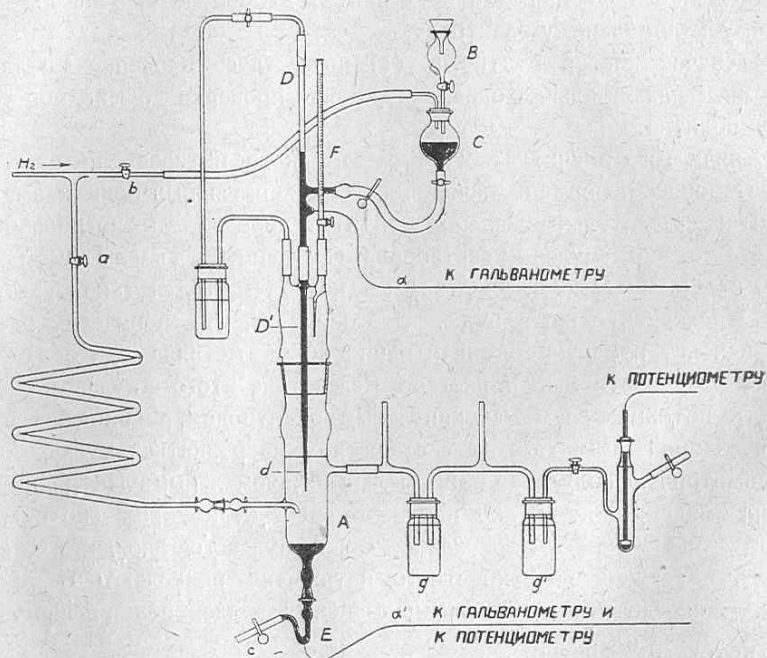


Рис. 1.

В других отношениях первоначальный прибор мало отличался от того, которым мы пользовались в дальнейшем. Кривые рис. 2 были получены с первым прибором. Опыты выполнялись следующим образом. Около 160 см^3 раствора вводились в А, амальгама же помещалась в В. После этого для удаления растворенного воздуха в течение получаса через раствор пропускался водород. С помощью кранов a и b водород можно было заставить итти и через С, D и D', освобождая таким образом и эту часть системы от воздуха. Водород получался из бомбы и очищался платинированным асбестом, нагретым до 500°, и длинной спиральной промывалкой, наполненной щелочным раствором окиси свинца. Все соединительные

трубки, лежащие между трубкой с асбестом и сосудом А, были сделаны из стекла, за исключением немногих коротких каучуковых соединений, которые были целиком погружены в ртуть. Каучуковые трубки предварительно кипятились со щелочью. Во время пропускания водорода зажим С открывался несколько раз, и некоторое количество раствора из А вытекало наружу. Узкая трубка Е наполнялась таким образом раствором, не содержащим воздуха. После того как вся система была очищена от воздуха, амальгама переводилась в С, а затем в трубку DD'. Когда амальгама достигала определенного уровня в D, она начинала течь через капиллярное отверстие d в раствор. Уровень амальгамы в D поддерживался постоянным постепенным поднятием сосуда С. Скорость истечения амальгамы равнялась приблизительно 25 см^3 в час. Через несколько секунд после того как амальгама начинала течь из d , она покрывала поверхность платиновой проволоки в трубке Е. Так как время, в течение которого платина находилась в соприкосновении как с амальгамой, так и с раствором, было очень коротко, то разложение амальгамы платиной было весьма незначительно. Бюретка F наполнялась 0,1 норм. раствором Tl_2SO_4 в случае амальгам таллия и нормальным раствором CdSO_4 , в случае амальгам Cd.

После того как капельный электрод находился в действии в течение достаточного промежутка времени, так что на дне сосуда А успевал образоваться широкий мениск амальгамы, в сосуд А вводились последовательно небольшие количества раствора из бюретки F. После каждого прибавления определялась как сила тока, который шел от капельного электрода к амальгаме на дне сосуда А, так и разность потенциалов между раствором и амальгамой. Сила тока измерялась гальванометром, полюсы которого были соединены с проводами α и α' . Чувствительность гальванометра равнялась $9 \cdot 10^{-8}$ ампера на деление шкалы, а его внутреннее сопротивление прилб. 90 Ω . Положительное значение силы тока означает, что ток течет во внешней цепи от α' к α ($E > 0$).

Разность потенциалов φ определялась с помощью потенциометра, полюсы которого были соединены с проводом α' и с нормальным каломельным электродом. Каломельный электрод был соединен с раствором в А с помощью двух сифонов и двух промежуточных сосудов. Оба сифона и сосуд g наполнялись тем же раствором, который вводился в начале опыта и в А. В сосуд g' вводился насыщенный раствор KCl.

Измерения величины φ в самом начале опыта, когда концентрация ионов, определяющих величину φ , еще очень мала, представляют некоторые трудности, так как потенциал амальгамного электрода в этих условиях обнаруживает значительные колебания. В этой же части кривой наблюдается еще следующий любопытный эффект: потенциал амальгамы

на дне сосуда делается более положительным (φ возрастает), когда капельки амальгамы, на которые разбивается капельный электрод, падают на ее поверхность. Явление это объясняется следующим образом: величина E в этих растворах отрицательна, и слияние капелек, т. е. уменьшение поверхности, должно вызывать понижение концентрации ионов металла амальгамы. Если концентрация этих ионов достаточно мала, то понижение это будет заметно сказываться на потенциале амальгамы. Это явление наблюдается, однако, только если провода α и α' разъединены. Если же соединить эти провода накоротко, то ток, который течет через цепь, сводит на-нет (подробнее см. ниже) изменения концентрации, вызываемые непрерывным увеличением поверхности амальгамы вблизи капельного электрода и непрерывным уменьшением ее у нижнего мениска. Поэтому измерения φ в начале опыта должны производиться при замкнутых α и α' . Эта мера предосторожности не является более необходимой после того, как в сосуд A были введены несколько десятых $см^3$ раствора из F . Повидимому, при более высоких концентрациях ионов металла амальгамы относительное значение изменения концентрации, вызванное слиянием капелек амальгамы с поверхностью нижнего мениска, делается слишком незначительным для того, чтобы заметно влиять на потенциал амальгамы.

Во время опытов с самыми разбавленными амальгамами мы убедились, что меры, принятые к устранению кислорода из системы, были не вполне достаточны. После прибавления значительных количеств (10 см^3 и более) раствора из F наблюдались значения силы тока, которые никак не могли быть объяснены существующей теорией этих явлений. Оказалось, однако, что эти отклонения были вызваны окислением амальгамы кислородом, растворенным в жидкости, находившейся в F , которая не освобождалась от воздуха. В этом можно было убедиться, сравнивая значения силы тока, наблюдавшиеся при описанных условиях, с теми значениями, которые получались, когда тот же объем раствора вводился из F в A до начала действия капельного электрода и освобождался там пропусканием водорода от растворенного воздуха. В последнем случае вышеупомянутые аномальные значения силы тока уже не наблюдались. Несомненно, что точность тех данных, которые были получены с наиболее разбавленными амальгамами, могла бы быть увеличена, если бы раствор в F предварительно освобождался от воздуха; однако, мы не думаем, чтобы этот источник ошибок имел заметное влияние на положения нулевой точки, приведенные в настоящей работе.

Ртуть, применявшаяся при приготовлении амальгам, очищалась обычным способом с помощью раствора азотно-кислой ртути. Кадмий был получен от Кальбаума, а таллий от одной американской фирмы. Послед-

ний содержал около 0,15% Pb. Более концентрированные амальгамы приготавливались растворением взвешенного количества металла в нагретой ртути, а более слабые — последовательными разбавлениями. В тех случаях, когда амальгамы содержали меньше 0,1% Cd и Tl, разбавление производилось внутри сосуда C , который предварительно наполнялся водородом, так как опыт показал, что концентрация разбавленных амальгам очень сильно меняется в соприкосновении с воздухом. Если перевести после окончания опыта амальгаму, которая прошла через раствор из E в какой-нибудь сосуд, затем перелить ее обратно в B и сделать с ней повторный опыт, то получающаяся при этом кривая всегда обнаруживает определенное смещение по сравнению с кривой первого опыта. Направление этого смещения указывает на уменьшение концентрации металла амальгамы, обусловленное, вероятно, окислением ее во время переноса от E к B . Явление это сильно выражено в случае разбавленных амальгам. Подобные расхождения между кривыми, полученными в двух опытах с одной и той же амальгамой, никогда не наблюдаются, если амальгама в обоих опытах была взята из одного и того же запаса или приготовлена в тождественных условиях.

Опытные данные: амальгамы Tl

Кривые, полученные с более концентрированными амальгамами, частью даны на рис. 2. Значения φ , при которых сила тока делается равной нулю, приведены во втором столбце табл. 1. Значения эти средние из нескольких определений.

ТАБЛИЦА I.

Амальгамы Tl в норм. $Na_2SO_4 + 0,01$ норм. H_2SO_4 и в норм. $Na_2SO_4 + 0,1$ норм. NaOH

% Tl	Точка нулевого заряда	$\varphi_{\max}$
1.0	0.668	0.67
10.0	0.792	0.80 (10.3%)
33.0	0.898	0.92 (33.3%)

В той же таблице даны значения $\varphi_{\max}$, заимствованные из работы Фрумкина и Городецкой. Так как неточность определений величины $\varphi_{\max}$ может достигнуть 0,01 или даже 0,02 V, то совпадение между обоими рядами значений φ можно считать вполне удовлетворительным. Измерения Фрумкина и Городецкой производились в присутствии небольших количеств H_2SO_4 или NaOH, и те же прибавки применялись поэтому и в нашей работе. Оба метода показывают, что величина P_h раствора не оказывает заметного влияния на поверхностный заряд амальгамы. Концентрация ионов Tl в нулевой точке сильно зависит

от состава амальгамы. В случае 33% амальгамы она настолько мала, что уже не может быть определена непосредственно из опыта. Количество Tl , которое содержится в исходном растворе до прибавления Ti_2SO_4 , благодаря окислению амальгамы следами кислорода, которые в этих условиях нельзя уже удалить из раствора, оказывается величиной того же порядка, что и количество, необходимое для достижения нулевой точки. Однако,

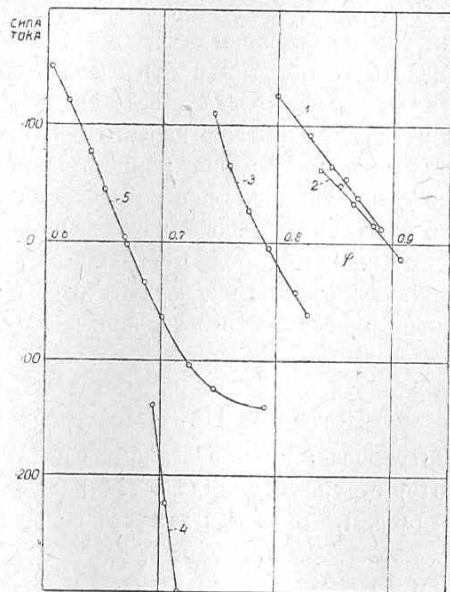


Рис. 2. Кривая 1. 33% амальгама Tl в норм. $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 0,01$ норм. $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Ti}_2\text{SO}_4$. Кривая 2. 33% амальгама Tl в норм. $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 0,1$ норм. $\text{NaOH} + \text{Ti}_2\text{SO}_4$. Кривая 3. 1% амальгама Tl в норм. $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 0,1$ норм. $\text{NaOH} + \text{Ti}_2\text{SO}_4$. Кривая 4. 10% амальгама Tl в норм. Na_2SO_4 насыщ. изоамиловым алкоголем $+ \text{Ti}_2\text{SO}_4$. Кривая 5. 1% амальгама Tl в норм. $\text{Na}_2\text{SO}_4 + -0,01$ норм. $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Ti}_2\text{SO}_4$.

исходя из значений φ , которые наблюдаются при более высоких концентрациях Ti_2SO_4 , и из положения точки нулевого заряда, можно без труда вычислить концентрацию ионов Tl в этой точке. Оказывается, что, если бы начальный раствор совершенно не содержал ионов Tl , то достаточно было бы прибавить к нему $0,04 \text{ см}^3$ $0,1$ норм. Ti_2SO_4 , чтобы превратить его в нулевой раствор. В случае 10% амальгамы соответствующее количество Ti_2SO_4 , равно $0,2 \text{ см}^3$, а в случае 1,0% амальгамы — $1,5 \text{ см}^3$. Последнее значение хорошо согласуется с результатами вычислений Фрумкина и Городецкой.

Кривая 4 рис. 2 заслуживает особого внимания. Как показал впервые Гуи,² присутствие амилового алкоголя сильно смещает максимум натяжения ртути в сторону меньших значений φ ; согласно измерениям Фрумкина и Городецкой, то же самое явление

наблюдается и в в случае амальгам Tl . Наблюдения эти подтверждаются кривой 4, которая показывает, что в присутствии амилового алкоголя величина E отрицательна при всех значениях φ , которые могут быть получены на опыте. Любопытно, что знак заряда поверхности, как это видно из сравнения кривых 3 и 4, может быть изменен прибавлением

неэлектролита, не влияющего на концентрацию ионов Tl . Подобный же эффект в случае чистой ртути наблюдается при прибавлении эфира к щелочному раствору HgO , как это было показано Фрумкиным.¹

Кривые, полученные с более разбавленными амальгамами Tl , изображены на рис. 3. Наклон их нельзя непосредственно сравнивать с на-

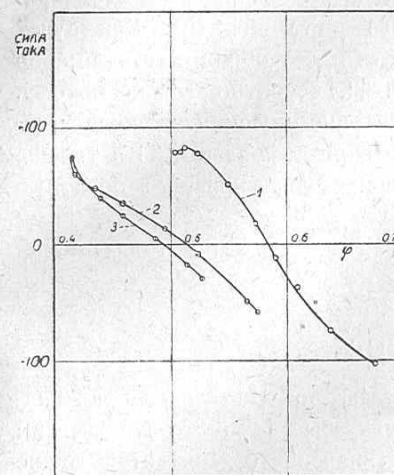


Рис. 3. Амальгамы Tl в норм. Na_2SO_4 . Кривая 1. 0,1% амальгама Tl в норм. $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Ti}_2\text{SO}_4$. Кривая 2. 0,01% амальгама Tl в норм. $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Ti}_2\text{SO}_4$. Кривая 3. 0,001% амальгама Tl в норм. $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Ti}_2\text{SO}_4$.

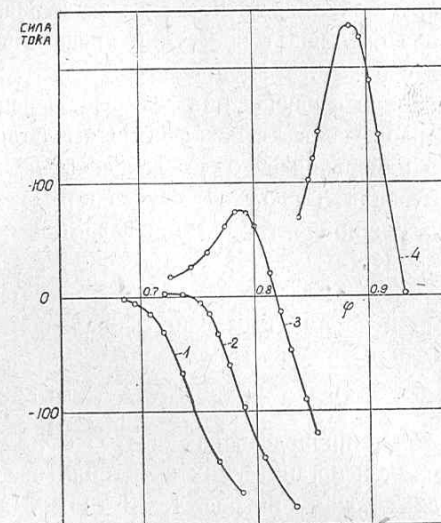


Рис. 4. Кривая 1. 4,8% амальгама Cd в норм. $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CdSO}_4$. Кривая 2. 4,8% амальгама Cd в норм. $\text{KCl} + \text{CdSO}_4$. Кривая 3. 4,8% амальгама Cd в норм. $\text{KBr} + \text{CdSO}_4$. Кривая 4. 4,8% амальгама Cd в норм. $\text{KI} + \text{CdSO}_4$.

клоном кривых на рис. 2, так как капиллярные отверстия в первом и во втором приборах были несколько различны. Положения точки нулевого заряда даны в табл. 2. Для сравнения приведено и значение для чистой ртути, полученное из электрокапиллярной кривой ртути в норм. Na_2SO_4 (Гуи, Фрумкин и Городецкая).

ТАБЛИЦА II
Разбавленные амальгамы Tl в норм. Na_2SO_4 .

% Tl	Положение точки нулевого заряда
0	(0,48)
0.001	0,494
0.01	0,513
0.1	0,585

¹ Loc. cit., стр. 459.

² «Ann. chim. et phys.» (8) 8, 291 (1908).

¹ «Z. f. phys. Chem.» 103, 55 (1922).

Нулевые растворы имели приблизительно следующий состав: в случае 0,1% амальгамы, $160 \text{ см}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 2,5 \text{ см}^3$ 0,1 норм. Ti_2SO_4 , и в случае 0,001% амальгамы $160 \text{ см}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 0,4 \text{ см}^3$ 0,1 норм. Ti_2SO_4 . Как видно из табл. 2, положение точки нулевого заряда в случае 0,001% амальгамы очень близко к значению φ_{max} для чистой ртути. Кривая 1 на рис. 3 показывает, что сила тока падает, когда концентрация Ti в растворе превышает известный предел (наименьшее значение φ на этой кривой соответствует прибавлению 70 см^3 0,1 норм. Ti_2SO_4). Как будет показано в случае амальгам Cd , явление это имеет общий характер; оно не наблюдалось с остальными амальгамами Ti , вероятно, только потому, что измерения не были доведены до достаточно высоких значений концентрации Ti_2SO_4 . В случае более разбавленных амальгам Ti в той же области концентраций наблюдается изменение хода кривой в обратную сторону.

Этот эффект однако (см. выше) вызван окислением металла амальгамы и не имеет реального значения.

Амальгамы Cd

Мы произвели ряд опытов с 4,8% амальгамой Cd в растворах различных неорганических электролитов. Результаты этих опытов приведены в виде кривых на рис. 4. В табл. 3 даны значения φ , соответствующие точке нулевого заряда, на ряду со значениями φ_{max} для чистой ртути в растворах тех же электролитов. Последние заимствованы у Гуи.¹ Как видно из табл. 3, прибавление Cd ко ртути смещает положение точки нулевого заряда в ту же сторону, что и прибавление Ti ; величина смещения наибольшая в растворе KCl и наименьшая в KJ . Из данных Фрумкина и Городецкой следует, что те же соотношения наблюдаются и в случае амальгам Ti , если сравнивать значения φ_{max} в различных растворах. В норм. растворе Na_2SO_4 нулевая точка не могла быть достигнута прибавлением норм. CdSO_4 .

ТАБЛИЦА III

4,8% амальгама в растворах различных электролитов.

Раствор	Положение точки нулевого заряда	Значение φ_{max} для чистой ртути
норм. Na_2SO_4	—	0.48
» KCl	0.746	0.56
» KBr	0.818	0.65
» KJ	0.933	0.82

¹ «Ann. chim. et phys.» (7) 29, 159 (1903).

В случае амальгам Cd с большой ясностью выступает уменьшение силы тока, наблюдаемое при более высоких концентрациях CdSO_4 (кривые 3 и 4). Хотя аналогичный эффект можно было обнаружить и с амальгамами Ti , несомненно, однако, что он гораздо яснее выражен в случае кадмиевых амальгам. Так, напр., при работе с норм. раствором KJ падение силы положительного тока начинается уже после прибавления $0,5 \text{ см}^3$ норм. CdSO_4 к первоначальному раствору.

Различие это, повидимому, может быть объяснено следующим образом. Падение силы тока при более высоких концентрациях соли металла

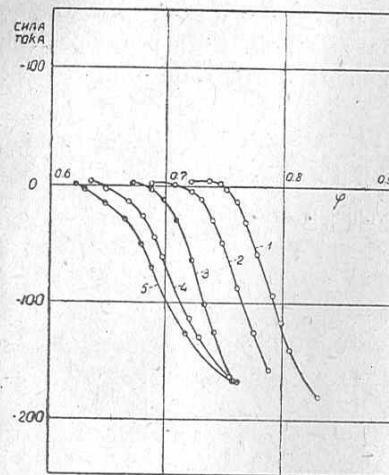


Рис. 5. Амальгамы Cd в норм. KCl . Кривая 1. — 4,8% Cd . Кривая 2. — 1,0% Cd . Кривая 3. — 0,1% Cd . Кривая 4. — 0,01% Cd . Кривая 5. — 0,004% Cd .

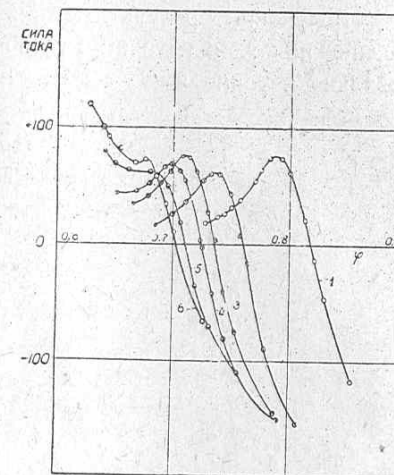


Рис. 6. Амальгамы Cd в норм. KBr . Кривая 1. — 4,8% Cd . Кривая 2. — 1,0% Cd . Кривая 3. — 0,1% Cd . Кривая 4. — 0,01% Cd . Кривая 5. — 0,004% Cd . Кривая 6. — 0,003% Cd .

вызвано диффузией ионов Cd (или соответственно Ti) к поверхности капельного электрода. Как известно, то же явление наблюдается, когда ртуть течет в достаточно концентрированный раствор $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$. В этих условиях сила тока, текущего между капельным и покоящимся электродом, близка к нулю, хотя величина E имеет высокое положительное значение. Влияние диффузии объясняется следующим образом. Для того, чтобы между α и α' (рис. 1) шел ток, должна существовать определенная разность потенциалов между амальгамой и нижним мениском, зависящая от внутреннего сопротивления системы. Таким образом, хотя капельный электрод и нижний мениск между собой коротко замкнуты, концентрация ионов Cd (в случае амальгамы Cd)

вблизи капельного электрода и нижнего мениска все же должны быть несколько отличны.¹

Процесс диффузии стремится сгладить эту разницу в концентрациях и понижает соответственно силу тока. Очевидно, что разность концентраций при данной силе тока должна быть значительно (примерно в два раза) больше в случае двувалентного иона Cd, чем в случае одновалентного иона Tl, вследствие чего влияние диффузии и должно сильнее выступать в опытах с амальгамами Cd.

Ряд кривых для более разбавленных амальгам Cd был промерен как в растворе KCl, так и в растворе KBr.

Полученные результаты приведены на рис. 5 и 6 и в табл. 4. Определение положения точки нулевого заряда амальгам Cd в растворе KCl довольно неточно из-за слабого наклона кривых в этой области.

ТАБЛИЦА IV

Амальгамы Cd в норм. KCl и норм. KBr

% Cd	Положение точки нулевого заряда	
	KCl	KBr
0	(0,56)	(0,65)
0,0003	—	0,703
0,001	—	0,711
0,004	0,625	0,724
0,01	0,640	0,736
0,1	0,680	0,760
1,0	0,714	—
4,8	0,746	0,818

В случае амальгам Cd состав нулевого раствора не меняется так с концентрацией амальгамы, как это наблюдалось в случае амальгам Tl. Для того, чтобы достигнуть нулевой точки в растворе KBr, приходилось прибавлять около 0,2 см³ норм. CdSO₄ к первоначальному раствору при содержаниях Cd в амальгаме, которые варьировали между 0,001 и 4,8%. При работе с раствором KCl, необходимое количество норм. CdSO₄ колебалось между 5 и 10 см³ в случае более концентрированных амальгам и между 15 и 20 см³ в случае более разбавленных амальгам.

Смещение максимума, вызываемое прибавлением Cd ко ртути, остается весьма заметным и при самых больших разбавлениях. Мы полагаем

¹ Различие это, однако, очень мало по сравнению с тем, которое наблюдается при разомкнутых α и α' . Из величины внутреннего сопротивления системы и наблюдавшихся значений силы тока следует, что разность потенциалов между капельным электродом и нижним мениском при замкнутой цепи не могла превышать 1-2 мВ.

однако, что раньше чем делать какие-нибудь выводы из этого факта, необходимо проверить наблюдаемые значения определениями $\varphi_{\max}$.

Мы произвели также ряд опытов с амальгамами Zn. Направление тока было во всех случаях отрицательно ($E < 0$) и ни с одним из испробованных исходных растворов не удалось достигнуть нулевой точки. Правда, прибавление ZnSO₄ вызывало резкое уменьшение силы тока, но этот эффект зависел, повидимому, целиком от диффузии соли цинка и не был связан с приближением к нулевой точке, так как различные амальгамы, независимо от содержания цинка, давали практически тождественные кривые. Повидимому, растворенный в ртути цинк не адсорбируется на ее поверхности, так что присутствие Zn не влияет на величину E . Вывод этот также должен быть еще проверен измерениями поверхностного натяжения.

Выводы

Приведенные здесь результаты опытов с амальгамами таллия и кадмия подтверждают как правильность определений положения электрокапиллярного максимума, выполненных Фрумкиным и Городецкой, так и обоснованность тех выводов, которые были сделаны из результатов этих определений на основе ур. Липпмана-Гельмгольца. В статье Фрумкина и Городецкой было уже указано, что самый факт зависимости положения точки нулевого заряда от природы металлической фазы вынуждает нас значительно видоизменить общепринятые в электрохимии представления о распределении скачков потенциала в гальванической цепи. Поясним это здесь еще раз на простом примере. Представим себе цепь, составленную следующим образом: Hg | раств. Na₂SO₄ (1) | раств. Na₂SO₄ (2) | 33% амальгама Tl | Hg, причем мы предположим, что к 1 и 2 раствору Na₂SO₄ прибавлены соответственно Hg₂SO₄ и Tl₂SO₄ и при том в такой концентрации, чтобы оба эти раствора сделались нулевыми растворами (раствор 1 по отношению ко ртути, раствор 2 — по отношению к Tl). Тогда согласно данным табл. 2 и 1, электродвижущая сила нашей цепи должна равняться 0,898 — 0,48 = 0,42 В. Рассмотрим, каким образом эта э. д. с. может быть разложена на отдельные скачки потенциала. Так как оба раствора являются нулевыми, то при возникновении свежей поверхности не происходит обмена ионами Hg и Tl между металлическими фазами и раствором, иначе говоря, не происходит образования ионного двойного слоя, постулируемого Нернстовской теорией электродных потенциалов. Далее, как известно (см. Гуи, Ф. и Г.), ионы, входящие в состав Na₂SO₄, не адсорбируются на поверхности ртути и амальгамы (прибавление Na₂SO₄ к воде вызывает в обоих случаях повышение, а не понижение максимального поверхностного натяжения) и, следовательно, ионные

адсорбционные скачки потенциала также не могут иметь значения в нашем случае. Наконец, третий возможный источник скачков потенциала — молекулы растворителя — отпадает, так как растворитель на обеих границах металл-раствор тот же. Таким образом мы приходим к выводу, что наблюдаемая разность потенциалов должна быть локализована внутри самих металлических фаз, будь то в поверхностном слое металлов на границе с раствором, или же на границе между обеими металлическими фазами. С этой точки зрения э. д. с. нашей цепи является совершенно аналогичной эффекту Вольта или контактной разности потенциалов, наблюдаемой между двумя металлами в вакууме.

В общем случае мы должны сказать, что такие контактные разности потенциалов являются одним из компонентов, входящих наряду с ионными скачками потенциала (типа Нернстовского двойного слоя или же скачками потенциала адсорбционного характера) в общую величину э. д. с. гальванической цепи, суммарное значение которой может быть вычислено на основании известных термодинамических формул. Вывод этот, отклоняющийся от тех представлений, которые укоренились в электрохимии со времени классических исследований Нернста и Оствальда, со всей несомненностью вытекает из данных электрокапиллярных измерений.

Заметим наконец, что зависимость положения точки нулевого заряда от природы металлической фазы делает в значительной степени иллюзорными попытки вычисления знака заряда поверхности металла из положения его нормального потенциала в ряду напряжений, неоднократно производившиеся в связи с измерениями катафореза металлических частиц.

Экспериментальная часть этой работы была выполнена в 1928/29 г. в Висконсинском университете, г. Мэдисон САСШ.

Москва, июль 1929 г.

Химический институт имени Л. Я. Карпова
Лаборатория физической химии.