

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НУЛЕВЫХ ТОЧЕК ТВЕРДЫХ МЕТАЛЛОВ ПО ИЗМЕРЕНИЯМ ЕМКОСТИ ДВОЙНОГО СЛОЯ

Т. Борисова, Б. Эрилер и А. Фружкин

СВИНЕЦ

Определение нулевых точек (потенциалов нуля заряда), являющихся одной из важных электрохимических характеристик металла [1], представляет значительный интерес. На примере ртутного электрода было показано [2], что для этого можно воспользоваться измерением емкости двойного слоя в разбавленных растворах, поскольку на кривой емкости при потенциале нуля заряда наблюдается минимум. Такой метод наиболее приемлем для определения нулевых точек твердых металлов, для которых измерение обычных электрокапиллярных кривых прямыми методами невозможно. Мы предполагаем воспользоваться такими измерениями для определения нулевых точек ряда металлов. В настоящей работе этот способ применен к свинцу.

Экспериментальная часть

Электрический метод измерений сводился к определению емкостной и омической составляющей проводимости электрода в схеме мостика, составленного из постоянных сопротивлений r_1 и r_2 (рис. 1), ячейки, переменной емкости C и последовательно

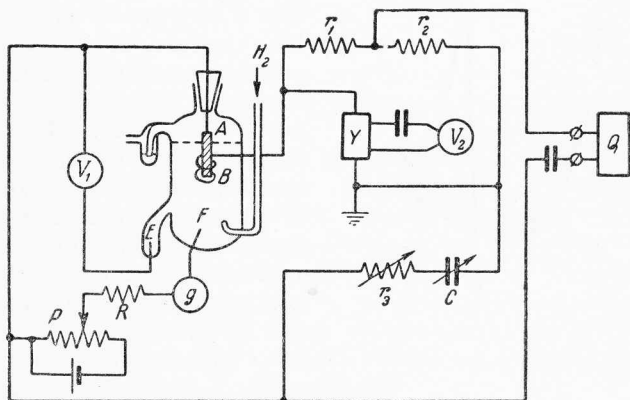


Рис. 1

соединенного с ней переменного сопротивления r_3 . Переменное напряжение на мостике выбиралось с таким расчетом, чтобы амплитуда колебаний потенциала испытуемого электрода не превышала 20 mV.

Постоянная поляризация осуществлялась через платиновый электрод F от потенциометра P . Величина постоянного потенциала измерялась относительно нормального каломельного электрода E с помощью катодного вольтметра V_1 . Цепи переменной и постоянной поляризации были разделены высоким омическим сопротивлением R , равным $1 \cdot 10^6 \Omega$. Сила постоянного тока определялась гальванометром G . Испытуемым электродом являлась гладкая свинцовая пластинка A , расположенная внутри платинопридвиевой спирали B , служившей электродом для поляризации. Величина исследуемой поверхности была во всех опытах близка к 1 см^2 . Электрод изготовлялся из спектрально чистого свинца Хильгер. С целью удаления органических загрязнений применявшиеся соли прокаливались при температуре $450-500^\circ$. Опыты ставились в атмосфере водорода. Вода для приготовления растворов бралась дважды перегнанная с элект-

тропроводностью $1-2 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$. Перед снятием кривой емкости гладкий свинцовый электрод, находящийся в атмосфере водорода, подвергался 3-часовой катодной поляризации в том же растворе при потенциале $\sim -1,4$ В против нормального каломельного электрода.

Измерения производились следующим образом: через испытуемый электрод А, доведенный постоянной поляризацией до нужного потенциала, пропусклся переменный ток от генератора Q. В системе моста с помощью последовательно соединенных емкостей C и сопротивления r_3 производилась раздельная компенсация емкостной и омической составляющей проводимости ячейки.

Нулевым прибором при 50-периодном токе и токах повышенной частоты (200 и 500 Hz) служил катодный вольтметр V_2 ; в однопериодном токе безинерционный струнный гальванометр с усилителем (чувствительность прибора 10^{-8} А).

Большое сопротивление разбавленных растворов, с которыми приходится здесь работать, затрудняет точное измерение емкости, поскольку емкостный компонент сопротивления ячейки может оказаться незначительной долей ее общего сопротивления. Кроме того, в этих условиях возрастают ошибки, связанные с неравномерностью поляризации электрода [3]. Для устранения этих погрешностей можно пользоваться токами низкой частоты или коммутаторным методом [4], [5], при котором измерения потенциала производятся в отсутствие поляризующего тока. Использование таких приемов, однако, нецелесообразно при наличии каких-либо процессов депольаризации, скорость которых зависит от потенциала, как, например, катодное выделение водорода. Этот процесс должен повышать измеряемую емкость и тем самым уменьшать интервал потенциалов, в котором можно производить измерения. Поэтому мы пользовались переменными токами, частоты которых в случае кислых растворов варьировались от 1 до 500 Hz, так как сравнение результатов, полученных при разных частотах, позволяет оценить надежность полученных нами данных. В нейтральных растворах, где выделение H_2 затруднено, применялся однопериодный ток. Точность измерений емкости составляла 3—5%.

Описанным методом были получены кривые зависимости емкости от потенциала на гладком свинцовом электроде в растворах хлористого калия и серной кислоты. Из рис. 2, где

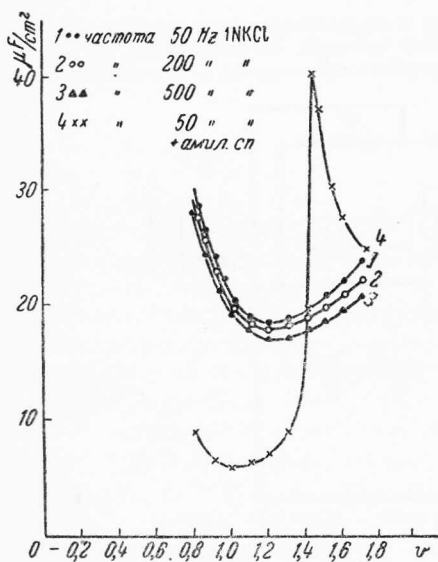


Рис. 2

даны кривые дифференциальной емкости, рассчитанной на 1 см^2 в $1 N$ растворе хлористого калия, измеренные в интервале частот от 50 до 500 Hz, следует, что форма кривой емкости в концентрированных растворах в общем напоминает кривую ртутного электрода. В обоих случаях наблюдается крутой подъем слева, впервые обнаруженный для Pb Кабановым и Юдкевич [6], область низкого значения емкости в средней части и постепенное возрастание емкости с ростом катодной поляризации. Незначительное снижение емкости с повышением частоты переменного тока связано, повидимому, с неравномерным распределением тока по поверхности электрода, как это впервые было указано Грэмом [3].

Измерения в разбавленных растворах хлористого калия, осуществленные в однопериодном токе, показали (рис. 3) вполне отчетливо выраженный минимум емкости при потенциале $-0,97$ В. Значение емкости в точке минимума для раствора $10^{-2} N$ KCl равно $12-13 \text{ мкФ/см}^2$. При дальнейшем уменьшении концентрации минимум значительно углубляется, доходя до 8 мкФ/см^2 в $10^{-3} N$ и до 6 мкФ/см^2 в $10^{-4} N$ KCl.

В растворах серной кислоты, для которых измерения проведены в 50-периодном переменном токе, минимум наблюдается при тех же потенциалах. В $10^{-1} N H_2SO_4$ (рис. 4) минимальная емкость равна 15 мкФ/см^2 , в $10^{-3} N H_2SO_4$ — 10 мкФ/см^2 и в $5 \cdot 10^{-4} N H_2SO_4$ — 6 мкФ/см^2 .

В одноперiodном токе с электродом несколько иной формы, позволяющей точнее определять поверхность, было найдено для раствора $10^{-3} N H_2SO_4 - 7 \mu F/cm^2$, в $10^{-4} N H_2SO_4 - 4 \mu F/cm^2$.

Как видно из приведенных кривых, во всех случаях положение точки минимума, начиная с $10^{-2} N$ раствора, практически не зависит от концентрации. Потенциал точки нулевого заряда, как среднее значение из отдельных опытов, равен $-0,97 V$ против нормального каломельного электрода.

Прибавление к водному раствору органического капиллярно-активного вещества существенно меняет форму кривой емкости. На рис. 2 приведена кривая 4, полученная в присутствии амилового спирта (концентрации 0,1 мол. на литр). Вблизи потенциала, при котором наблюдается минимум в разбавленных растворах, происходит резкое снижение емкости, указывающее на наличие адсорбированного слоя органического вещества.

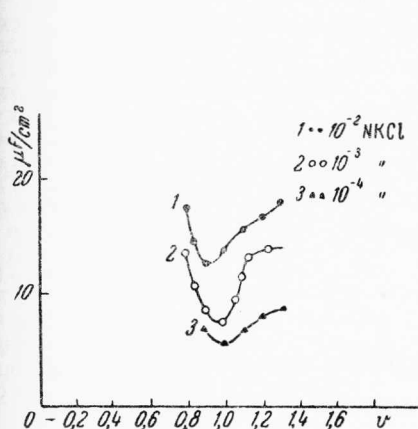


Рис. 3

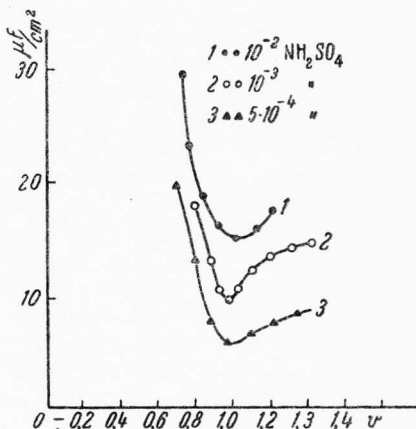


Рис. 4

при потенциале $-1,5 V$ появляется характерный «пик», соответствующий началу десорбции органического вещества при дальнейшем увеличении катодной поляризации [7].

Приведенные данные показывают, что потенциал, при котором в разбавленных растворах наблюдается минимум емкости, действительно является потенциалом нулевого заряда. Это следует из отсутствия глубокого минимума на кривых емкости в $1 N$ растворе; из углубления минимума с разбавлением; из близости значений минимальной емкости к величинам, вычисляемым для нулевого заряда по теории Гуи-Штерна; наконец, из поведения электрода в присутствии органических веществ при потенциалах, близких к потенциалу минимума емкости, аналогичному поведению ртутного электрода в тех же условиях.

Заметим, что в настоящей работе впервые удалось определить нулевую точку твердого металла путем чисто электрохимических измерений. Найденная нами точка нулевого заряда свинца оказалась на $0,46 V$ отрицательнее нулевой точки ртути при отсутствии специфической адсорбции ионов.

По форме минимум емкости на свинцовом электроде несколько отличается от ртутного (рис. 5); на свинце он более сглажен, с замедленным подъемом катодной ветви кривой. Это различие между свойствами диффузного двойного слоя на жидком и твердом металле может быть связано с наличием различных потенциалов нулевого заряда для разных граней металлического кристалла. Последнее может приводить к размазыванию точки нулевого заряда на твердом металле в некотором интервале потенциалов.

Разность нулевых точек свинца и ртути в $0,46 V$, найденная нами, близка к величине разности контактных потенциалов этих металлов,

равной 0,57 V по данным Клейна и Ланге. Согласно таблице в справочнике Данса и Лакс последняя величина составляет 0,38 V [9]. По данным Карпачева и Стромберга [10] разность потенциалов в максимумах электрокапиллярных кривых для ртути и свинца в расплавах составляет 0,37 V.

Близкое значение разности потенциалов нулевых зарядов свинца и ртути в водных растворах и в расплавах, а также малое отличие этой разности от контактного потенциала между теми же металлами находится в согласии с представлением, развитым одним из нас [11], согласно которому разность потенциалов нулевых точек нужно рассматривать как величину, аналогичную контактному потенциалу [1].

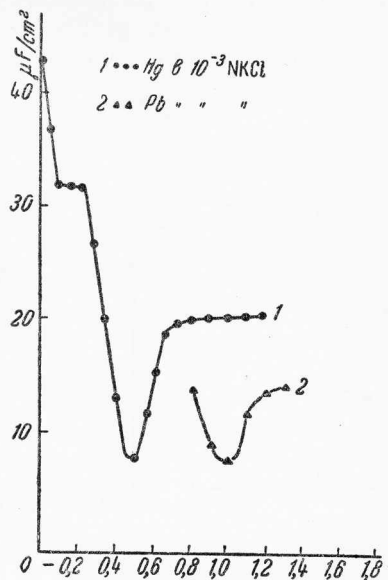


Рис. 5

Из рис. 2 видно, что на кривой емкости гладкого свинцового электрода в 1 N растворе область постоянного значения емкости при отрицательных зарядах, характерная для ртутного электрода, почти отсутствует. С увеличением отрицательного заряда поверхности емкость непрерывно возрастает. Аналогичный ход сохраняется и при повышении частоты. Этот подъем не может быть истолкован как псевдоемкость, обусловленная процессом выделения водорода, так как форма кривой оказалась не зависящей от частоты тока и введение поправки на процесс выделения водорода не устраняет его [12]. Подъем, повидимому, не связан также с образованием гидридной пленки на свинце, так как форма кривой не меняется при переходе от нейтральных к кислым растворам. Таким образом, постепенный подъем на катодной ветви кривой емкости обусловлен особенностями строения самого двойного слоя на свинце и свидетельствует о некотором отличии последнего от двойного слоя на ртути. Это явление может, например, вызываться деформацией катиона. Тогда нужно предположить, что на твердом металле (свинце) этот процесс начинается при значительно меньшем заряде поверхности, чем на ртути.

При разработке методики, применявшейся в данном исследовании, большое участие принимал М. А. Проскурнин, которому мы выражаем благодарность.

Выводы

1. Метод измерения емкости в разбавленных растворах впервые применен для определения точки нулевого заряда на твердых металлах.

2. Определена нулевая точка на свинце, которая оказалась расположенной при $-0,97 \text{ V}$, т. е. на $0,46 \text{ V}$ отрицательнее нулевой точки ртути.
3. Найденное значение близко к результатам измерений Карпачева и Стромберга электрокапиллярных кривых для свинца и ртути в расплавах и к контактной разности потенциалов между Pb и Hg.
4. При отрицательном заряде поверхности свинца, в отличие от ртути, емкость двойного слоя непрерывно возрастает с ростом отрицательного потенциала. Обсуждены возможные причины этого явления.

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

Поступила
8.XII.1947

ЛИТЕРАТУРА

1. Фрумкин, Изв. хим. отд. Акад. Наук 223, 1945; Темкин, Изв. хим. отд. Акад. Наук 235 1946.
2. Ворсина и Фрумкин, ДАН, **24**, 918, 1939; Фрумкин, Изв. Акад. Наук, серия химическая **3**, 1940.
3. Graha me, Journ. Am. Chem. Soc. **68**, 301, 1946.
4. Ворсина и Проскурнин, ДАН СССР **24**, 915, 1939.
5. Борисова и Проскурнин, Журн. физ. хим., **21**, 463, 1947.
6. Кабанов и Юдкевич, Журн. физ. хим., **13**, 813, 1939.
7. Проскурнин и Фрумкин, Trans. Far. Soc. **31**, 110, 1935; Городецкая и Проскурнин, Журн. физ. хим. **12**, 411, 1938; Ксенофонов, Проскурнин и Городецкая, Журн. физ. хим. **12**, 408, 1938.
8. Klein u. Lange, Zschr. Elektroch. **43**, 576, 1937.
9. D'Ans u. La x, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, 192, Берлин, 1943.
10. Карпачев и Стромберг, Журн. физ. хим. **18**, 47, 1944.
11. Фрумкин, Сообщения о научно-технических работах, вып. 24. Вторая конференция по физико-химическим вопросам, **116**, 1928.
12. Борисова и Проскурнин, Acta Phys. Chim. URSS **44**, 319, 1936.