

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Д. И. ЛЕЙКИС и Е. К. ВЕНСТРЕМ

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛА НУЛЕВОГО ЗАРЯДА ЭЛЕКТРОДОВ
ИЗ ДВУОКИСИ СВИНЦА МЕТОДОМ ИЗМЕРЕНИЯ ТВЕРДОСТИ**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 18 VII 1956)

В работах П. А. Ребиндера и Е. К. Венстрем (¹⁻³) было показано, что электрокапиллярная кривая понижения прочности твердого металла в зависимости от скачка потенциала на границе металл — электролит вполне аналогична классической электрокапиллярной кривой для понижения поверхностного натяжения жидкого металла. Позднее Е. К. Венстрем, В. И. Лихтман, П. А. Ребиндер (⁴) на примере свинца показали, что при измерении твердости маятниковым методом в условиях достаточно сильного деформирования и диспергирования металла получается нормальная кривая с максимумом; в условиях же измерения граничного трения между опорой маятника и металлом кривая имеет минимум. Однако, независимо от этого, экстремальные точки кривых лежат всегда при потенциале нулевого заряда.

Применение таких методов дает возможность непосредственно определить потенциал нулевого заряда твердого металла в концентрированных растворах, что невозможно или весьма трудно сделать другими методами (как, например, методом измерения емкости двойного слоя, адсорбционным методом).

Метод измерения твердости применен нами к определению потенциала нулевого заряда электродов из PbO_2 . Такое непосредственное определение потенциала нулевого заряда в концентрированном растворе особенно интересно в случае применяющегося в свинцовом аккумуляторе электрода из PbO_2 : как показали И. Г. Киселева и Б. Н. Кабанов (⁵), на этом электроде происходит необратимая адсорбция серной кислоты, изменяющая электрохимические свойства электрода (в частности изменяется перенапряжение кислорода). В результате такой адсорбции весьма вероятно и изменение потенциала нулевого заряда при переходе от разбавленных растворов к концентрированным.

Для решения поставленной задачи мы проводили измерения в 0,1 *n* и 8 *n* H_2SO_4 . Измерения в разбавленной кислоте проводились нами для того, чтобы сравнить полученные результаты с данными, полученными другими методами.

Измерения показали, что осадок PbO_2 , полученный при анодном окислении свинца в H_2SO_4 (аналогично тому, как это производится при изготовлении поверхностных пластин для свинцового аккумулятора), обладает физическими свойствами, достаточными для проведения измерений твердости маятниковым методом при диспергировании поверхности. Кривая зависимости твердости от потенциала имеет хорошо выраженный максимум. Исследуемый осадок PbO_2 получался при длительном (в течение нескольких суток) анодном окислении металлического свинца в том же растворе, в котором велись измерения. На рис. 1 представлены кривые, полученные

на PbO_2 -электроде. Как видно из рисунка, максимум кривой в $0,1 \text{ н } \text{H}_2\text{SO}_4$ лежит при потенциале $\sim 1,9$ в (н. в. э.). Мы полагаем, что эта величина соответствует потенциалу нулевого заряда. Укажем, что методом измерения емкости двойного слоя и адсорбционным методом Б. Н. Кабанов, И. Г. Киселева и Д. И. Лейкис⁽⁶⁾ получили значение потенциала нулевого заряда $1,8$ в (н. в. э.) в $0,01 \text{ н}$ и $0,1 \text{ н } \text{H}_2\text{SO}_4$. Отличие полученных разными методами результатов всего лишь на $\sim 0,1$ в является доказательством применимости этих методов к электрохимическим осадкам, — таким как PbO_2 , особенно, если учесть, что в случае металлических электродов отличие между

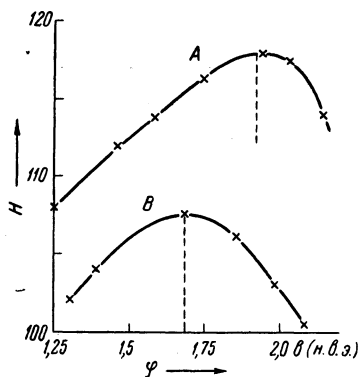


Рис. 1. Кривые зависимости твердости от потенциала для электродов из PbO_2 в H_2SO_4 . А — в $0,1 \text{ н } \text{H}_2\text{SO}_4$; В — в $8 \text{ н } \text{H}_2\text{SO}_4$

результатами, полученными разными методами, достигает величин $0,2\text{—}0,3$ в (например, Tl , Cd и др.)⁽⁷⁻⁹⁾.

Как видно из рис. 1, максимум кривой В, полученной в $8 \text{ н } \text{H}_2\text{SO}_4$, лежит при потенциале $1,7$ в, т. е. на $0,2$ в отрицательнее, чем в $0,1 \text{ н } \text{H}_2\text{SO}_4$. Сдвиг потенциала нулевого заряда при изменении концентрации H_2SO_4 качественно находится в соответствии с представлениями о поверхностно-активных свойствах аниона серной кислоты^(5, 10, 11). Как известно, специфически адсорбирующиеся анионы сдвигают максимум электрокапиллярной кривой на ртути в отрицательную сторону. По-видимому, в концентрированном растворе серной кислоты на поверхности специфически адсорбировано больше анионов кислоты, чем в разбавленном, что и вызывает указанный сдвиг потенциала.

При рассмотрении кривой А рис. 1, обращает на себя внимание асимметричность кривой, выражающаяся в более резком падении твердости от потенциалом в области положительных зарядов поверхности, чем в области отрицательных зарядов. В основном этот эффект, как известно из теории электрокапиллярных явлений, обусловлен тем, что положительный заряд поверхности способствует адсорбции специфически-активных анионов. Это явление, по-видимому, можно связать с результатами, полученными при измерении емкости двойного слоя на таком же электроде⁽⁶⁾. При потенциалах выше $1,9$ в наблюдалось резкое повышение емкости двойного слоя, что было предположительно объяснено увеличением истинной поверхности в связи с изменением кристаллического строения поверхности. Можно предположить, что резкое падение твердости и возрастание емкости частично являются следствием поверхностного диспергирования, вызванного адсорбцией^(12, 13) анионов серной кислоты. Такое предположение согласуется с тем, что осадок, полученный в концентрированном растворе ($8 \text{ н } \text{H}_2\text{SO}_4$) и, естественно, адсорбировавший больше кислоты, обладает пониженной твердостью — легче диспергируется (ср. рис. 1: кривая А лежит значительно выше кривой В). В случае концентрированного раствора (кривая В) нет заметной асимметрии. Это, вероятно, связано с тем, что общее количество специфически адсорбированных анионов кислоты в концентрированном растворе даже в области отрицательных зарядов поверхности столь велико*, что оно мало изменяется при переходе в область положительных зарядов. Иначе говоря, частично адсорбируются молекулы серной кислоты.

Таким образом, показано, что метод измерения твердости может быть применен к определению потенциалов нулевого заряда окисных электродов. Этим методом можно измерить зависимость потенциала нулевого заряда от концентрации электролита.

* Может быть в связи с одновременной адсорбцией катионов.

В заключение считаем приятным долгом выразить благодарность проф. Б. Н. Кабанову за ценные советы, способствовавшие выполнению работы.

Поступило
21 VI 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. А. Ребиндер, Е. К. Венстрем, ЖФХ, **19**, 1 (1945). ² П. А. Ребиндер, Е. К. Венстрем, ДАН, **68**, 329 (1949). ³ Е. К. Венстрем, П. А. Ребиндер, ЖФХ, **26**, 1847 (1952). ⁴ Е. К. Венстрем, В. И. Лихтман, П. А. Ребиндер, ДАН, **107**, 105 (1956). ⁵ И. Г. Киселева, Б. Н. Кабанов, ДАН, **108**, 864 (1956). ⁶ Б. Н. Кабанов, И. Г. Киселева, Д. И. Лейкис, ДАН, **99**, 805 (1954). ⁷ А. В. Городецкая, Б. Н. Кабанов, ЖФХ, **4**, 529 (1933). ⁸ Т. И. Борисова, Б. В. Эршлер, А. Н. Фрумкин, ЖФХ, **22**, 925 (1948); Т. И. Борисова, Б. В. Эршлер, ЖФХ, **24**, 337 (1950). ⁹ В. С. Островский, В. И. Лихтман, ДАН, **96**, 319 (1954). ¹⁰ Н. А. Балашова, ДАН, **103**, 639 (1955). ¹¹ Я. М. Колотыркин, Л. А. Медведева, ЖФХ, **25**, 1355 (1951). ¹² П. А. Ребиндер, Юбилейн. сборн., посвящен. 30-летию Великой Октябрьской социалистической революции, Изд. АН СССР, **1**, 1947. ¹³ В. И. Лихтман, П. А. Ребиндер, Г. В. Карпенко, Влияние поверхностно-активной среды на деформации металлов, Изд. АН СССР, 1954.