

Электрокапиллярные явления.

А. Фрумкин. Электрокапиллярные явления и электродные потенциалы. Записки Новороссийского университета. Одесса. 1919 (автореферат).

Обозначим через γ поверхностное натяжение на границе ртуть | раствор, через ϕ разность потенциалов между раствором и ртутью, через q количество электричества, которое должно пройти через ртуть и раствор при увеличении поверхности ртути на единицу, чтобы потенциал не остался постоянным. Тогда как показала уже Липпман

$$\frac{d\phi}{dq} = - \frac{\gamma}{q} \quad (1)$$

Ур. (1) обыкновенно считают неприменимым к так называемым аномальным электрокапиллярным кривым (т.е. к кривым с максимумом, смещенным с того положения, которое он занимает в случае раствора серной кислоты или другого неактивного электролита). Однако вывод ур. 1, которое является частным случаем общего Гиббсовского ур. поверхностного слоя, не содержит никаких ограничительных предположений. Решающей является опытная проверка ур. 1, которая возможна при следующих методах:

1) Измерение величин $\frac{d\gamma}{d\phi}$ и ε' . Величину $\frac{d\gamma}{d\phi}$ можно определить с помощью

чувствительного капиллярного электрометра, величину ε' — измеряя силу тока I , который течет при коротком замыкании в следующей цепи:

Ртуть, вытекающая по каплям из трубки | раствор | покоящаяся ртуть.

Если обозначить величину поверхности капель, которые образуются в единицу времени, через s , то $\varepsilon' = I/s$. Такие измерения были выполнены автором для ряда растворов; результаты приведены в нижеприведенной табличке (в кул. на см²):

Состав раствора.	ε' (набл.)	ε' (выч.)
н. NaCl нас. Hg ₂ Cl ₂	47.10 "	50.10 "
н. KOH нас. HgO	17 "	21 "
2 н. H ₂ SO ₄ нас. Hg ₂ SO ₄	39 "	39 "
н. KNO ₃ + 0,01 н. KI нас. Hg ₂ I ₂	30 "	36 "
н. KOH нас. (C ₂ H ₅) ₂ O, нас. HgO	-1,3 "	-1,5 "

2) Измерение величины $-\frac{d\varepsilon'}{d\phi} = -\frac{d^2\gamma}{d\phi^2}$ (емкость поляризации). Подобные

измерения производились, главным образом, Крюгером, который нашел заметное расхождение между набл. и выч. значениями емкости поляризации. Пересчет данных, лежащих в основе вычисления этой величины, показывает однако, что расхождение то гораздо меньше, чем принимал Крюгер, и лежит в пределах ошибок опыта.

3) Нулевые растворы. В нулевых растворах (т.е. в таких в которых величина $\frac{d\gamma}{d\varphi} = 0$, Нернст — Пальмер) величина $\frac{d\gamma}{d\varphi}$ также должна быть равна нулю. Измерения Смита и Месса показывают, что это действительно имеет место, как в случае неактивных, так и в случае активных неорганических электролитов.

4) Капельные электроды. При увеличении поверхности изолированной массы ртути содержание ионов ртути в растворе приближается к тому значению, которое соответствует нулевому раствору. Вследствие этого, если ур. (1) правильно, то потенциал капельного электрода должен всегда совпадать с потенциалом, соотв. максимуму электрокап. кривой. Этот вывод подтверждается измерениями ряда последователей в случае неактивных и активных неорганических электролитов. Автор произвел ряд измерений с растворами, содержащими поверхностно активные органические вещества. Результаты приведены в нижеследующей таблице. Все потенциалы отнесены к нормальному каломельному электроду.

Состав раствора	Потенциал кап. электрода.	Максимум электрокап. кривой.
н. Na_2SO_4 нас. параальдегидом	0,065	0,050
„ NaCl „ „	0,216	0,225
„ „ „ уксуснок. этилом	0,259	0,257
„ „ „ изоамил. алког.	0,315	0,307
0,76 „ $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Cl}$	0,395	0,428
0,26 „ HCl нас. метилоранжином	0,582	0,612
„ NaCl „ ниропладо (M)	0,770	0,809
0,6 „ KCl „ „	0,889	0,901

Аналогичные результаты получались и в случае неводных растворов. Т.о. экспериментальная проверка дает по всем случаям данные, подтверждающие правильность ур. 1. И действительно, подробный разбор теорий, не стоящих на точке зрения ур. 1 (теория ван Лаара), открывает в последних ряд внутренних противоречий.

Величина ϵ' в ур. 1 очевидно равна $\epsilon + \Gamma_{\text{Hg}} R'$, где ϵ есть заряд единицы поверхности ртути, Γ_{Hg} — количество ртутной соли в гр. экв. на см.², адсорбированное на поверхности ртути, так что

$$\frac{d\gamma}{d\varphi} = \epsilon + \Gamma_{\text{Hg}} R'$$

Крюгер приписывает члену $\Gamma_{\text{Hg}} R'$ большое значение, привязывая его для объяснения аномалий электрокап. кривых; простой расчет показывает, однако, что для доступной измерения части кривых величина $\Gamma_{\text{Hg}} R'$ неизмеримо мала по сравнению с величиной ϵ , так что ур. (1) практически всегда сводится к ур.

$$\frac{d\gamma}{d\varphi} = \epsilon. \quad (2)$$

Существенно также, что с помощью ур. (2), как показал Гун, можно истолковать, вводя представление об адсорбции ионов и нейтральных молекул, все наблюдающиеся аномалии электрокап. кривых.

Интересные результаты получаются в случае раствора содержащего только один электролит; комбинируя ур. (2) с Гиббсовским ур. адсорбции для этого электролита, легко прийти к следующим выводам: при уменьшении концентрации растворенного электролита нисходящая ветвь кривой смещается направо (т.е. в сторону возрастающих φ), а восходящая ветвь налево (в сторону убывающих φ); при уменьшении конц. в 10 раз (принимая полную диссоциацию электролита) величина смещения

0,059
n, где n есть валентность катиона в случае нисходящей ветви и аниона — в

случае восходящей; знак $=$ нужно взять в том случае, если ионы неактивны, в противном случае — знак $>$. Опыт вполне подтверждает эти выводы. Общее Гиббсовское ур. поверхностного слоя, частным случаем которого является ур. 1, позволяет дать полную теорию электрокапиллярных явлений и в тех более сложных случаях, когда вместо чистой ртути мы имеем дело с амальгами.

Автором были определены электрокап. кривые для ряда неводных растворов, а именно: н. и 0,1 н. NH_4NO_3 , н. $NaBr$ и н. NaJ в CH_3OH ; 0,2 н. NH_4NO_3 , н. $LiCl$ и н. NaJ в C_2H_5OH ; 0,9 н. $LiNO_3$, 0,5 н. $LiCl$, н. NH_4CNS в CH_3COCH_3 ; н. NH_4CNS и 1,6 н. NaJ в C_2H_5N . Оказалось, что в неводных растворах, как и в водных, неорганические катионы поверхностно неактивны; анионы же, вообще говоря, активны, при чем порядок активности в общем тот же, что и в водных растворах. Активность аниона не влияет на положение нисходящей ветви; при изменении концентрации электролита происходит смещение ветвей кривой, как и в случае водных растворов. Емкость двойного слоя в исследованных растворах оказалась значительно меньше, чем емкость в водных растворах той же концентрации. При прибавлении к спиртовым растворам воды происходит сильное понижение пов. нат. в конце нисходящей ветви кривой, и области же максимума наблюдается слабое увеличение пов. нат.

Согласно ур. 2 и вышеприведенным данным о капельных электродах и пулевых растворах, в максимуме электрокап. кривой заряд поверхности ртути равен нулю, так что при образовании свежей поверхности ртути не происходит обмена ионами между металлом и раствором. Разность потенциалов раствор | металл не может, однако, в этом случае, вообще говоря, равняться нулю, так как положение максимума в различных растворах сильно варьирует. Существуют, следовательно, помимо процесса обмена ионами и другие процессы, которые могут привести к возникновению разности потенциалов между раствором и металлом. Такими процессами являются адсорбция ионов и нейтральных молекул, на что указал впервые Гун. С этой точки зрения, концентрация ионов ртути в растворе определяет только суммарное значение разности потенциалов между раствором и ртутью, но отнюдь не способ ее возникновения.

Наконец, на вопрос, можно ли считать, что разность потенциалов раствор | ртуть равна нулю, хотя бы в случае „идеального“ максимума (т.е. такого, в котором поверхность ртути свободна от каких бы то ни было адсорбированных ионов и молекул), и не являются ли сами молекулы растворителя неустраняемым источником разности потенциалов, можно дать ответ только сравнивая положение такого „идеального“ максимума в различных растворителях. Экстраполируя результаты своих измерений над неводными растворами, автор приходит к следующим числам, определяющим положение „идеального“ максимума электрокап. кривых в различных растворителях относительно нормального водного каломельного электрода: H_2O —0,50, CH_3OH —0,36, C_2H_5OH —0,30, CH_3COCH_3 —0,17, C_2H_5N —0,04 (?). Т. о., сам пов. слой на границе растворитель | ртуть, является источником некоторой разности потенциалов, которую можно было бы назвать „контактной“, так что, напр., ртуть при „соприкосновении“ с ацетоном заряжается на $0,50 - 0,17 = 0,33$ в положительное, чем при „соприкосновении“ с водой.

Данные исследования электрокапиллярных явлений вынуждают нас изменить общепринятый взгляд на упругость растворения металлов и строго различать между двумя совершенно различными представлениями, которые вкладываются в этот термин. Под упругостью растворения металлов понимают:

1) Осмотическое давление ионов ртути, соотв. той концентрации их, при которой разность потенциалов раствор | ртуть равна нулю. Эту, опытным путем пока неизмеряемую, постоянную (для слабых растворов) величину, мы назовем термодинамической упругостью растворения.

2) Осмотическое давление ионов ртути, соотв. той конц. их, при которой величина ϵ равна нулю. Эту доступную измерению величину мы назовем осмотической или электрокапиллярной упругостью растворения.

Осмотическая упругость растворения колеблется в самых широких пределах, зависимости от присутствия в растворе тех или других адсорбирующихся веществ, вообще говоря совершенно отлична от термодинам. упругости растворения. Так, последняя величина для ртути в воде больше, чем в спирте, в то время как для осмотической упругости имеет место обратное соотношение.

А. Фрумкин.