

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. КАРПАЧЕВ и М. СМИРНОВ

**КОНТАКТНЫЕ РАЗНОСТИ ПОТЕНЦИАЛОВ
МЕЖДУ ЖИДКОЙ РТУТЬЮ И ТВЕРДЫМ СВИНЦОМ И ТАЛЛИЕМ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 8 VII 1949)

В одной из наших работ (1) была измерена контактная разность потенциалов для трех пар жидких металлов, электрокапиллярные явления на которых в расплавленном электролите при температуре 450° были исследованы нами ранее. При этом было показано, что контактные разности потенциалов и соответствующие разности потенциалов между электрокапиллярными максимумами близки между собой. Впервые идея о близости указанных величин была высказана акад. А. Фрумкиным в работе его и А. Городецкой, посвященной исследованию электрокапиллярных явлений на амальгамах таллия (2). Затем этот вопрос обсуждался в работах А. Фрумкина (3) и М. Темкина (4).

Экспериментальное подтверждение этого обстоятельства очень важно, так как оно связано с решением вопроса о роли контактной разности потенциалов между металлами в образовании электродвижущей силы гальванического элемента.

Если величины, о которых идет речь, близки, то электродвижущая сила гальванического элемента будет в основном складываться из контактной разности потенциалов между металлами, образующими электроды гальванического элемента, и некоторого концентрационного члена, который обязан своим существованием тому обстоятельству, что составы электролитов около электродов отличаются от составов соответствующих нулевых растворов.

Для случая водных растворов близость контактной разности потенциалов между металлами и разности потенциалов между их точками нулевого заряда была установлена только для ртути и амальгамы таллия (5). Для твердых металлов этого сделать было нельзя, так как не существовало достаточно надежных способов точного определения на твердых металлах, которые удобны как для измерений контактных потенциалов, так и для электрохимических измерений потенциалов точек нулевого заряда.

Сравнительно недавно акад. П. Ребиндером и Е. Венстрем (6) был предложен такой способ, основанный на своеобразном изменении твердости металла, находящегося в электролите. Акад. А. Фрумкиным, Б. Эршлером и Т. Борисовой (7,8) был разработан для той же цели другой способ, основанный на измерении емкости двойного электрического слоя. При значении потенциала, отвечающего точке нулевого заряда, кривая зависимости емкости двойного электрического слоя от потенциала имеет резкий минимум.

Последний способ является более общим и непосредственным, позволяет обеспечить более чистые условия измерений и поэтому, как нам кажется, является наиболее точным. Т. Борисовой и Б. Эршлером⁽⁸⁾ произведены определения потенциалов точек нулевого заряда в водном растворе для свинца и таллия. По данным указанных авторов, разность потенциалов между точками нулевого заряда ртути и твердых свинца и таллия, соответственно, составляет 0,46 и 0,59 в.

В связи с изложенным нами и были предприняты измерения контактных разностей потенциалов при комнатной температуре между ртутью и твердыми свинцом и таллием. Методика измерений была использована здесь та, которая применялась нами в цитированной выше работе, посвященной измерению контактной разности потенциалов между различными жидкими металлами. Исследуемые металлы служили анодами и помещались в двух стеклянных отросточках, соединяющихся со стеклянным баллоном, в котором располагался вольфрамовый катод.

Ртуть перед использованием многократно очищалась перегонкой. Кроме того, уже в измерительном приборе ртуть еще два раза перегонялась. Металлы свинец и таллий имели квалификацию химически чистых реактивов (Кальбаум). Исследуемый металл в виде тонкого цилиндрика после специальной очистки от механических загрязнений помещался в сосуд для измерения, расплавлялся после откачки и через капилляр заполнял соответствующий отросток измерительного сосуда, где и застывал. После этого во второй отросток измерительного сосуда перегонялось соответствующее количество ртути. Все эти операции, а также и измерения производились при остаточном давлении в приборе 10^{-6} мм рт. ст. Температура измерений — комнатная. Постоянство эмиссии катода в каждом опыте тщательно контролировалось.

Даже при самом тщательном изготовлении приборов и заполнении их металлами поверхности последних все же имели различную конфигурацию относительно нити канала. В связи с этим характеристики (кривые анодный ток — приложенное напряжение), получаемые на двух металлах, не были параллельны. Это затруднение удалось преодолеть следующим образом. В случае ртути и свинца характеристики были прямыми линиями. В соответствии с этим величина анодного тока i может быть выражена следующим образом

$$i = k(V + V_k) + a. \quad (1)$$

Здесь V — анодное напряжение, V_k — контактная разность потенциалов между вольфрамом и исследуемым металлом, k — константа, зависящая от характера взаимного расположения электродов и величин их поверхностей, a — некоторая константа.

Таким образом, для характеристик, полученных на анодах из двух различных металлов, можно написать следующие уравнения:

$$i_1 = k_1(V_1 + V_k') + a_1, \quad (2)$$

$$i_2 = k_2(V_2 + V_k'') + a_2. \quad (3)$$

В силу высказанных выше соображений коэффициенты k_1 и k_2 не будут одинаковы; но если все точки характеристики, отвечающие второму металлу, умножить на отношение k_1/k_2 , то мы получим исправленную вторую характеристику, которая будет уже параллельна первой. Для исправленной второй характеристики будем иметь уравнение

$$i_2' = k_1(V_2 + V_k'') + a_2 \frac{k_1}{k_2}. \quad (4)$$

Характеристики (2) и (4) будут параллельны и расстояние между ними по напряжению выразится следующим образом:

$$V_1 - V_2 = V_k'' - V_k' + \frac{a_2}{k_2} - \frac{a_1}{k_1}. \quad (5)$$

Величина $(V_k'' - V_k')$ представляет собой контактную разность потенциалов между металлами, которые служили в качестве анодов. Величины a_2/k_2 и a_1/k_1 не зависят от природы анодов, причем

$$a_1/k_1 - a_2/k_2 = 0. \quad (6)$$

Нами было показано экспериментально, что в случае анодов из одного и того же металла $V_1 - V_2 = 0$, а это и означает справедливость уравнения (6).

Результаты трех самостоятельных опытов по измерению контактной разности потенциалов между жидкой ртутью и твердым свинцом помещены в табл. 1, в которой приняты следующие обозначения: V — анодное напряжение в вольтах, i_{Hg} и i_{Pb} — непосредственно измеренные анодные токи для ртутного и свинцового анодов, выраженные в делениях шкалы гальванометра.

Результаты, приведенные в табл. 1, обрабатывались, как указано выше, и затем на основе полученных данных строились графики, при помощи которых и определялись контактные разности потенциалов.

В качестве примера приводим на рис. 1 график для одного из опытов. Пунктиром нанесена пересчитанная прямая для ртути.

Для контактной разности потенциалов между жидкой ртутью и твердым свинцом в трех опытах были получены следующие результаты: 0,45, 0,46 и 0,43 в. Среднее значение составляет 0,447 в, что

Таблица 1

V	Опыт 1		Опыт 2		Опыт 3	
	i_{Hg}	i_{Pb}	i_{Hg}	i_{Pb}	i_{Hg}	i_{Pb}
0,0	9	12	7	10	3	7
0,5	11	14	8	11	—	—
1,0	12	16	10	13,5	3,5	8
1,5	13	18	11	15	—	—
2,0	15	19	13	17	4	9
2,5	16	20	14	18	—	—
3,0	—	—	15	20	4,4	10

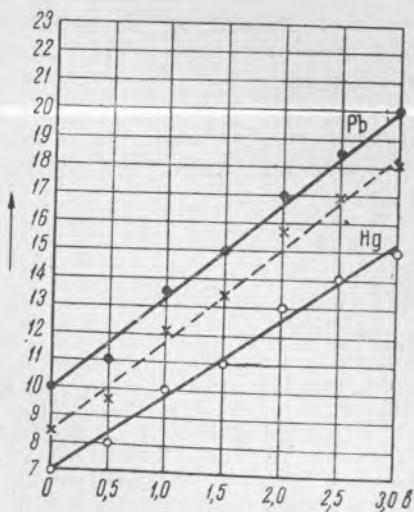


Рис. 1

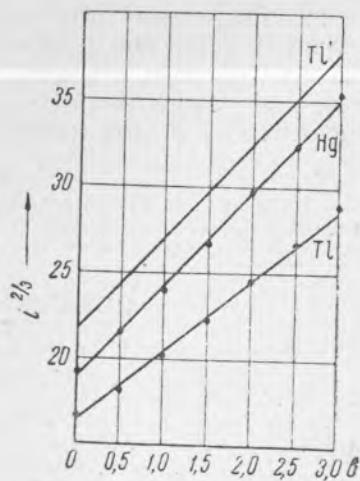


Рис. 2

очень близко к величине разности потенциалов между точками нулевых зарядов ртути и свинца в водных растворах. По определению контактной разности потенциалов между жидкой ртутью и твердым таллием проведено три самостоятельных опыта, результаты которых приводятся в табл. 2.

Таблица 2

V	Опыт 1		Опыт 2		Опыт 3	
	i_{Hg}	i_{Tl}	i_{Hg}	i_{Tl}	i_{Hg}	i_{Tl}
0,0	90	70	84	68	90	75
0,5	105	83	100	78	109	87
1,0	126	95	118	91	128	100
1,5	145	110	138	105	148	115
2,0	171	128	162	122	173	130
2,5	195	145	184	138	195	146
3,0	225	165	210	155	225	165

В табл. 2 принята та же система обозначений, что и в табл. 1.

Если по данным табл. 2 построить графики, отложив анодные токи против приложенного напряжения, то прямых линий мы не получим. Это, очевидно, связано с тем, что анодные токи в опытах с таллием были существенно больше благо-

даря иному расположению нити накала относительно анодов. Однако, если отложить против приложенного напряжения анодный ток в степени $2/3$, то получаются хорошие прямые линии.

Можно считать, что от V и V_k анодный ток должен зависеть одинаково; тогда можно написать для двух различных анодов:

$$i_1^{2/3} = k_1 (V_1 + V_k), \quad (4')$$

$$i_1^{2/3} = k_2 (V_2 + V_k).$$

Таким образом, расчет можно вести так же, как в случае ртути и свинца, только вместо величины i надо брать $i^{2/3}$. На рис. 2 приводим соответствующий график для одного из опытов; линия, на которой не нанесены экспериментальные точки, представляет собой пересчитанную характеристику для таллия.

Для контактной разности потенциалов между жидкой ртутью и твердым таллием в трех опытах были получены следующие значения: 0,52, 0,56 и 0,52 в. Среднее значение 0,533 в. В водном растворе, по неопубликованным данным Борисовой, разность потенциалов между точками нулевого заряда жидкой ртути и твердого таллия составляет 0,59 в. Если разница в 0,06 в не связана с ошибками эксперимента, то все же полученные результаты говорят о том, что интересующие нас величины в первом приближении совпадают.

Таким образом, и в водных растворах, для рассмотренных нами случаев, контактная разность потенциалов между металлами близка к разности потенциалов между точками нулевых зарядов этих металлов.

Институт физики металлов
Уральского филиала Академии наук СССР

Поступило
30 VI 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. Карпачев и М. Смирнов, ЖФХ, 21, 1205 (1947). ² А. Фрумкин и А. Городецкая, Zs. phys. Chem., 136 (1928). ³ А. Фрумкин, Изв. АН СССР, ОХН, 223 (1945). ⁴ М. Темкин, там же, 235 (1946). ⁵ С. Карпачев и А. Стромберг, ЖФХ, 17, 1 (1943). ⁶ П. Ребиндер и Е. Венстрем, ЖФХ, 19, 1 (1945). ⁷ М. Ворсина и А. Фрумкин, ДАН, 24, 918 (1939); А. Фрумкин, Изв. АН СССР, ОХН, 3 (1940). ⁸ Т. Борисова, Б. Эршлер и А. Фрумкин, ЖФХ, 22, 925 (1948).