

100.001

Mgr Wiesława Graneś

**BADANIA NAD WŁASNOŚCIAMI POTENCJAŁU
ŁADUNKU ZEROWEGO W ROZPUSTCZALNIKACH
NIEWODNYCH I NIESZANYCH**

Praca doktorska



0881298

42/5555

Łódź, w marcu 1967 r.

100. /

Wydawnictwo Uniwersyteckiego

WYDAWNICTWO UNIWERSYTECKIE
W OLSZTYNIE
W OLSZTYNIE

Wydawnictwo Uniwersyteckiego



Rps 1386

D223/67

Wydawnictwo Uniwersyteckiego

**Praca niniejsza została wykonana
w Katedrze Chemii Nieorganicznej
Uniwersytetu Łódzkiego
w latach 1964 - 1967**

S P I S T R E S C I

I. Wstęp	str 1
II. Metody wyznaczania potencjału ładunku zerowego	" 3
1. Metoda krzywych elektrokapilarnych	" 3
2. Zmodyfikowana metoda krzywych elektrokapi- larnych	" 7
3. Metoda pomiaru pojemności różniczkowej	" 7
4. Metoda kąta granicznego	" 8
5. Metoda pomiaru twardości i współczynnika tarcia	" 10
6. Pomiary gęstości ładunku na powierzchni metalna	" 10
7. Metoda adsorpcyjna	" 11
8. Zastosowanie strumieniowej elektrody rtęciowej	" 11
9. Metoda skrzyżowanych nici	" 12
10. Metody impulsowe	" 12
11. Metoda zanurzeniowa	" 13
III. Część teoretyczna	" 14
1. Teoretyczne rozważania nad związkiem poten- cjału ładunku zerowego z pracą wyjścia elektronu i innymi wielkościami fizykochemicz- nymi	" 14
2. Wpływ rodzaju rozpuszczalnika na potencjał ładunku zerowego	" 20
A. Rozważania teoretyczne	" 20
B. Przegląd danych literaturowych	" 24

IV. Część doświadczalna	str	35
1. Założenia metody zanurzeniowej pomiaru		
potencjału ładunku zerowego	"	35
2. Opis stosowanej aparatury	"	38
a. właściwy układ pomiarowy	"	38
b. obwód elektryczny układu		
pomiarowego	"	42
c. wykonanie pomiaru	"	44
d. wyznaczanie oporu R	"	45
3. Przygotowanie elektrod i substancji uży-		
wanych w części doświadczalnej	"	48
A. Rozpuszczalniki		
a. woda	"	48
b. alkohol n-butyłowy	"	48
c. alkohol n-amylowy	"	48
d. chinolina	"	48
e. dwumetyloformamid	"	48
B. Elektrody		
a. miedź	"	49
b. cyna	"	49
c. bizmut	"	50
d. elektrody chlorosrebrne	"	51
e. elektroda wodorowa	"	51
C. Inne substancje stosowane w pracy	"	
a. chlorek litu	"	53
b. azot	"	54
c. wodor do elektrody wodorowej	"	54
d. rtęć	"	55
e. chlorek rtęciawy do elektrod kal-		
melowych	"	56
f. pasta kalomelowa	"	57
g. roztwory HCl w dwumetyloformamidzie		57

4.Sprawdzenie aparatury pomiarowej	"	58
5.Wyniki pomiarów	"	62
A.Potencjały ładunku zerowego miedzi, bismutu i cyny w alkoholach n-butyle- wym i n-amylowym oraz w chinolinie	"	62
a.wyniki pomiarów potencjału ładun- ku zerowego Cu, Bi i Sn w roztworze chlorku litu o stężeniu 0,001 M w alkoholu n-butylowym	"	62
b.wyniki pomiarów otrzymane w 0,001M roztworze chlorku litu w alkohe- lu n-amylowym	"	67
c.wyniki pomiarów otrzymane w 0,001M roztworze chlorku litu w chinolinie	"	70
B.Badania potencjałów ładunku zero- wego metali w dwumetyloformamidzie i w jego mieszaninach z wodą	"	73
a.wyznaczanie potencjałów normalnych elektrody chlorosrebrnej w DMF oraz w jego mieszaninach z wodą ..	"	73
b.sposób wykonania pomiaru	"	76
c.wyznaczanie potencjału ładunku zerowego miedzi i bismutu w DMF i jego mieszaninach z wodą	"	82
C.Badanie SEM ogniw zbudowanych z dwa identycznych elektrod spola- ryzowanych do potencjału ładunku zerowego i zanurzonych w roztworach elektrolitów w niemieszających się rozpuszczalnikach	"	91

a.opis układu pomiarowego	str	91
b.wykonanie pomiaru	"	93
c.wyniki pomiarów	"	95
Analiza wyników i wnioski	"	96
Streszczenie	"	103
Literatura cytowana	"	105

I. W S T Ę P

Zetknięcie dwóch faz wywołuje zmianę w rozkładzie ładunków elektrycznych w każdej z warstw przylegających do obu stron granicy rozdziálu. Na skutek tego pomiędzy fazami powstaje różnica potencjałów. Może być ona wywołana wędrówką ładunku elektrycznego poprzez granicę faz, procesem gromadzenia się określonych jonów lub obojętnych cząsteczek, czy też kierunkowym ustawieniem się dipoli w warstwie granicznej jednej lub obu faz.

Ten charakterystyczny rozkład ładunków elektrycznych w obszarach leżących przy granicy faz zwany jest podwójną warstwą elektrochemiczną. Szczególnym przypadkiem podwójnej warstwy elektrochemicznej jest warstwa na granicy metal - roztwór elektrolitu zwana podwójną warstwą jonową. Stanowi ją określony ładunek metalu oraz przeciwne naładowanie jonów w granicznej warstwie roztworu. Występowanie podwójnej warstwy jonowej jest więc związane z charakterystycznym rozkładem ładunku przy granicy faz, odmiennym niż wewnątrz każdej fazy.

Ładunek metalu, z którego zbudowana jest elektroda możemy zmieniać aż do osiągnięcia wartości zerowej, stosując polaryzację zewnętrznym źródłem napięcia.

Potencjał elektrody, mierzony względem dowolnej elektrody odniesienia, przy której ładunek powierzchni metalu jest równy zero, nosi nazwę potencjału ładunku zerowego lub punktu zerowego.

Konsekwencją braku ładunku na powierzchni metalu jest oczywiście brak podwójnej warstwy jonowej w roztworze elektrolitu.

Potencjał ładunku zerowego stanowi ważną stałą elektrochemiczną.

Jak będzie podane w części opisowej, potencjał ten jest sumą dwóch wielkości, z których jedna zależy od rodzaju metalu (praca wyjścia elektronu), druga zaś od rozpuszczalnika (stała A). Badania nad potencjałem ładunku zerowego rzucają więc pewne światło nie tylko na własności metalu, lecz również na własności rozpuszczalnika, w którym dokonywane pomiarów.

Dotychczasowe badania dotyczyły przede wszystkim rtęci w wodnych roztworach elektrolitów. Niewielu autorów zajmowało się badaniami warstwy podwójnej na granicy stały metal - ^eniwodny roztwór elektrolitu.

Prace tego rodzaju podjęto w Katedrze Chemii Nieorganicznej U.L.

Niniejsza praca obejmuje badania dotyczące podwójnej warstwy elektrochemicznej na granicy miedzi, bismutu i cyny w roztworach elektrolitów w pewnych alkoholach alifatycznych, chinolinie i dwumetyloformamidzie.

II. METODY WYZNACZANIA POTENCJAŁU ŁADUNKU ZEROWEGO

Wiele własności powierzchni metalu jak i stykającego się z nim roztworu zależy od powierzchniowego ładunku metalu. W miarę zbliżania się do potencjału ładunku zerowego zachodzi znaczna adsorpcja związków powierzchniowo czynnych, występuje duże napięcie powierzchniowe metalu, wysoka twardość stałych metali, niska pojemność warstwy podwójnej, mała zwilżalność roztworami elektrolitów, mała szybkość ruchów elektrokinetycznych itd.

Wiele metod pomiaru potencjału ładunku zerowego opiera się właśnie na badaniu zależności wymienionych zjawisk od potencjału elektrody.

Na wstępie podano więc ogólny przegląd stosowanych dotychczas metod wyznaczania tej wielkości.

1. Metoda krzywych elektrokapilarnych

Graniczne napięcie powierzchniowe na granicy faz pomiędzy rtęcią a wodnym roztworem elektrolitu zależy od różnicy potencjałów przyłożonej do granicy faz. Lippmann w 1873r stwierdził, że wyżej wymieniona zależność przebiega przez maksimum /1/ i można ją wyrazić wzorem:

$$\frac{d\sigma}{dE} = -q_{Me}$$

(1)

gdzie σ - graniczne napięcie powierzchniowe
 E - przyłożona różnica potencjałów
 q - gęstość ładunku na powierzchni rtęci

Zależność ta nosi nazwę równania Lippmanna lub równania krzywej elektrokapilarnej.

Bez przyłożenia napięcia rtęć jest naładowana dodatnio. Polaryzując ją katodowo zmniejszamy ładunek dodatni, który w punkcie odpowiadającym maksimum krzywej elektrokapilarnej jest równy zero

$$\frac{d\sigma}{dE} = 0 \quad (1a)$$

Potencjał elektrody w tym punkcie jest więc potencjałem ładunku zerowego rtęci /2,3/. Dalszy wzrost przyłożonego napięcia nadaje rtęci ładunek ujemny.

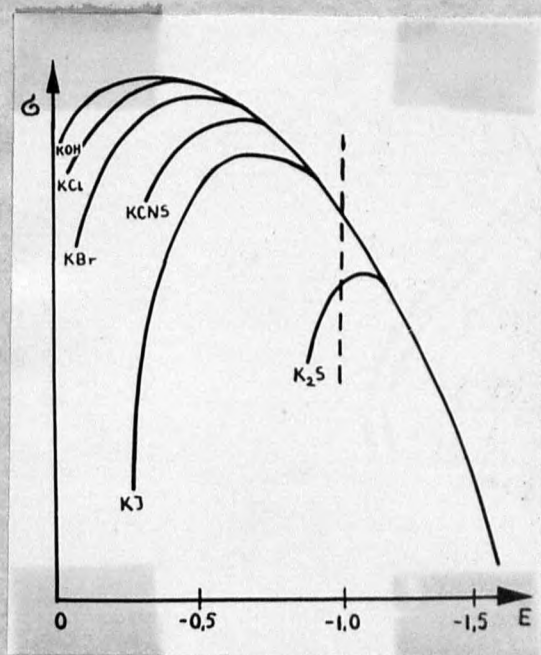
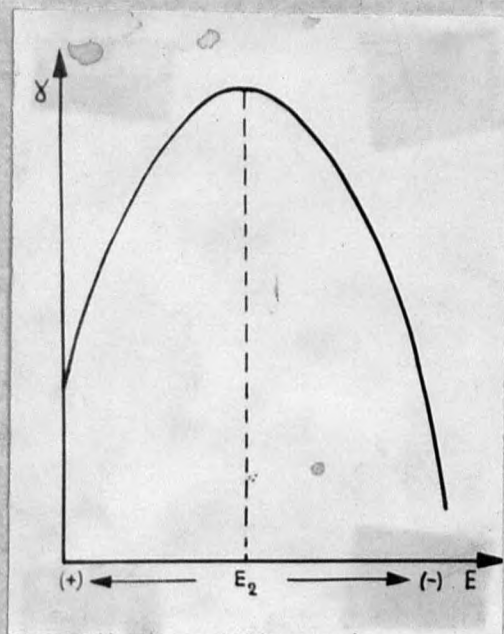
Różniczkując równanie Lippmanna względem potencjału otrzymamy:

$$\frac{d^2\sigma}{dE^2} = - \frac{dq}{dE} = C \quad (2)$$

C - pojemność różniczkowa podwójnej warstwy jonowej na granicy faz

Z równania tego wynika, że krzywa elektrokapilarna będzie miała kształt ^{metry}syntetycznej paraboli, jeżeli pojemność podwójnej warstwy jonowej będzie stała. Tak jest tylko w bardzo nielicznych przypadkach np. w roztworze Na_2SO_4 (rys. 1). Wielkość odchylen od kształtu parabolicznego zależy od rodzaju elektrolitu i od specyficznej adsorpcji jonów i cząsteczek.

Zjawisko specyficznej adsorpcji występuje również w punkcie ładunku zerowego, nie jest więc związane z obecnością ładunku na powierzchni rtęci. Panuje powszechny pogląd, że adsorpcja specyficzna ma raczej charakter chemisorpcji. Adsorpcja anionów powoduje obniżenie maksimum krzywej elektrokapilarnej i przesunięcie go w kierunku potencjałów ujemnych, natomiast adsorpcja kationów w kierunku potencjałów dodatnich (rys. 2).



Rys.1 Krzywa elektrokapilarna rtęci /4/

Rys.2 Wpływ adsorpcji anionów na krzywą elektrokapilarną rtęci /4/

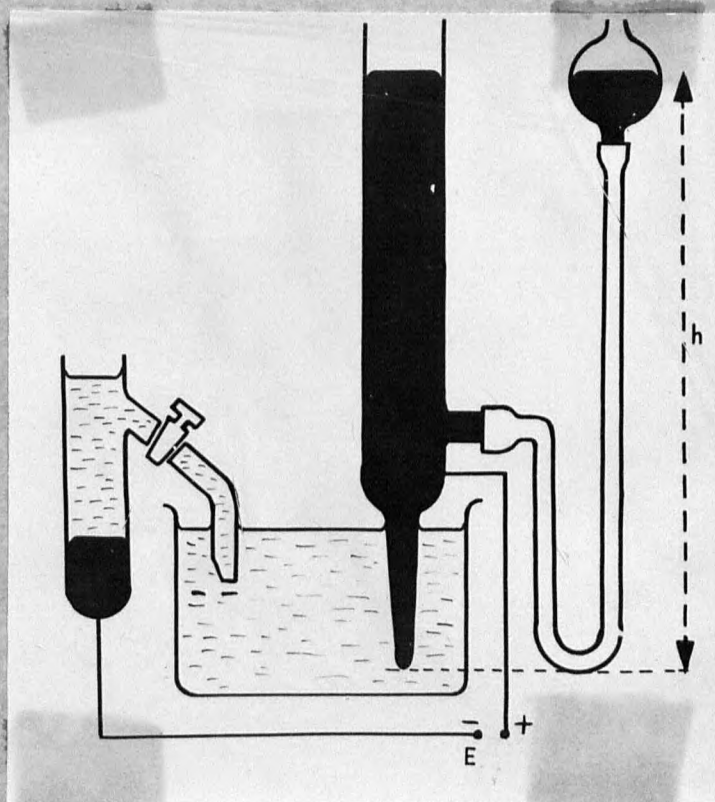
Z badań Gouy i Frumkina wynika, że specyficznej adsorpcji ulegają przede wszystkim aniony /5,6/. Spośród kationów specyficznie adsorbują się tylko niektóre wielowartościowe np. Al^{+++} /7/, La^{+++} /8,9/. Według Frumkina zdolność kationu do specyficznej adsorpcji jest głównie uwarunkowana jego promieniem. Adsorpcji mogą ulegać nawet kationy jednowartościowe o dużym promieniu jak np. Cs /8,9/. Badania Minca i Brzostowskiej /10/ potwierdziły ten pogląd.

Badania elektrokapilarne przeprowadzono nie tylko dla czystej rtęci, ale również dla amalgamatów metali i stopionych metali w stopionych elektrolitach. Okazuje się, że niewielki dodatek do rtęci metalu mniej szlachetnego silnie przesuwa położenie maksimum krzywej elektrokapilarnej w kierunku potencjałów

bardziej ujemnych /11/. Zjawiska elektrokapilarne amalgamatów badali Gouy/12/, Frumkin z Gorodecka/11/ oraz Erdey - Grusz i Bayer/13/.

Największe znaczenie badań elektrokapilarnych stopionych metali w stopionych elektrolitach mają prace Karpaczewa i jego współpracowników. Celem ich badań było określenie wpływu składu stopu na maksimum krzywej elektrokapilarnej i zależność napięcia powierzchniowego od składu stopów /14-18/.

Pomiarów napięcia granicznego dokonuje się przy pomocy elektrometra kapilarnego Lippmanna (rys.3), metodą kształtu kropli/12/ oraz metodą ważonych kropli /19/.



Rys.3 Elektrometr kapilarny Lippmanna /4/

2. Zmodyfikowana metoda krzywych elektrokapilarnych

W ostatnich latach zastosowano zmodyfikowaną metodę krzywych elektrokapilarnych polegającą na mierzeniu wysokości słupa elektrolitu wznoszącego się w wydmuszonej kapilarze z badanego metalu, polaryzowanego zewnętrznym źródłem napięcia i zanurzonego w roztworze. Zależność wysokości słupa roztworu elektrolitu w kapilarze metalowej od potencjału wydmuszonej elektrody ma przebieg zbliżony do krzywej elektrokapilarnej.

Wysokość słupa elektrolitu mierzono drogą prześwietlania elektrody metalowej promieniami Roentgena /20/.

3. Metoda pomiaru pojemności różniczkowej

Pojemność różniczkową podwójnej warstwy jonowej definiuje podane uprzednio równanie Lippmanna zróżniczkowane względem potencjału

$$\frac{d^2 \sigma}{d E^2} = - \frac{d q}{d E} = C \quad (2)$$

gdzie C oznacza pojemność różniczkową.

Jak z tego wynika, C można obliczyć jako pierwszą pochodną powierzchniowego ładunku względem potencjału lub jako drugą pochodną napięcia granicznego metal - roztwór elektrolitu.

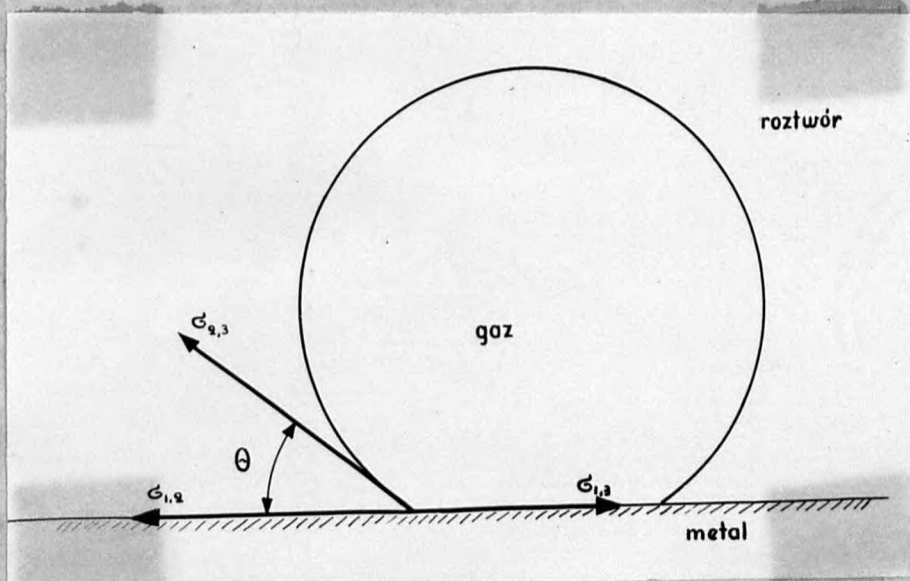
Worsina i Frumkin /21/ stwierdzili, że pojemność różniczkowa podwójnej warstwy jonowej wykazuje minimum przy potencjale ładunku zerowego.

Do pomiarów pojemności różniczkowej stosowano bezpośrednie pomiary pojemności przy użyciu mostka prądu zmiennego /22,23/. Frumkin i jego szkoła opracowali współczesną metodykę pomiarów pojemności różniczkowej /24-29/. Grahame zajmował się teoretycznymi rozważaniami na temat pojemności różniczkowej warstwy podwójnej, eksperymentalnymi metodami pomiaru tej wielkości, pomiarami potencjałów ładunku zerowego, badaniem wpływu specyficznej adsorpcji na potencjał ładunku zerowego itp./30-34/.

Teoretyczne rozważania Frumkina i Damaskina na temat struktury podwójnej warstwy elektrochemicznej, wpływu wielu parametrów na pojemność różniczkową, zagadnienie specyficznej adsorpcji jak i prace dotyczące samego pomiaru pojemności różniczkowej stanowią poważny wkład do elektrochemii warstwy podwójnej /35-54/.

4. Metoda kąta granicznego

Pomiaru napięcia na granicy stałego metalu i roztworu elektrolitu można dokonać pośrednio, mierząc w roztworze elektrolitu kąt graniczny Θ między pęcherzykiem gazu lub kropelką oleju a powierzchnią metalu (rys.4). Wartość tego kąta zależy od wielkości sił powierzchniowych działających na trzech powierzchniach międzyfazowych: metal - roztwór $\sigma_{1,2}$; roztwór - gas(olej) $\sigma_{2,3}$ i metal - gas(olej) $\sigma_{1,3}$.



Rys.4 Równowaga pęcherzyka gazu na powierzchni ciała stałego /4/

W stanie równowagi pęcherzyka spełniona jest równość:

$$\sigma_{1,3} = \sigma_{1,2} + \sigma_{2,3} \cdot \cos \theta \quad (3)$$

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{1,3} - \sigma_{1,2}}{\sigma_{2,3}}$$

Z trzech wielkości tylko $\sigma_{1,2}$ jest zależna od potencjału metalu, $\sigma_{1,3}$ prawie nie zmienia się przy polaryzacji metalu, a $\sigma_{2,3}$ jest od polaryzacji niezależna /55/.

Katodowa polaryzacja metalu powoduje do pewnego momentu zwiększenie się wartości $\sigma_{1,2}$.

Odpowiada temu wzrost kąta θ , którego wielkość po przejściu przez maksimum ulega zmniejszeniu przy dalszej polaryzacji katodowej.

Stwierdzono, że potencjał maksimum kąta granicznego dla rtęci pokrywa się z maksimum krzywej elektrokapilarnej /56,57/.

Również zależność kąta granicznego ^(~) od potencjału ma przebieg prawie identyczny z krzywą elektrokapilarną.

5. Metoda pomiaru twardości i współczynnika tarcia

Ciała stałe charakteryzujące się przewodnictwem elektronowym po zanurzeniu do roztworu elektrolitu wykazują zmianę twardości ich powierzchni wraz z polaryzacją.

Zauważono, że maksymalna twardość odpowiada nienaładowanej powierzchni metalu. Zależność twardości metalu od jego potencjału ma przebieg podobny do krzywej elektrokapilarnej /58/.

Wpływ obecności substancji powierzchniowo czynnych jest tutaj podobny jak w przypadku krzywej elektrokapilarnej.

6. Pomiary gęstości ładunku na powierzchni metalu

Gęstość ładunku powierzchniowego elektrody można wyznaczyć metodą krzywych ładowania, czyli krzywych zależności potencjału elektrody od wielkości dostarczonego ładunku w czasie przepuszczania prądu. Szybkość spadku potencjału elektrody po wyłączeniu prądu daje analogiczne rezultaty /59,60/.

Wiadomo, że $q = i \cdot dt$, więc przy stałym natężeniu prądu i , dostarczony ładunek jest proporcjonalny do czasu.

Z krzywych ładowania można wyznaczyć pojemność warstwy podwójnej /61/

$$C = \frac{1dt}{dE} \quad (4)$$

Aby znaleźć gęstość ładunku należy znać wielkość powierzchni elektrody i wielkość ładunku. Analiza krzywych uzyskanych przy różnych potencjałach elektrody pozwala na wyznaczenie potencjału ładunku zerowego.

7. Metoda adsorpcyjna

Metoda ta polega na wykorzystaniu zjawiska elektrostatycznej adsorpcji jonów na elektrodzie. Oznacza się zawartość jonów nie ulegających specyficznej adsorpcji, ubywających z roztworu i pojawiających się na elektrodzie podczas zmiany jej potencjału. Oznaczanie zawartości kationów lub anionów na powierzchni elektrody można przeprowadzić metodami analitycznymi lub za pomocą wskaźników promieniotwórczych /62/.

Z krzywych zależności adsorpcji jonów od potencjału można wyznaczyć potencjał ładunku zerowego, przy którym nie ulega przyciąganiu ani kationy ani aniony /63/.

8. Zastosowanie strumieniowej elektrody rtęciowej

Helmholtz stwierdził, że rtęć wypływająca przez kapilarę szybkim strumieniem ze zbiornika do roztworu elektrolitu wykazuje potencjał ładunku zerowego. Kropla rtęci traci kontakt

s całą powierzchnią zanim wytworzy się na niej podwójna warstwa jonowa. Na powierzchni rtęci w roztworze powstaje podwójna warstwa. Jeżeli w czasie wypływu rtęci przepuszcza się prąd od ujemnie spolaryzowanej elektrody kroplowej do rtęci znajdującej się w roztworze na dnie naczynia, to zauważamy że przy potencjale ładunku zerowego prąd nie płynie /6,64/. Metoda ta była stosowana do sprawdzania danych elektrokapilarnych /65/, przy czym stwierdzono dobrą zgodność obu metod dla tych samych roztworów nawet w obecności substancji powierzchniowo czynnych.

9. Metoda skrzyżowanych nici

Mierzono siły elektrostatycznego odpychania dwóch identycznych spolaryzowanych elektrod zbliżonych do siebie. Elektrody te są uformowane w kształcie nici i zanurzone w roztworze elektrolitu. Przy potencjale ładunku zerowego siły odpychania osiągają minimum. Metodą tą wyznaczono potencjały ładunku zerowego Pt, Au, Fe /66/.

10. Metody impulsowe

Ostatnio do badania podwójnej warstwy jonowej stosuje się często metody impulsowe. Prace tego typu zapoczątkowali Riney, Schmid i Hackermann /67/.

Charakter zniekształceń impulsów prostokątnych, piłokształtnych i innych przechodzących przez podwójną warstwę elektrochemiczną na granicy faz metal - roztwór elektrolitu pozwalają na wyznaczenie pojemności oraz innych parametrów warstwy

podwójnej. Metody impulsów prostokątnych zastosowano z powodzeniem w Katedrze Chemii Nieorganicznej U.L. /68b/.

11. Metoda zanurzeniowa

Metoda ta opracowana w Katedrze Chemii Nieorganicznej U.L. w latach 1960-1963 /69,70,71/ znalazła zastosowanie do pomiarów potencjału ładunku zerowego stałych metali w wodnych i niewodnych rozpuszczalnikach. Polega ona na pomiarze chwilowej różnicy potencjałów między elektrodą metaliczną w momencie zanurzenia jej do roztworu elektrolitu, a elektrodą już zanurzoną.

Uznanie dla tej metody wyraził Frumkin na Sympozjum elektrochemicznym w Sztokholmie /72/ w roku 1965.

Do badań przeprowadzonych w niniejszej pracy zastosowano tę właśnie metodę.

III. CZĘŚĆ TEORETYCZNA

1. Teoretyczne rozważania nad związkiem potencjału ładunku zerowego i innymi wielkościami fizyko-chemicznymi

Potencjał ładunku zerowego pozostaje w ścisłym związku z pracą wyjścia elektronu z metalu. Na granicy faz metal - roztwór elektrolitu ładunek metalu q_{me} i ładunek jonów w roztworze mają jednakowe wartości lecz przeciwne znaki.

$$q_{me} = - q_r$$

Jeżeli metal znajduje się w potencjale ładunku zerowego to $q_{me} = 0$ i $q_r = 0$. Nie istnieje więc wówczas podwójna warstwa jonowa. Na skutek panującej teorii Harnsta uważano, że jedyną przyczyną występowania różnicy potencjałów na granicy faz metal - roztwór elektrolitu jest powstająca podwójna warstwa jonowa. Takie założenie doprowadziłoby do wniosku, że potencjały ładunku zerowego wszystkich metali powinny być równe, a różnica potencjałów dwóch różnych metali w punkcie ich ładunku zerowego powinny być równa zero.

Wyznaczone później wartości potencjałów ładunku zerowego różnych metali przeczą temu stwierdzeniu.

Właściwą interpretację potencjału ładunku zerowego daje Franklin. Badał on wspólnie z Gerdecką /11/ elektrodę rtęciową i elektrodę zawierającą 41,5%-owy amalgamat talu w potencjałach ich ładunków zerowych i stwierdził, że istnieją między nimi różnica potencjałów 0,45V. Identyczny wynik otrzymali później Karpaczew i Stromberg /73/ na drodze badania kontaktowej

różnicy potencjałów tych samych elektrod.

W celu wyjaśnienia tego zjawiska można rozpatrywać dowolne ogniwo zbudowane z dwóch metali A i B znajdujących się w potencjałach ładunku zerowego w roztworze nie zawierającym jonów ulegających specyficznej adsorpcji.

SEM dowolnego ogniwa zbudowanego z elektrod A i B można wyrazić za pomocą potencjałów Volty:

$$E = \Psi_{B,r} - \Psi_{A,r} + W_B - W_A \quad (5)$$

gdzie: $\Psi_{A,r}$ i $\Psi_{B,r}$ - różnica potencjałów Volty metal - roztwór elektrolitu

W_A i W_B - praca wyjścia elektronu z metalu A i B

Odnosząc zależność (5) do wyżej wspomnianego ogniwa można napisać

$$E = \varepsilon_B^0 - \varepsilon_A^0 = \Psi_{B^0,r} - \Psi_{A^0,r} + W_B - W_A \quad (6)$$

gdzie ε_A^0 i ε_B^0 - potencjały ładunku zerowego ^{metali} A i B

$\Psi_{A^0,r}$ i $\Psi_{B^0,r}$ - potencjały Volty między metalami A i B w potencjałach ich ładunków zerowych a roztworem elektrolitów

Gdyby zetknięcie metalu z roztworem nie wywoływało zmian różnic potencjałów w warstwach powierzchniowych, to różnica potencjałów Volty między metalem znajdującym się w potencjałach ładunku zerowego a roztworem winna być równa zero. Badania wykazały, że jednak tak nie jest. Istnienie tej różnicy potencjałów Frumkin tłumaczy niejednakową orientacją cząsteczek rozpuszczalnika na powierzchni metalu i roztworu oraz wpływem orientacji dipoli rozpuszczalnika na potencjał powierzchniowy metalu. Frumkin uważa, że w tym samym rozpuszczalniku różnica

potencjałów Volty między metalem znajdującym się w punkcie zerowym, a roztworem elektrolitu winna być w przybliżeniu równa dla wszystkich metali.

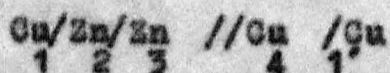
Zakładając więc za Frankinem, że otrzymamy z równania (6):

$$\psi_{B^0, r} - \psi_{A^0, r} \approx 0$$

$$\varepsilon_B^0 - \varepsilon_A^0 \approx W_B - W_A \quad (7)$$

Słuszność tego założenia potwierdzają dane doświadczalne. Zależność tę podaną przez Frankina jako przybliżoną udowodnił Jakuszeński /74/ na drodze teoretycznej w oparciu o interpretację potencjału elektrochemicznego elektronu w metalu.

Zgodnie z propozycją Ramsey'a wyraził on siłę elektromotoryczną ogniwa przez różnicę potencjałów elektrochemicznych elektronów w fazach metalicznych /75/. W ogniwie Daniella:



metale Cu i Zn (1,2) stykają się ze sobą, a więc potencjały elektrochemiczne elektronów w tych fazach są sobie równe:

$$\bar{\mu}_e^1 = \bar{\mu}_e^2 \quad (8)$$

Z definicji potencjału elektrochemicznego wynika, że

$$\bar{\mu}_e = \mu_e - F \cdot \psi \quad (9)$$

gdzie μ_e - potencjał chemiczny elektronu w metalu
 ψ - potencjał wewnętrzny (Galvaniego)

Stosując zależność (9) do faz 1 i 1' otrzymuje się:

$$\begin{aligned}\bar{\mu}_e^1 &= \mu_e^1 - F \cdot \varphi_1 \\ \bar{\mu}_e^{1'} &= \mu_e^{1'} - F \cdot \varphi_{1'}\end{aligned}$$

skąd SEM ogniwa wyrażona za pomocą potencjałów Galvaniego wynosi:

$$E = \varphi_{1'} - \varphi_1 = \frac{\bar{\mu}_e^1 - \bar{\mu}_e^{1'}}{F} \quad (10)$$

ponieważ fazy 1 i 1' stanowi miedź, więc $\mu_e^1 = \mu_e^{1'}$

SEM np. ogniwa Daniella równa jest więc po uwzględnieniu (8) różnicy potencjałów elektrochemicznych elektronów w elektrodzie cynkowej i miedzianej.

$$E = \frac{\bar{\mu}_e^{zn} - \bar{\mu}_e^{cu}}{F} = E^0_{cu/cu^{++}} - E^0_{zn/zn^{++}}$$

Zależność tę można wyrazić również następująco:

$$E^0_{cu/cu^{++}} + \frac{\bar{\mu}_e^{cu}}{F} = E^0_{zn/zn^{++}} + \frac{\bar{\mu}_e^{zn}}{F} = \text{const.} \quad (11)$$

Z zależności (11) wynika, że suma potencjału normalnego elektrody i potencjału elektrochemicznego elektronu w metalu powinna być dla wszystkich elektrod równa

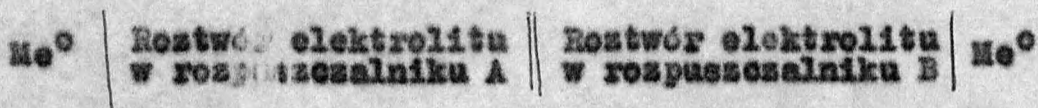
$$E^0_{Me} + \frac{\bar{\mu}_e^{Me}}{F} = A \quad (12)$$

Wartość liczbową stałej A zależy od wyboru elektrody porównawczej, względem której wyznaczamy E^0 . Podstawiając do znanej zależności definiującej potencjał elektrochemiczny

Przyjęcie założenia $\Psi_{Me^0} = 0$ prowadzi jednak do innych jeszcze wniosków.

Wyobraźmy sobie ogniwo zbudowane z dwóch elektrod z tego samego metalu spolaryzowanych do potencjału ładunku zerowego i zanurzonych w roztworze elektrolitu nie zawierającego jonów tego metalu, w dwóch nie mieszających się rozpuszczalnikach.

Schematycznie można takie ogniwo przedstawić:



Przedstawmy SEM powyższego ogniwa za pomocą napięć Galvaniego występujących na wszystkich granicach faz:

$$E = \Psi_{Me^0, rA} + \Psi_{rA, rB} - \Psi_{Me^0, rB}$$

Zastępując napięcie Galvaniego na odpowiadające mu napięcie Volty $\varphi = \Psi + X$ otrzymamy:

$$E = \Psi_{Me^0(A)} + X_{Me} - \Psi_{rA} - X_{rA} + \Psi_{rA} - \Psi_{rB} - \Psi_{Me^0(B)} - X_{Me} + \Psi_{rB} + X_{rB}$$

Eliminując Ψ_{Me^0} jako równe zero (zgodnie z założeniem) oraz X_{Me} otrzymamy:

$$E = -(\Psi_{rA} + X_{rA}) + \Psi_{rA} - \Psi_{rB} + (\Psi_{rB} + X_{rB})$$

Podstawiając ponownie $\Psi_{rA} + X_{rA} = \varphi_{rA}$
oraz $\Psi_{rB} + X_{rB} = \varphi_{rB}$

otrzymujemy:

$$E = -\varphi_{rA} + \varphi_{rA} - \varphi_{rB} + \varphi_{rB} = 0 \quad (15)$$

Przyjęcie więc poprzedniego założenia $\varphi_{Me^0} = 0$

przewodzić winno do wniosku, że SEM wymienionego ogniwka powinno niezależnie od rodzaju metalu i rodzaju obu rozpuszczalników przyjmować wartości 0.

Doświadczalne sprawdzenie więc tego faktu stanowiliby jeszcze dodatkowe potwierdzenie słuszności przyjętego uprzednio założenia odnośnie wartości φ_{Me^0} .

2. Wpływ rodzaju rozpuszczalnika na potencjał

ładunku zerowego metalu

A) Rozważania teoretyczne

Równanie (15) $\varepsilon^0 - w = A$ wskazuje na fakt, że jak to

podano we wstępie potencjał ładunku zerowego metalu w dowolnym rozpuszczalniku jest funkcją własności samego metalu

związaną z pracą wyjścia elektronu i funkcją rozpuszczalnika,

którą określa stała A. Stała A w równaniu (15) nie zależy od

rodzaju metalu i w przypadku roztworów wodnych równa jest

- 4,72 /74/. Interpretacja fizyczna tej stałej pozwoli ustalić

wpływ rodzaju rozpuszczalnika na potencjał ładunku zerowego

metal. Na wstępie tych rozważań należy zastanowić się jaki jest

wpływ dipoli wody w różnicy potencjałów Volty między metalem

i roztworem elektrolitu w punkcie ładunku zerowego $\varphi_{Me^0, r}$.

Zaznaczono już, że istnienie tego potencjału wywołane jest niejednakową orientacją dipoli wody na powierzchni metalu

i roztworu. W tym celu należy przedstawić napięcie Galvaniego między metalem i roztworem jako sumę wszystkich możliwych składowych.

Według Frankina /76/ jest ono równe sumie co najmniej trzech składowych:

$$\varphi_{Me,r} = X'_{Me} + (E^0 - \varepsilon^0) + \phi_{ads} \quad (17)$$

gdzie X'_{Me} - potencjał powierzchniowy metalu w roztworze

$E^0 - \varepsilon^0$ - skok potencjału w podwójnej warstwie jonowej

ϕ_{ads} - skok potencjału w warstwie zadsorbowanych dipoli na powierzchni metalu

Przy potencjale ładunku zerowego $E^0 - \varepsilon^0 = 0$

więc

$$\varphi_{Me^0,r} = X'_{Me} + \phi_{ads} \quad (18)$$

Wykorzystując związek między napięciem Volty i napięciem Galvaniego

$$\varphi_{Me,r} = \varphi_{Me^0,r} - X_r + X_{Me} \quad (19)$$

gdzie X_r - potencjał powierzchniowy roztworu

X_{Me} - potencjał powierzchniowy metalu

otrzymany z zależności (18) i (19) następującą:

$$\varphi_{Me^0,r} = X'_{Me} - X_{Me} + \phi_{ads} \quad (20)$$

Jakuszcowski wprowadza oznaczenie /74/:

$$\phi_s = X'_{Me} - X_{Me} + \phi_{ads}. \quad (21)$$

Po podstawieniu tej wielkości do równania (20) otrzymamy:

$$\psi_{Me^o, r} = X_r + \phi_s \quad (22)$$

Opierając się na założeniu Frankina o stałości $\psi_{Me^o, r}$ autor ten dochodzi do wniosku, że ϕ_s nie powinno zależeć od rodzaju metalu, a jedynie od rodzaju rozpuszczalnika. ϕ_s jest sumą efektów wywołanych przez cząsteczki rozpuszczalnika na powierzchni metalu (21) i charakteryzuje udział rozpuszczalnika w napięciu Galwaniego między metalem i roztworem. Po wstawieniu wielkości ϕ_s do równania (17) napięcie Galwaniego między metalem a roztworem elektrolitu wyrazi się wzorem:

$$\psi_{Me, r} = X_{Me} + (E^o - \varepsilon^o) + \phi_s \quad (23)$$

Wprowadzając pojęcie bezwzględnej wartości normalnego potencjału elektrody:

$$V^o = \frac{\Delta G_g - \Delta G_h}{2F}$$

gdzie ΔG_g - swobodna energia tworzenia jonu gazowego

ΔG_h - swobodna energia hydratacji jonu

i wykorzystując związek V^o z napięciem Galwaniego

$$\psi_{Me, r} = V^o + \frac{\mu_e^{Me}}{F} \quad (24)$$

oraz zależność między pracą wyjścia elektronu a potencjałem chemicznym elektronu w metalu

$$W = X_{Me} - \frac{\mu_e^{Me}}{F} \quad (25)$$

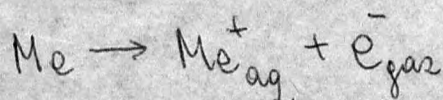
otrzymamy po wstawieniu (24) i (25) do (23)

$$V^0 = W + E^0 - \varepsilon^0 + \phi_s \quad (26)$$

Między bezwzględną wartością normalnego potencjału elektrody V^0 a jego wartością względną, wyrażoną w skali wodorowej zachodzi związek

$$V^0 - E^0 = K \quad (27)$$

gdzie K oznacza bezwzględną wartość normalnego potencjału elektrody wodorowej. Wielkość K wyraża się więc różnicą potencjałów między potencjałem normalnym elektrody wodorowej a potencjałem normalnym metalu, dla którego swobodna energia reakcji



byłaby równa zero.

Wstawiając do równania (26) na miejsce V^0 wartość $K + E^0$ (27) otrzymuje się ostatecznie

$$K = W - \varepsilon^0 + \phi_s \quad \text{lub} \quad \varepsilon^0 - W = \phi_s - K \quad (28)$$

B.U.I.

Równanie (28) jest identyczne z (15) tan $\varepsilon^0 - W = A$ i stanowi jednocześnie fizyczną interpretację stałej A .

$$A = \phi_s - K \quad (29)$$

gdzie jak wspomniano na str 21 wzór(21)

$$\phi_s = X'_{Me} - X_{Me} + \phi_{ads}$$

Stała ta obejmuje więc zdefiniowany już uprzednio udział rozpuszczalnika (21) oraz stałą K. Liczbowa wartość stałej K zależy od wyboru skali potencjałów, w której wyrażono $\mathcal{E}^0$. Obliczenie wartości ϕ_s związane jest ze znajomością bezwzględnej wartości energii hydratacji jonów. Wówczas można skorzystać również z równania (22), gdyż znajomość energii hydratacji jonu określa jednocześnie wartość potencjału powierzchniowego roztworu.

Skoro ϕ_s a więc i $A = \phi_s - K$ zależy jedynie, jak zakłada Jakuszewski od rodzaju rozpuszczalnika, to jej stałości należałoby oczekiwać we wszystkich rozpuszczalnikach. Prace potwierdzające ten wniosek omówione będą w następnym punkcie niniejszego rozdziału.

B) Przegląd danych literaturowych

Wielu autorów usiłowało znaleźć liczbowy związek między pracą wyjścia elektronu i potencjałem ładunku zerowego. Powstało wiele empirycznych i półempirycznych równań wyrażających zależność między tymi wielkościami.

Wasilenin /77/ zestawiając wartości potencjałów ładunku zerowego i prac wyjścia elektronów dla szeregu metali, ukłóżył empiryczne równanie

$$\mathcal{E}^0 = 0,86 W - 4,25$$

Współczynnik 0,86 oznacza w jego pracy wpływ orientacji dipoli, zaś stała -4,25 - położenie zera skali bezwzględnych potencjałów elektrody.

Antropow /78/, opierając się na szeregu wartości prac wyjścia elektronu zawartych w pracy Sachtlera /79/ podaje otrzymane z graficznej zależności $\varepsilon^0 = f(w)$ równanie o nieco odmiennych współczynnikach liczbowych, których sensu fizycznego nie interpretuje

$$\varepsilon^0 = 0,88w - 4,21$$

Nowakowski, Uksa i Lewin /80/ poprawiają współczynnik w równaniu Wasilenina otrzymując zależność

$$\varepsilon^0 = 1,02w - 4,88$$

Jest ona prawie identyczna z wyprowadzonym przez nich równaniem opartym na założeniach termodynamicznych i wynosi

$$\varepsilon^0 = w - 4,78$$

Stała -4,78 jest średnią z danych dla szeregu metali.

Dane te zebrane w przytoczonej poniżej tabeli I.

TABELICA I

Ag	Cu	Zn	Cd	Hg	Pb
-4,80	-4,81	-4,81	-4,80	-4,75	-4,80
Sn	Al	Ge	Tl	Bi	
-4,75	-4,83	-5,00	-4,55	-4,79	

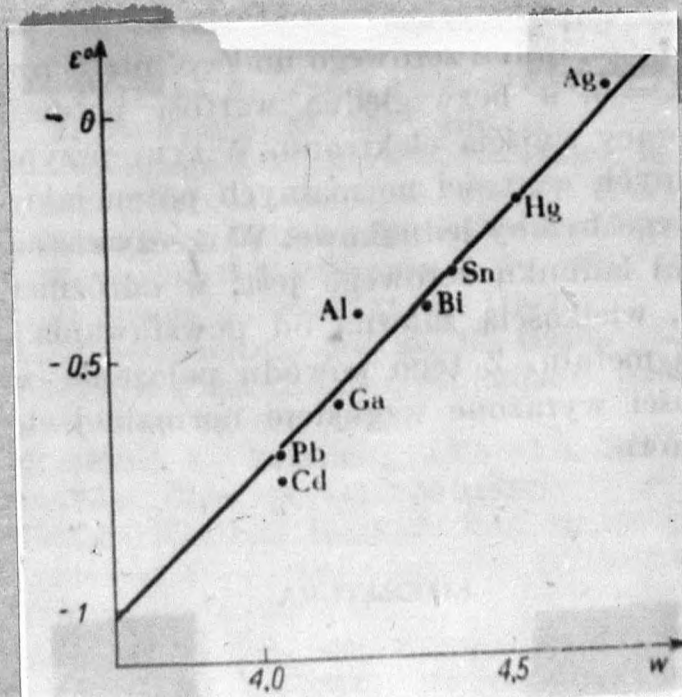
Wartości te dla poszczególnych metali autorzy obliczyli wyrażając napięcie Volty między metalem i roztworem elektrolitu za pomocą swobodnej energii hydratacji i tworzenia jonów gazowych, a napięcie Volty w punkcie ładunku zerowego równaniem:

$$E = E^0 - \varepsilon^0 = \Psi_{\text{Hg},r} - \Psi_{\text{Hg}^0,r}$$

Ponieważ najdokładniejsze i najpewniejsze dane liczbowe ε^0 znane są dla rtęci, więc obliczone w oparciu o nie z równania (15) wartość A wyniesie dla wody /74/:

$$A = \varepsilon^0 - w = -0,19 - 4,53 = -4,72$$

W związku z tym, że wartość liczbową stałej A jest jednakowa dla wszystkich metali, więc pomiar potencjału ładunku zerowego w roztworze wodnym daje jednocześnie wartość pracy wyjścia elektronu. Zależność pomiędzy potencjałem ładunku zerowego w wodnych roztworach elektrolitów a pracą wyjścia elektronu przedstawia rysunek 5.



Rys.5 Zależność potencjału ładunku zerowego od pracy wyjścia elektronu /4/

Stałość wartości A i niezależność jej od rodzaju metalu w rzędzie niższych alkoholi alifatycznych wykazana została w pracach Jakuszeńskiego i Kosłowskiego /70,71/. Autorzy ci stosowali każdorazowo elektrodę odniesienia w tym samym rozpuszczalniku.

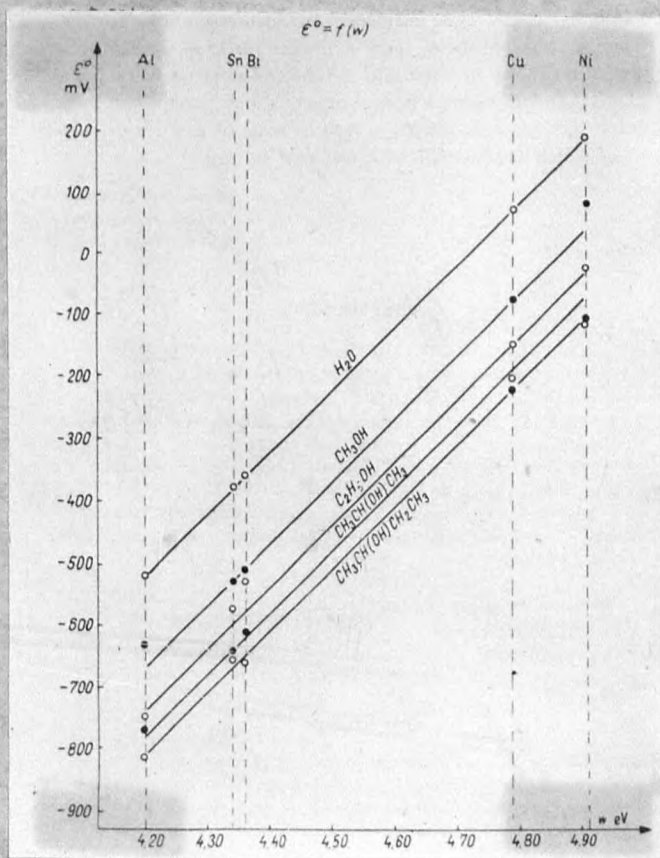
Obliczone przez nich z pomiarów potencjału ładunku zerowego kilku metali wartości stałych A dla metanolu, etanolu, propanolu-2 i butanolu-2 wynoszą odpowiednio (tab.II) /70,71/:

TABLICA II

Rozpuszczalnik Metal	Woda	Metanol	Etanol	Propanol-2	Butanol-2
Sn		-4,87	-4,91	-4,98	-5,00
Cu		-4,86	-4,94	-5,00	-4,99
Bi	-4,72	-4,87	-4,89	-4,97	-5,02
Ni		-4,82	-4,93	-5,01	-5,02
Al		-4,83	-4,95	-4,97	-5,01
Al _{gr}		-4,85	-4,92	-4,99	-5,01
		$\pm 0,03$	$\pm 0,03$	$\pm 0,02$	$\pm 0,02$

Dane zawarte w powyższej tabeli uzasadniają słuszność teoretycznych rozważań Jakuszeńskiego oraz sugestii Frumkina. Stała A nie zależy od rodzaju metalu a tylko od rodzaju rozpuszczalnika. Cytowane w omawianej pracy dane wskazują na systematyczny wzrost stałej A w miarę wydłużania łańcucha węglowego.

Zależność potencjału ładunku zerowego od pracy wyjścia elektronu tych metali w wymienionych rozpuszczalnikach ma postać szeregu równoległych do siebie prostych (rys.6)



Rys.6 Wykres funkcji $E^0 = f(w)$ dla różnych rozpuszczalników /70/

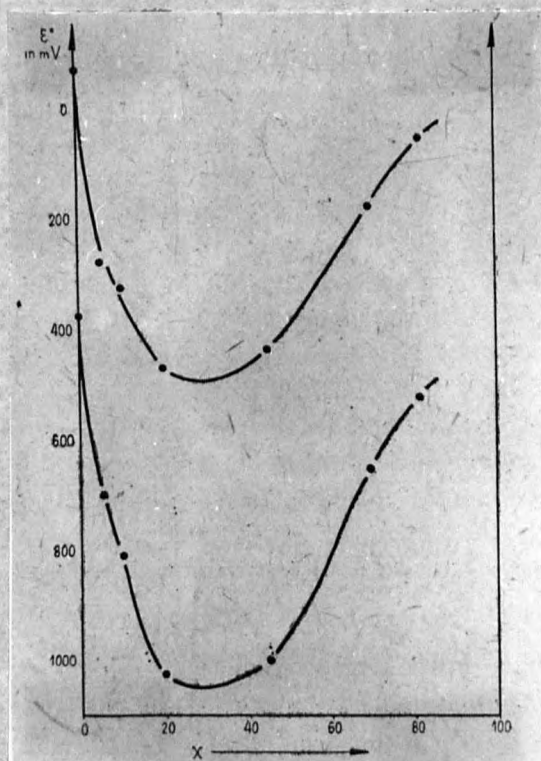
Szereg innych prac poświęconych badaniom warstwy elektrochemicznej w rozpuszczalnikach niewodnych dotyczyło głównie elektrody rtęciowej. Były to badania elektrokapilarne rtęci przeprowadzone przez Frunkina w metanolu, acetonie, pirydynie /6,64/, Murtazajewa i Abramowa w metanolu i ciekłym amoniaku /81,82,83/, badania Mc Kay'a i Craxforda nad rtęcią wykonane metodą ważonych kropli w metanolu /84/, pomiary pojemności różniczkowej elektrody rtęciowej wykonane przez Grahame'a w metanolu /33/, Minca z Brzostowską i Jastrzębską w metanolu /10,85,86/, Mucasa, Semmoursa i Ghaly'ego w metanolu /87/ oraz Hejfecza, Krasikowa i Sysojewej w różnych alkoholach /88/.

Wyniki tych badań nie mogły posłużyć do wyznaczenia potencjału ładunku zerowego rtęci w wymienionych rozpuszczalnikach, a więc i do oceny stałej A , gdyż w pracach tych stosowano elektrody odniesienia w wodzie. Nie uwzględniano tam więc potencjału międzyfazowego woda - rozpuszczalnik niewodny.

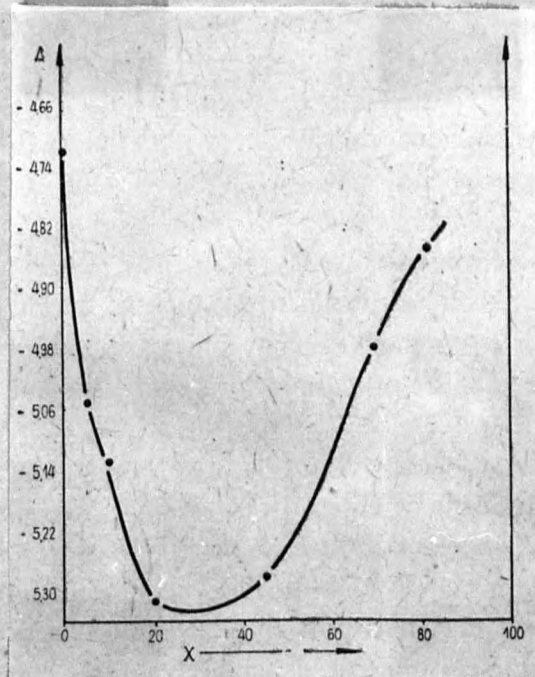
Oprócz wymienionych badań w rozpuszczalnikach niewodnych kilku autorów zajmowało się zjawiskami elektrokapilarnymi i badaniem pojemności elektrody rtęciowej w dwuskładnikowych mieszaninach woda - rozpuszczalnik organiczny lub w mieszaninie dwóch rozpuszczalników organicznych. Pomiarów tego typu dokonywali: Ockrent /89/ w mieszaninach wodno - metanolowych, - etanolowych, - propanolowych i -butanolowych; Parsons i Devanathan /90/ w mieszaninach metanolu z wodą; Minc i Brzostowska /91/ w mieszaninach woda - etanol i woda - aceton; Akira Watanabe, Fukuju Tsuji i Shizo Ueda w mieszaninach dioksanu z wodą o niewielkiej zawartości dioksanu /92/; Kirkow w mieszaninach woda - n-butanol /93/ oraz Jakuszeński i Kosiowski w mieszaninach dioksan z wodą w szerokim zakresie stężeń /94/.

Autorzy ostatniej pracy wykazują, że stałość wartości A zachowana jest również dla mieszanego rozpuszczalnika. Rozważania teoretyczne zawarte w rozdz. III pkt 1 dotyczące związku potencjału ładunku zerowego metalu z pracą wyjścia elektronu są więc słuszne również w przypadku rozpuszczalnika mieszanego.

Wykresy zależności ε^0 i stałej A od składu mieszanin dioksan - woda mają postać krzywych wykazujących minimum przy zawartości około 30% wagowych dioksanu (rys. 7 i 8).



Rys. 7 Zależność potencjału ładunku zerowego miedzi i cyny od składu mieszaniny dioksan - woda /94/
X - oznacza procentową zawartość dioksanu w mieszaninie



Rys. 8 Zależność średniej wartości A od składu mieszaniny dioksan - woda /94/

Stosowanie przez Ockrenta, Minca z Brzostowską oraz Watanabe i współpracowników elektrod odniesienia w wodzie wyklucza możliwość wyznaczenia potencjału ładunku zerowego rtęci w mieszanym rozpuszczalniku, a tym samym ścisłego wnioskowania o zależności tego potencjału od procentowego składu mieszanin.

Jednak przybliżona analiza ich wyników jest możliwa i pozwala na orientacyjne określenie charakteru wymienionej zależności.

Dane uzyskane z tych prac wskazują na fakt, że w badanych dwuskładnikowych rozpuszczalnikach wartości funkcji $\varepsilon^0 = f(c_{\text{miesz}})$ nie są zawarte między analogicznymi ε_{Me}^0 wyznaczonymi w czystych

komponentach mieszaniny. Funkcja ta w każdym przypadku przechodzi przez maksimum lub minimum.

Analizując prace Parsensa i Devanathana /90/ można mieć obiektywnie do bezwzględnych wartości wyników uzyskanych przez tych autorów, jednak charakter zmian mierzonych wielkości pozostaje przypuszczalnie prawidłowy. Krzywa zależności potencjału maksimum elektrokapilarnego od ułamka molowego metanolu, sporządzona na podstawie danych liczbowych zawartych w wymienionej pracy wykazuje dwa maksima dla mieszanin, w których ułamek molowy metanolu wynosi 0,36 i 0,69 oraz jedno niezbyt głębokie minimum dla ułamka molowego 0,57. Pewną analogię, które jednak można przeprowadzić w sposób bardzo przybliżony, wywołują również z prac Mince i Brzostowskiej /91/ i Ockrenta /89/, dotyczących, jak wspomniano, mieszanin wody z różnymi alkoholami. Autorzy wymienionych prac nie zajmują się omawianymi w niniejszej pracy zagadnieniami, wnioski zaś wyciągnięte z ich badań oparte są jedynie na analizie wykresów zawartych w tych pracach.

W obu wymienionych pracach dokonywano pomiarów w dosyć stężonych roztworach chlorków lub azotanów (0,1 - 0,2 mol/l), a wiadomo, że w takich stężeniach zachodzi specyficzna adsorpcja jonów chlorkowych i azotanowych /95/. Jeśli można jednak przyjąć, że zmiany potencjału odpowiadającego maksimum krzywej elektrokapilarnej (w pracy Ockrenta) mają taki przebieg jak zmiany potencjałów ładunku zerowego, to otrzymane stąd zależności $\varepsilon_{\text{max}}^0 = f(c_{\text{mian}})$ przechodziłyby w każdym z tych przypadków przez maksimum. Z przybliżonego charakteru tej analizy nie można oczywiście określić, jakiej zawartości składnika organicznego odpowiadałyby te maksima.

Z analizy wymienionych danych widać, że zależność potencjału ładunku zerowego od składu mieszaniny jedynie w przypadku mieszaniny dietylen - woda tzn w przypadku prawie niepolarnego rozpuszczalnika (dietylen) z silnie polarnym (woda) przechodzi przez minimum. We wszystkich pozostałych przypadkach tzn w przypadkach dwóch polarnych rozpuszczalników zależności te przechodzą przez maksimum lub maksimum i minimum.

Jakuszeński z Kozłowskim /94/ sugerują więc, że przyczyną takiego przebiegu wymienionej zależności jest polarność komponentów mieszaniny. Wydaje się to być uzasadnione, gdyż składowa ϕ_s wielkości A związana jest z adsorpcją dipoli rozpuszczalnika na powierzchni metalu, ta ostatnia zaś musi zależeć od polarności jego cząsteczek.

Jak wynika z cytowanych prac, wpływ charakteru rozpuszczalnika i struktury jego cząsteczek zaznacza się wyraźnie w składowej A potencjału ładunku zerowego (np. znane wartości A w rzędzie alkoholi alifatycznych).

Skład mieszanego rozpuszczalnika niewodnego, działanie konkurencyjnych sił adsorpcyjnych i najprawdopodobniej solwacyjnych obu rozpuszczalników wywiera wyraźny wpływ na stałą A .

Analiza wymienionych rozważań teoretycznych i literaturowego przeglądu danych doświadczalnych nasuwa pewne wnioski odnośnie możliwości dalszych badań w omawianej dziedzinie.

1. rozszerzenie badań kontrolnych nad stałością wartości A w nieuwzględnianych dotychczas alkoholach i w rozpuszczalnikach innych typów
2. przeprowadzenie dokładnych badań w mieszaninie polarnych rozpuszczalników
3. potwierdzenie słuszności założenia $\psi_{Me^0} = 0$ drogą pomiaru SEM ogniw złożonych z dwu elektrod z tego samego metalu spolaryzowanych do potencjału ładunku zerowego i zanurzonych w dwu niemieszających się rozpuszczalnikach

Doświadczalna realizacja tych trzech podstawowych problemów jest celem niniejszej pracy.

Układ części doświadczalnej pracy obejmuje wymienione problemy w wyżej podanej kolejności.

W części I-szej w charakterze rozpuszczalników zastosowano alkohole n-butyłowy i n-amylowy oraz chinolinę i dwumetyloformamid.

Część II pracy obejmuje badania potencjału ładunku zerowego miedzi i bizmutu w szeregu mieszanin dwumetyloformamid-woda. Brak danych literaturowych odnośnie elektrochemicznej charakterystyki dwumetyloformamidu jako rozpuszczalnika wywołał konieczność wyznaczenia pewnych wielkości takich jak: potencjały normalne elektrod oraz współczynniki aktywności elektrolitu w tym rozpuszczalniku.

W III-ciej części pracy badano SEM ogniw typu:
 Me^0 /rozpuszczalnik A//rozpuszczalnik B/ Me^0

stosując w charakterze metali miedź, bismut i cynę, w charakterze zaś rozpuszczalników - wodę, alkohole n-amylowy i n-butyłowy oraz chinolinę.

Wyniki właściwych badań poprzedzono opisem stosowanej metody, techniki pomiarowej i częścią preparatywną substancji stosowanych w pracy.

IV. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

1. Założenia metody zanurzeniowej pomiaru potencjału ładunku zerowego

Metoda zanurzeniowa polega jak wspomniano na mierzeniu za pomocą oscylografu katodowego chwilowej różnicy potencjałów powstającej między dwoma nieodwracalnymi elektrodami zbudowanymi z tego samego materiału, w momencie zanurzenia jednej z nich do roztworu elektrolitu, a drugą znajdującą się już w roztworze.

Elektroda już zanurzona ma wytworzoną podwójną warstwę jonową. Warstwa ta zaczyna się natomiast tworzyć na drugiej elektrodzie w momencie zanurzenia jej do roztworu elektrolitu. Między tymi dwoma elektrodami istnieje więc w momencie zanurzenia różnica potencjałów, która następnie spada do zera, gdy warstwa podwójna wytworzy się i na drugiej elektrodzie.

Zamiast nieodwracalnej elektrody metalicznej, stale zanurzonej w roztworze elektrolitu, można zastosować jakąkolwiek inną elektrodę odniesienia.

Zastąpienie elektrody nieodwracalnej przez elektrodę odwracalną II rodzaju o niesmiennym i niezależnym od polaryzacji potencjale wpływa na zwiększenie dokładności wyników.

W niniejszej pracy zastosowano w charakterze elektrody odniesienia elektrodę kalomelową lub elektrodę chlorosrebrną.

Chwilowa różnica potencjałów (zwana dalej skokiem potencjału ϕ), którą obserwuje się na oscylografie, zmienia się w zależności od potencjału E elektrody zanurzanej. Potencjał badanej elektrody można dowolnie zmieniać polaryzując ją zewnętrznym źródłem napięcia.

W miarę wzrostu katodowej polaryzacji, amplituda mierzzonego skoku potencjału maleje. Przy potencjale ładunku zerowego zanurzenie elektrody nie wywołuje żadnego impulsu. Przy takim potencjale nie istnieje bowiem podwójna warstwa jonowa. Jeżeli polaryzację prowadzi się dalej, powstanie impuls o znaku przeciwnym.

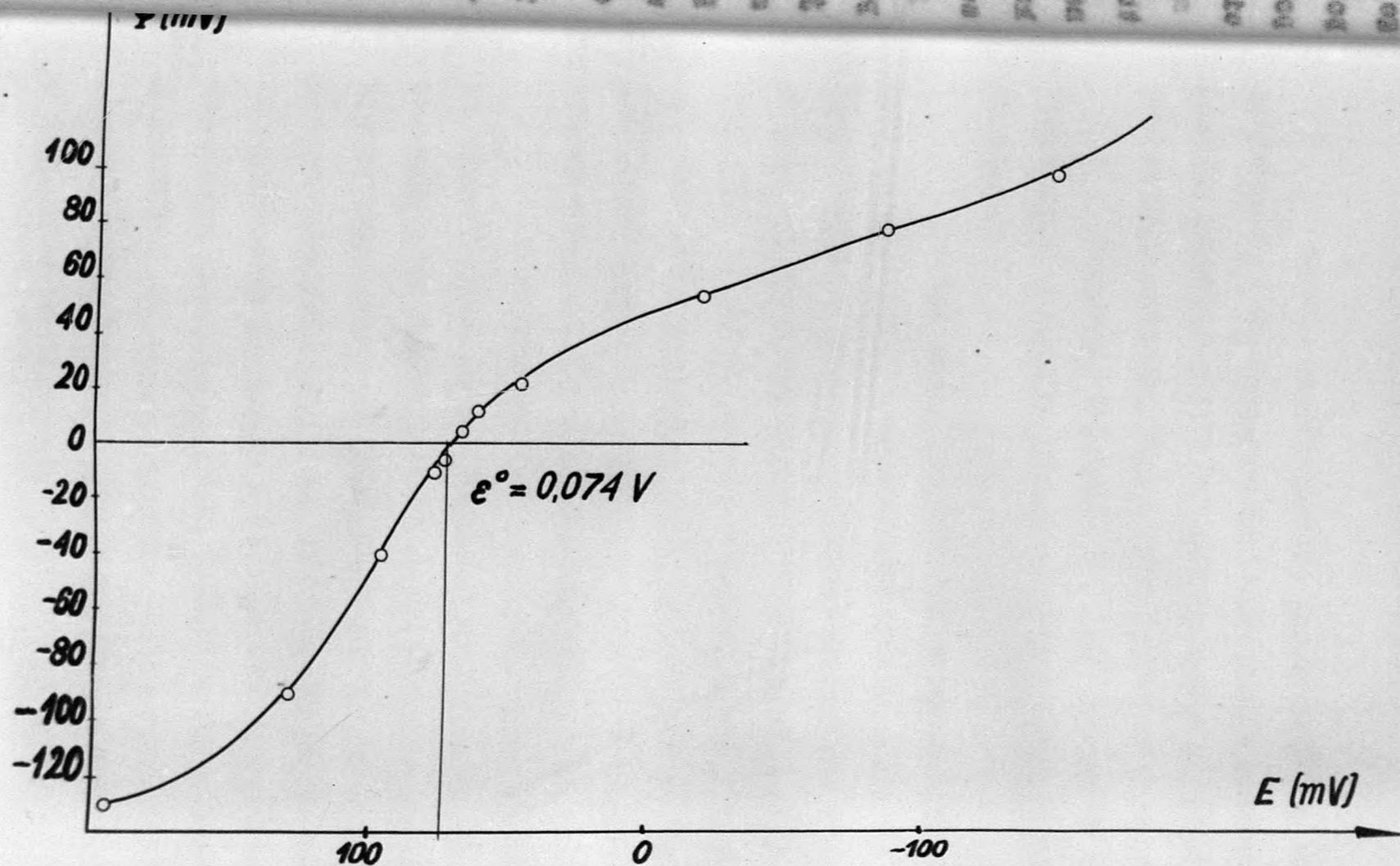
Wykreślając zależność mierzonej na oscylografie amplitudy skoku potencjału ϕ od potencjału E elektrody zanurzonej sporządzonej z badanego metalu, można znaleźć potencjał ładunku zerowego metalu, odpowiadający wartości amplitudy ϕ równej zeru.

Dokładność omawianej metody oceniono na $\pm 0,006V$.

Poniżej załączono dla przykładu tabelkę wyników i wykres ilustrujący przebieg wspomnianej zależności $\phi = f(E)$ (rys.9). Dane zawarte w tabeli i odpowiadający im wykres ilustrują wyniki pomiaru potencjału ładunku zerowego elektrody miedzianej w 0,001m wodnym roztworze chlorku litu. Potencjał E wyrażono w skali wodorowej.

Tablica III

Potencjał E w woltach	Skok potencjału ϕ w mV
0,195	- 129,6
0,130	- 90,0
0,096	- 40,1
0,078	- 10,8
0,075	- 5,4
0,068	+ 5,4
0,062	+ 7,6
0,036	+ 21,6
-0,020	+ 54,0
-0,087	+ 89,1



Rys.9 Zależność skoku potencjału $\Delta\phi$ towarzyszącego zanurzeniu elektrody od jej potencjału. Pomiar dla elektrody miedzianej w 0,001 m roztworze LiCl w wodzie.

2. Opis stosowanej aparatury

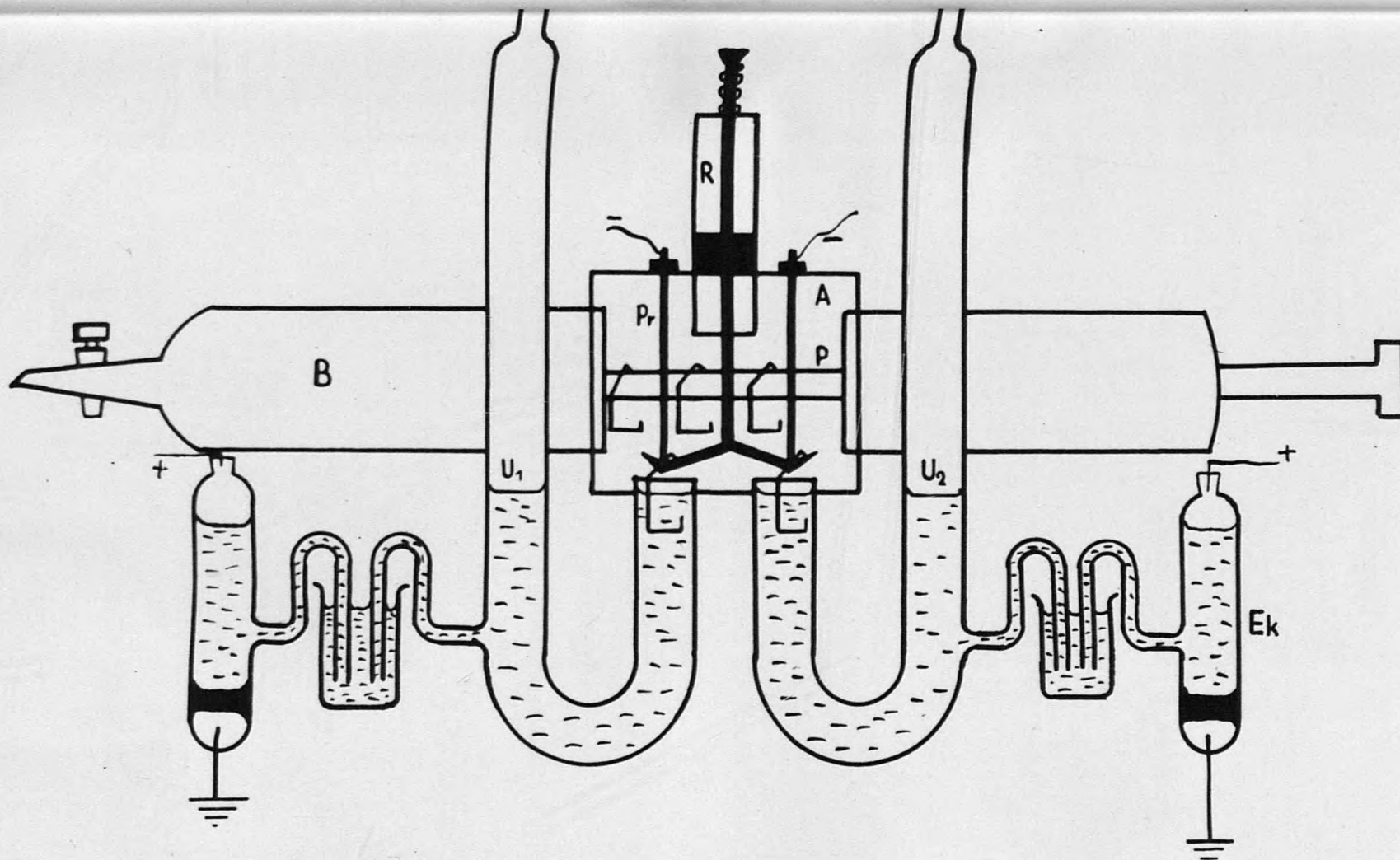
a) Właściwy układ pomiarowy

Główną częścią układu pomiarowego są naczynka elektrolityczne U_1 i U_2 (rys.rys. 10, 11). W czasie pomiaru potencjału ładunku serowego metalu korzystamy tylko z jednego naczynka pomiarowego. Rola drugiego z nich będzie podana później.

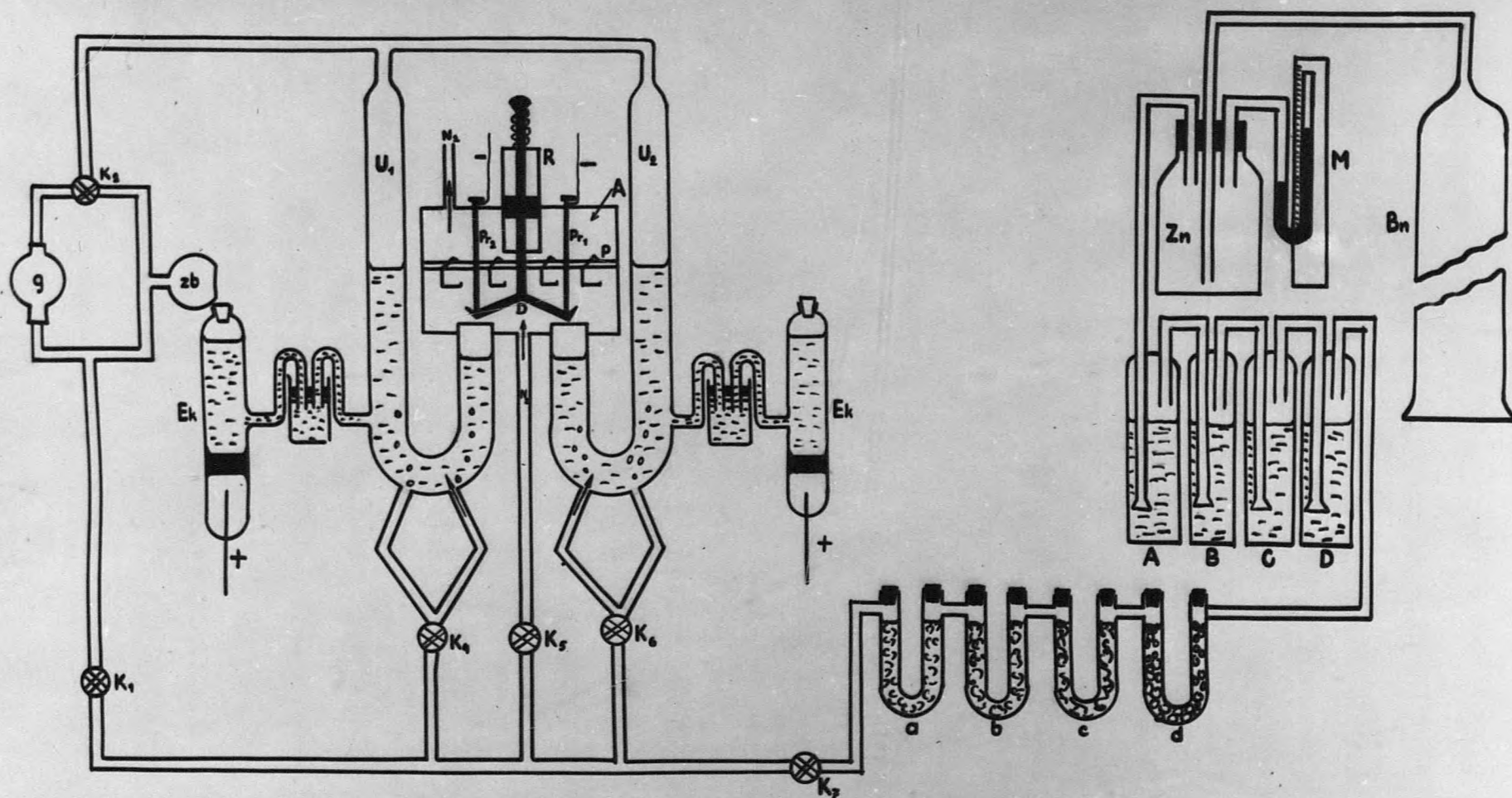
Naczynko elektrodowe U jest połączone kluczem elektrolitycznym z elektrodą kalomelową, która stanowi elektrodę odniesienia.

Jedno ramię naczynka umieszczone jest w oskłonej komorze pomiarowej A wypełnionej azotem, gdzie na ruchomym metalowym pręcie P wiszą przygotowane do pomiaru elektrody. Do każdego pomiaru używa się około 30-40 elektrod, z których każda stosowana jest do jednorazowego zanurzenia. Pręt P służy do przenoszenia elektrod z poziomego pieca szklanego B do komory pomiarowej A . W piecu elektrody wysychają w strumieniu ogrzanego azotu (patrz przygotowanie elektrod str. 49).

W górnej części komory pomiarowej znajduje się szklana rurka R ze szczelnie dopasowanym tłoczkiem. Do tłoczka przy mocowana jest dźwignia, która mając zdolność ruchu postępowego i obrotowego służy do przenoszenia elektrod z pręta do naczynka pomiarowego. Elektroda zsuwa się po pochylonym ramieniu dźwigni do najniższego położenia i zostaje tam unieruchomiona przez dociskanie specjalnego pręta (pr). Pręt ten stanowi kontakt elektrody z zewnętrznym obwodem elektrycznym. Zużyta elektrodę usuwamy na dno komory pomiarowej. Pomiar przeprowadzony jest w atmosferze beztlenowej.



Rys.10 Komora pomiarowa z naczynkami elektrodowymi, piecem elektrycznym do suszenia elektrod oraz mechanizmem do wymiany elektrod.



Rys. 11 Układ pomiarowy z mechanizmem do zmiany poziomu rozтворów w naczyniach elektrodowych i pochłaniaczami do oczyszczania azotu.

W czasie pomiaru przez komorę bez przerwy przepływa azot. Przedmuchiwany jest on także przez roztwór elektrolitu w naczyniu U w okresie poprzedzającym pomiar w celu usunięcia tlenu. Do naczynka elektrolitycznego doprowadzany jest azot bełkotkami B₁ i B₂. Ze względu na równomierny dopływ azotu do aparatury, doprowadza się go nie bezpośrednio z butli (Bu), lecz ze zbiornika Z. Celem oczyszczenia gaz przechodzi przez następujące płuczki:

- A, B - zawierające roztwór hydrosulfitu (usuwanie resztek tlenu)
- C - zawierającą 20% roztwór kwasu siarkowego (pochłanianie par z płuczek A i B)
- D - zawierającą stężony kwas siarkowy (osuszanie gazu)

Z płuczek azot przechodzi kolejno przez U - rurki zawierające:

- a - stały wodorotlenek potasu
- b - watę szklaną
- c - węgiel aktywowany naniesiony przez pumeks
- d - bezwodny chlorek wapnia

Zanurzenie elektrody w roztworze elektrolitu następuje przez zmianę poziomu roztworu w naczyniu U. Zmiany poziomów dokonuje się za pomocą gruszki gumowej g, która spełnia rolę pompki. Pompa wytwarza podciśnienie w górnej części gałęzi U - rurki, co powoduje obniżenie się poziomu w prawym ramieniu naczynka. Wtedy do naczynka wprowadza się elektrodę i przez zmianę położenia kranu K₂ powoduje szybkie wyrównanie poziomów elektrolitu w obu częściach naczynka, a tym samym zanurzenie elektrody. W tym samym momencie wywołany zostaje wspomniany impuls elektryczny obserwowany na oscylografie. Aby uniknąć kontaktu par rozpuszczalnika z elektrodami, wylot naczynka U jest w czasie poprzedzającym właściwy pomiar zamknięty.

b) Obwód elektryczny układu pomiarowego

Elektroda badana E i elektroda kalomelowa E_K połączone są z oscylografem katodowym Os (rys. 12).

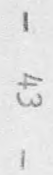
W omawianych badaniach stosowano dwustrumieniowy oscylograf katodowy typu OSW-2 o oporności wejściowej około $4 M\Omega$. Pracowano na wzmożeniu prądu zmiennego oscylografu i w tym celu połączone zanurzoną elektrodę z oscylografem przez kondensator C_2 . Oscylograf rejestrował więc tylko amplitudę impulsu.

W charakterze źródła napięcia polaryzującego zastosowano akumulator ołowiowy A_K połączony z dzielnikiem napięcia D_n . W celu skierowania pełnego impulsu na oscylograf, między elektrodą E a dzielnikiem napięcia umieszczono opór R, którego wielkość zależy od rodzaju elektrolitu wypełniającego naczynko U. Ponieważ akumulator i dzielnik napięcia mają niewielką oporność wewnętrzną, opór R jest konieczny w celu nie dopuszczenia do upływu impulsu poprzez obwód polaryzujący i skierowanie go wyłącznie na oscylograf. Wielkość oporu wyznaczano doświadczalnie dla każdego roztworu elektrolitu.

Dla utrzymania stałości przyłożonego w czasie pomiaru napięcia polaryzującego, wyjściowe zaciski dzielnika napięcia połączono kondensatorem C_1 o pojemności około $1000 \mu F$.

Do mierzzenia potencjału elektrody polaryzowanej zastosowano kompensator operowy K.

W celu zapewnienia lepszej stabilności potencjału elektrody odniesienia, elektrodę kalomelową i wszystkie przewody z nią połączone uziemiono. Całą aparaturę i przewody ekranowano



- 43 -

w celu usunięcia wpływów zewnętrznego pola elektrycznego i magnetycznego.

Naczynko pomiarowe umieszczono w ekranie mosiężnym w postaci skrzyni z otworami umożliwiającymi wykonywanie koniecznych w czasie pomiaru manipulacji. Skrzynia ta stanowiła jednocześnie osłonę termostatu powietrznego. Umieszczony w niej termometr kontaktowy był połączony z rtęciowym przełącznikiem pływakowym i termowentylatorem, który wdmuchiwał do skrzyni ciepłe powietrze. Pozwalało to na utrzymanie w okresie poprzedzającym pomiar i w czasie samego pomiaru temperatury 25° z dokładnością $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$.

c) Wykonanie pomiaru

Do każdego pomiaru używano, jak już wspomniano około 30-40 elektrod. Na potencjał ładunku zerowego jak i na zjawiska zachodzące na metalu w pobliżu tego potencjału bardzo duży wpływ wywiera stan powierzchni metalu, jej struktura, obecność warstw tlenkowych itp. /96,97,98/. Z tego względu stosowano do wszystkich pomiarów serie tych samych elektrod, których powierzchnię przed każdym pomiarem regenerowano w identyczny sposób. Z tej samej przyczyny pomiar przeprowadzano w atmosferze azotu. W celu usunięcia rozpuszczonego tlenu przed pomiarem przez roztwór przepuszczano azot. Elektrody mokre po oczyszczeniu zawieszano na pręcie P, który wraz z elektrodami wsuwano do szklanego pieca. Tam suszono elektrody pod zmniejszonym ciśnieniem w strumieniu ogrzanego azotu. Podczas pomiaru przez komorę przepuszczano azot. Na początku pomiaru podnoszono poziom elektrolitu w lewej części naczynka i wprowadzano elektrodę do komory pomiarowej. Do elektrod

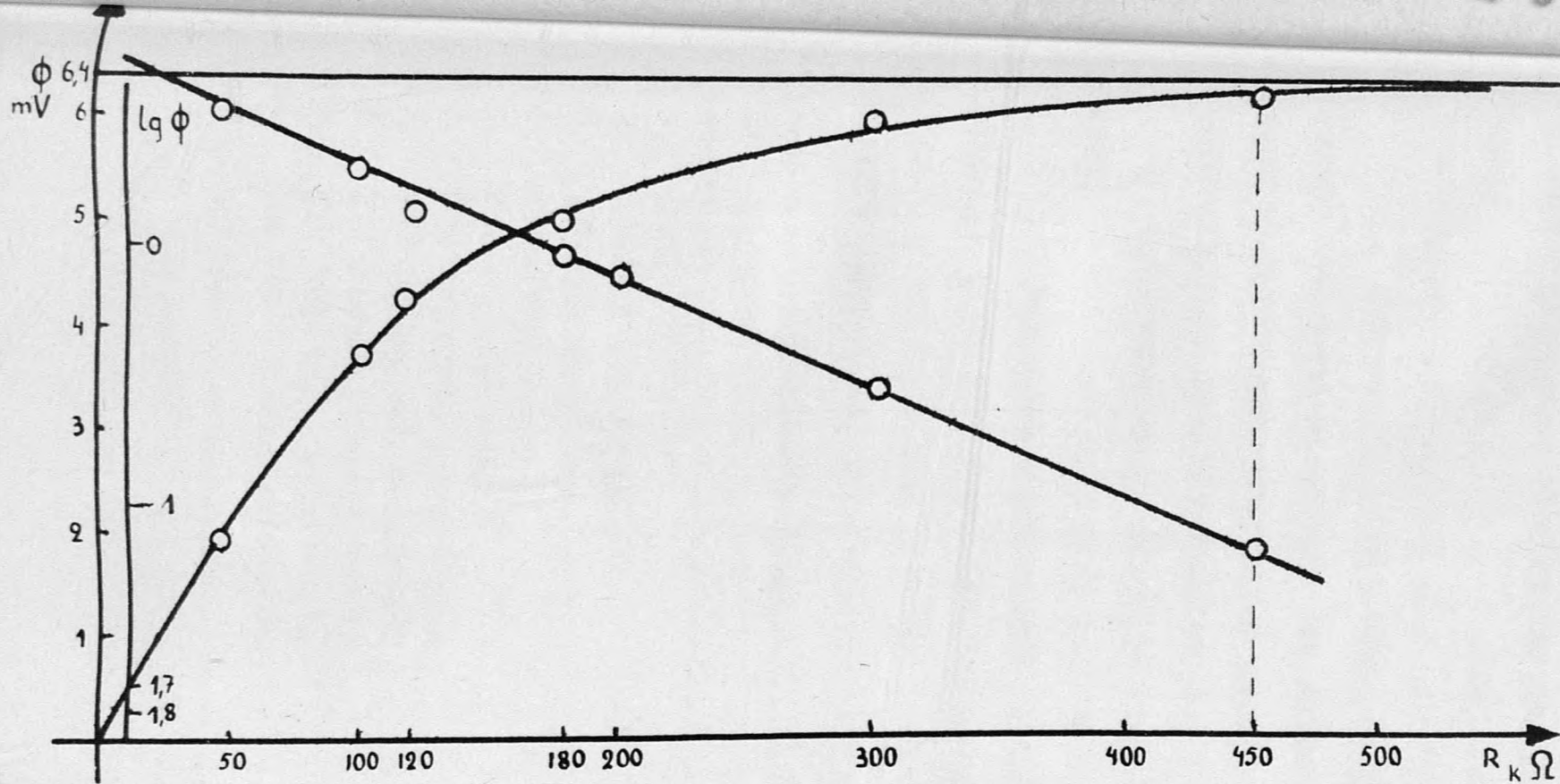
przykładano napięcie polaryzujące i odczekiwano około 10 minut. Po upływie tego czasu zanurzano elektrodę do roztworu przez wyrównanie poziomów elektrolitu w naczynku pomiarowym. Jednocześnie odczytywano na ekranie oscylografu wielkość amplitudy skoku potencjału towarzyszącego zanurzeniu elektrody.

Skala oscylografu została uprzednio wycechowana przez podłączenie do płytek odchylających oscylografu źródła napięcia o dokładnej znanej różnicy potencjałów. Po zanurzeniu elektrody mierzono jej potencjał względem elektrody odniesienia, po czym zanętą elektrodę usuwano na dno komory pomiarowej. Przy określonym napięciu polaryzującym dokonywano 2-3 odczytów.

Wykonując pomiary przy różnych napięciach polaryzacji otrzymywano szereg wartości ϕ po czym z wykresu $\phi = f(E)$ odczytywano wartość potencjału ładunku zerowego.

d) Wyznaczanie oporu R

Przy omawianiu obwodu elektrycznego zaznaczono, że niska oporność wewnętrzna źródła prądu polaryzującego oraz wysoka oporność oscylografu powodowałaby przesyłanie impulsu towarzyszącego zanurzeniu elektrody na oscylograf w znikomym tylko stopniu. Stosując opór między elektrodą zanurzoną a dzielnikiem napięcia kierujemy cały impuls na oscylograf. Wielkość tego oporu wyznacza się osobno dla każdego roztworu wypełniającego naczynko U w czasie pomiaru. W celu wyznaczenia wielkości omawianego oporu mierzono amplitudę impulsu ϕ przy różnych wielkościach oporu R. Stosowano przy tym serię identycznych i jednakowo spolaryzowanych elektrod. Małym wielkościom oporu R odpowiadała mała amplituda



Rys. 13 Wykres zależności $\phi = f/R/$ i $\lg / \phi_0 - \phi / = f/R/$

impulsu zbliżając się asymptotycznie do wielkości ϕ_0 odpowiadającej $R \sim$. Jak wynika z analizy otrzymanej krzywej wspomniana zależność ma charakter wykładniczy. Asymptotę funkcji $\phi = f(R)$ znajduwano więc graficznie drogą ekstrapolacji zależności $\lg(\phi_0 - \phi) = f(R)$. Znajac asymptotę szukano takiej wartości oporu, dla której ϕ niewiele się różni od asymptoty.

Jak wynika z teoretycznych rozważań, wartość oporu zależy wyłącznie od rodzaju rozpuszczalnika /99/. Tak określony opór stosowano przy wszystkich pomiarach w danym roztworze elektrolitu. Na rys. 13 podano przykładowo graficzny obraz funkcji $\phi = f(R)$ oraz $\lg(\phi_0 - \phi) = f(R)$ dla 0,001m roztworu LiCl w wodzie.

Zmierzone w ten sposób wartości oporów dla wszystkich badanych roztworów elektrolitów umieszczono w tabelicy Nr. IV.

TABLICA IV

Lp	Rozpuszczalnik	Elektrolit	Opór
1.	Woda	LiCl	450 kΩ
2.	Alkohol n-butyłowy	LiCl	6,5 MΩ
3.	Alkohol n-amylowy	LiCl	7,5 MΩ
4.	Chinolina	LiCl	10,5 MΩ
5.	Dwumetyloformamid	LiCl	4,0 MΩ
6.	10% dwumetyloformamid-woda	LiCl	12,5 MΩ
7.	30% dwumetyloformamid-woda	LiCl	7,5 MΩ
8.	50% dwumetyloformamid-woda	LiCl	2,0 MΩ
9.	70% dwumetyloformamid-woda	LiCl	5,0 MΩ
10.	90% dwumetyloformamid-woda	LiCl	4,0 MΩ

3. Przygotowanie elektrod i substancji używanych w części doświadczalnej

A) rozpuszczalniki

a. woda:

wodę otrzymywano przez dwukrotną destylację w warunkach laboratoryjnych. Pierwszą destylację przeprowadzono z wodnego roztworu nadmanganianu potasu.

b. alkohol n-butyłowy

alkohol n-butyłowy cz. prod. POCh Gliwice przenywano rozcieńczonym roztworem kwasu siarkowego w celu zobojętnienia zasad, następnie roztworem kwaśnego siarczynu sodu dla usunięcia aldehydów i ketonów. Produkt oddzielano od roztworu wodnego i ogrzewano przez 1,5 godz. pod chłodnicą zwrotną z 10% roztworem NaOH cł.d.a. alkohol przenywano wodą aż do zaniku reakcji alkalicznej, suszono nad bezwodnym Na_2SO_4 . Następnie destylowano zbierając frakcję w temp. $117,7^\circ\text{C} / 100,101/$.

c. alkohol n-amylowy

alkohol amylowy cz. d.a. (prod. POCh Gliwice) suszono nad bezwodnym Na_2SO_4 . Destylowano go następnie, zbierając frakcję wrzącą w temp. $138,06^\circ\text{C} / 102/$.

d. chinolina

chinolinę cz. d.a. (prod. POCh Gliwice) destylowano pod zmniejszonym ciśnieniem, zbierając frakcję wrzącą w temp. $119-120^\circ\text{C}_{20} / 103/$

e. dwumetyloformamid

dwumetyloformamid (prod. BDH Laboratory Chemicals Division Poole England) suszono nad bezwodnym K_2CO_3 , destylowano

abierając frakcję wrzącą w temp. 153°C /104/.

B) Elektrody

a. miedź

Do sporządzania elektrod używano drutu z elektrolitycznej miedzi o średnicy 0,8mm. Drut cięto na kawałki i formowano z nich elektrody. Po odtłuszczeniu elektrod eterem, trawiono je przez kilka minut w 10% kwasie azotowym i wielokrotnie płukano wodą destylowaną. Następnie elektrody pokrywano elektrolityczną miedzią. Elektrolizę przeprowadzano w około 10% roztworze CuSO_4 cz.d.a. przy gęstości prądu około 10 mA/cm^2 w ciągu 10-12 godz. Tak pokryte elektrody płukano w wodzie amoniakalnej celem przeprowadzenia kwasu siarkowego, wytworzonego podczas elektrolizy w siarczan amonowy, a siarczanu miedziowego w zespolony związek amoniakalno-miedziowy. Elektrody wyłazano przy czym siarczan amonowy ulatniał się, a związek zespolony miedzi przechodził w CuO . Wyłazzone elektrody miedziowe redukowano w metanolu cz.d.a. Z metanolu elektrody przenoszono do eteru, a stąd jeszcze nie wysuszone zawieszano w piecu, gdzie suszono je w strumieniu ciepłego azotu. Przy oczyszczaniu elektrod do dalszych pomiarów, wszystkie wymienione wyżej czynności powtarzano.

b. cyna

Elektrody sporządzano z folii cynowej cz.d.a. Folię cięto na wąskie paseczki, z których formowano elektrody

o podobnym kształcie jak miedziowe. Elektrody płukano kilkakrotnie wodą destylowaną, a następnie odtłuszczano w eterze. Nie wysuszone z eteru zawieszano w piecu, gdzie suszono je gorącym azotem. Elektrody cynowe używane były tylko do jednorazowego zanurzenia.

c. bismut

Metaliczny bismut otrzymywano na drodze preparatywnej i przetapiano na elektrody. Granulowany bismut (cz.) rozpuszczano w 30% kwasie azotowym cz.d.a. ogrzanym w parowniczce porcelanowej do temp. 70°C . Po rozpuszczeniu metalu i odsączeniu przez lejek Schotta części nierozpuszczalnych, roztwór zagęszczano przez odparowanie i po oziębieniu lodem wykrystalizowano $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Próbkę roztworu otrzymanej soli poddawano analizie na zawartość żelaza, miedzi i ołowiu. Po stwierdzeniu nieobecności tych ostatnich strącono za $\text{Bi}(\text{OH})_3$ za pomocą 15% roztworu NaOH i zredukowano do metalicznego bismutu roztworem formaliny. Odsączony proszek bismutu przemywano kilkakrotnie wodą destylowaną oraz alkoholem i suszono w temperaturze pokojowej /105/.

Tak otrzymany bismut stapiano w kolbie szklanej wypełnionej czystym azotem. Przez korek, którym zamknięta była kolba przechodziła pionowa rurka szklana o średnicy wewnętrznej około 2 mm zanurzana w stopionym bismucie. Do rurki wciągano stopiony bismut i pozwalano mu tam krzepnąć. Tak otrzymane laseczki bismutu znajdujące się w rurkach szklanych cięto na kawałki długości około 30 mm. Do jednego końca otrzymanej w ten sposób elektrody zatapiało drucik miedziany zakończony haczykiem. Drucik miedziany

stanowił kontakt elektryczny między elektrodą a aparaturą i służył do zawieszania elektrody w komorze pomiarowej. Elektroda stykała się z roztworem przy zanurzaniu jedynie samym końcem nie pokrytym szkłem. Po użyciu takiej elektrody nie regenerowano jej powierzchni, lecz po opłukaniu wodą i alkoholem odcinano około 2 mm od końca i elektroda nadawała się do następnego pomiaru.

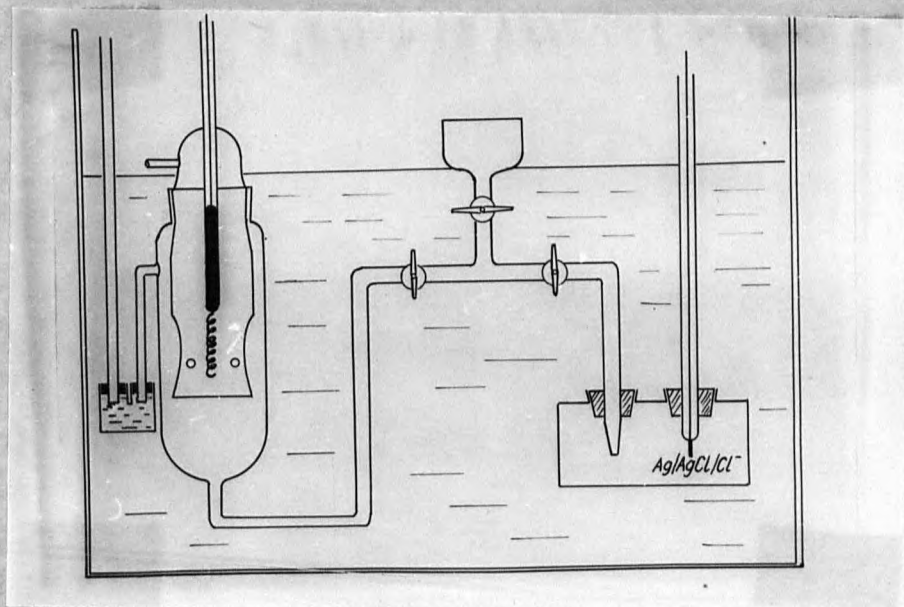
d. Elektrody chlorosrebrne

Elektrody chlorosrebrne przyrządzano na drodze anodowego pokrywania drutu srebrnego warstwą AgCl w 0,1n roztworze HCl . Kawałki drutu ze srebra cz.d.a.o średnicy 0,7 mm i długości około 6 cm po mechanicznym oczyszczeniu i odtłuszczeniu w eterze trawiono w stężonym HNO_3 . Po wypłukaniu stężonym amoniakiem i zredukowaniu metanolem, wstawiano je do naczynia elektrolitycznego. Katodę stanowiła elektroda platynowa. Przy użyciu jednej katody pokrywano 12 elektrod srebrnych. Przez roztwór przepuszczano z akumulatora prąd o gęstości około 5 mA/cm^2 w ciągu około 2 godz. Elektrody uważano za dostatecznie pokryte warstwą AgCl z chwilą przybrania barwy brunatnej. Tak przyrządzona elektroda płukano kilkakrotnie wodą destylowaną i kontynuowano elektrolizę przez dalsze 15 min. Po powtórным dokładnym wypłukaniu wodą, przechowywano je w ciemnym naczyniu w wodzie destylowanej /74/.

e. Elektroda wodorowa

Materiałem elektrodowym była spirala z drutu platynowego pokrytego czernią platynową, zanurzona do połowy w roztworze elektrolitu /106/. Górna część spirali znajdowała się w atmosferze wodoru, który uchodził bocznymi otworami znajdującymi się w szklanej obudowie elektrody. Rurka wylotowa wodoru zamknięta była hydraulicznie roztworem o tym samym składzie

oo roztwór elektrodowy (rys.14)



Rys.14 Naczynko elektrolityczne z elektrodą wodorową

α - czernienie elektrody

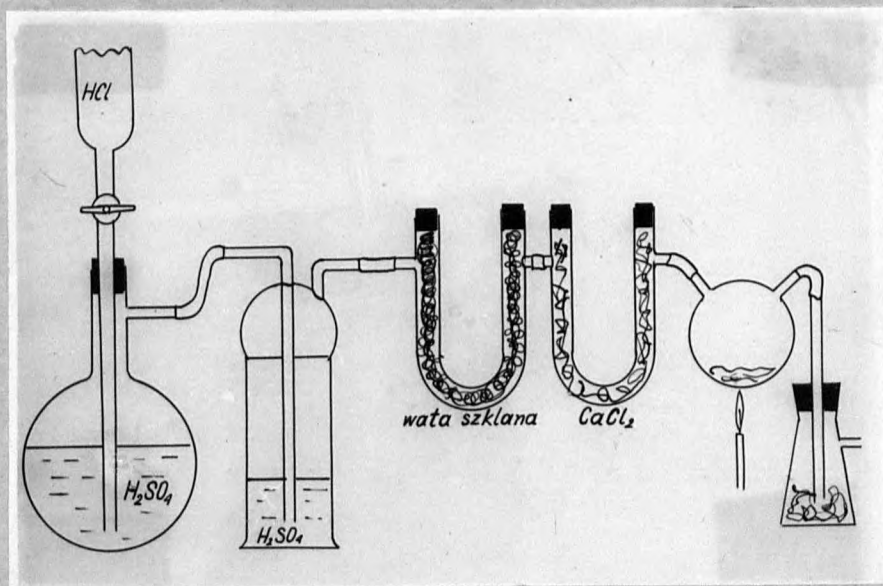
Elektrodę platynową myto dokładnie gorącą mieszaniną chromową, płukano wodą i umieszczano w naczyniu zawierającym 2% roztwór kwasu chloroplatynowego. W tym samym naczyniu umieszczano drucik platynowy, który łączono jako anodę z baterią akumulatorów o napięciu 4V. Katodą była czerniona elektroda platynowa. Przepuszczano w ciągu około 5 minut prąd o gęstości około $10-15 \text{ mA/cm}^2$. Następnie kilkakrotnie przemywano czernioną elektrodę wodą destylowaną i wstawiano do naczynka z 10%-owym roztworem H_2SO_4 . W roztworze tym kontynuowano elektrolizę w ciągu 3-5 minut celem nasycenia czernionej elektrody wodorem. Przygotowaną w ten sposób

elektrodę płukano ciepłą i zimną wodą i przechowywano do pomiarów w wodzie destylowanej /106/.

C) Inne substancje stosowane w pracy

a. Chlorek litu

Chlorek litu (prod. "Chemapol") krystalizowano z wody podwójnie destylowanej, a następnie z absolutnego alkoholu etylowego. Otrzymany $\text{LiCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ suszono wstępnie w parowniczce porcelanowej nad płomieniem palnika i przenoszono do swaśonych uprzednio szklanych ampulek. Chlorek litu suszono w strumieniu suchego chlorowodoru. Chlorowódor otrzymywano przez wkraplanie stężonego HCl os.d.a. do stężonego H_2SO_4 os.d.a. otrzymany chlorowódor przepuszczano przez płuszkę ze stężonym H_2SO_4 i przez filtry wypełnione watą szklaną i chlorkiem wapnia. Osuszony chlorowódor przechodził przez ampulkę z LiCl ogrzewaną płomieniem mikropalnika (rys.15)



Rys.15 Zestaw do otrzymywania suchego chlorku litu

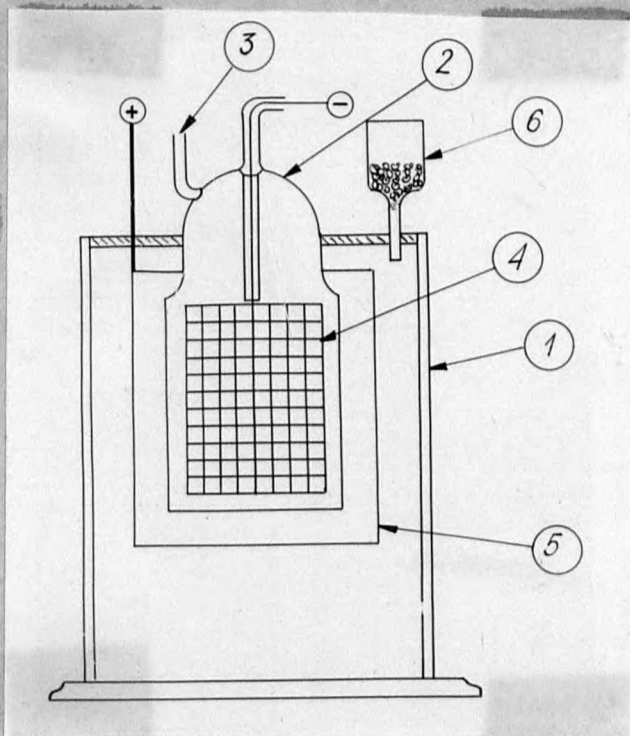
Po wysuszeniu chlorku litu do stałego ciężaru, usuwano z ampułki chlorowodów, przepuszczając przez nią suchy azot. Następnie ampulkę zatapiano i ważono. Podczas przygotowania roztworów ampulkę rozbijano pod powierzchnią rozpuszczalnika w zamkniętym naczyniu w atmosferze suchego azotu.

b. azot

Azot pobierano z butli i napełniano nim w celu bezpieczeństwa zbiornik zaopatrzony w manometr rtęciowy. Pobieranie azotu ze zbiornika pozwala dowolnie regulować szybkość przepływu gazu. Gaz dla oczyszczenia przepuszczano przez płuczki i filtry, których wypełnienie zostało omówione przy opisie aparatury.

c. Wodór do elektrody wodorowej

Wodór otrzymywano elektrolitycznie w elektrolizerze przedstawionym na rys. 16



Rys. 16 Schemat elektrolizera do otrzymywania wodoru

Elektrolizer składa się z dwóch współśrodkowo umieszczonych cylindrycznych naczyń szklanych. Zewnętrzne naczynie stanowi cylinder o pojemności 1,5 l (1) zamknięty korkiem gumowym. Wewnętrznym naczyniem jest rura szklana (2) zwężona u góry i zakończona rurką odprowadzającą wodór (3). Naczynie to oddziela przestrzeń anodową elektrolizera od przestrzeni katodowej. Zwężona część wewnętrznego naczynia umocowana jest w korku zamkniętym cylinder.

Katodę stanowi cylindryczna siatka niklowa (4) znajdująca się w środku elektrolizera. Połączona jest ona ze źródłem prądu za pomocą drutu niklowego zatopionego we wspomnianej rurze szklanej otaczającej przestrzeń katodową. Rura ta otoczona jest blachą niklową pełniącą rolę anody (5). Wyprowadzenie anody przechodzi przez gumowy korek zamknięty elektrolizer. Tlen odprowadzany jest z wewnętrznej części elektrolizera przez rurkę (6) rozszerzającą się nad korkiem zamkniętym elektrolizer. W rozszerzeniu tym znajduje się stały KOH zapobiegający przedostawaniu się do elektrolizera dwutlenku węgla z atmosfery.

Elektrolizer wypełniono 20%-owym roztworem KOH i prowadzono elektrolizę prądem stałym o gęstości $3,5 \text{ A/dm}^2$. Źródło prądu stanowiła bateria akumulatorów o napięciu 10V.

Wodór opuszczający elektrolizer przepuszczano, celem oczyszczenia, przez szereg płuczek i pochłaniaczy. Płuczki wypełniano kolejno: roztworem rozcieńczonego H_2SO_4 (neutralizacja alkalicznych oparów), mieszaniną chromową (utlenienie ewentualnych zanieczyszczeń) i stężonym H_2SO_4 (osuszenie gazu). Dalej wodór przechodził przez szklane pochłaniacze w kształcie U-rurek wypełnione: stałym KOH i bezwodnym CaCl_2 (dalejsze osuszanie gazu) oraz watą szklaną (mechaniczne usuwanie ewentualnych pyłów).

Przed wprowadzeniem wodoru do naczynia elektrodowego przepuszczano go pośladto przez płuczkę z roztworem wypełniającym to naczynie celem nasycenia gazu parami rozpuszczalnika.

d. Rtęć

Rtęć cz.d.a. (POCH Gliwice) przepuszczano kroplami przez pionową rurę długości około 2 m napełnioną 0,5%-owym roztworem HNO_3 i drugą identyczną wypełnioną 5%-owym roztworem azotanu rtęciowego lekko zakwaszonego kwasem azotowym. Rtęć płukano następnie wodą destylowaną, suszono i destylowano w destylatorze próżniowej.

e. Chlorek rtęciowy do elektrod kalomelowych

Do 500 ml 5% roztworu azotanu rtęciowego cz.d.a. zakwaszonego 2 ml stężonego HNO_3 , zawierającego na dnie nieco rtęci metalicznej, dodaje się, silnie mieszając, nadmiar 2 n roztworu HCl . Po odstaniu osadu dekantuje się klarowny roztwór i sadaje osad nową porcją 2 n roztworu HCl , z którą miesza się osad w ciągu 6 godz. Po ponownym odstaniu i dekantacji powtarza się jeszcze raz mieszanie z 2 n roztworem HCl , po czym osad dekantuje się wodą dwukrotnie destylowaną aż do zaniku reakcji na jon chlorkowy. Wówczas osad odsącza się na sączku Schott'a i suszy w ekwyktorze próżniowym nad P_2O_5 /107/.

f. Pasta kalomelowa

Kalomel rozciera się w moździerzu z kilku kroplami rtęci tak, by pasta przybrała postać jednolitej szarawej masy /108/. Następnie pastę tę ponownie rozciera się z roztworem, w którym ma być zestawiona elektroda kalomelowa, dekantuje i po-

nownie rozciiera. Czynność tę powtarza się kilkakrotnie. Roztwór z pastą kalomelową odstawia się na około 1 miesiąc /109/.

6. Roztwory HCl w dwumetyloformamidzie

W celu otrzymania mianowanych roztworów kwasu solnego w dwumetyloformamidzie naasyano ten ostatni suchym i oczyszczonym chłorowodorem (otrzymywanie chłorowodoru opisano przy oczyszczaniu LiCl). W tym celu wpuszczono chłorowódór do kolbki z oczyszczonym dwumetyloformamidem. Celem zabezpieczenia rozpuszczalnika przed pochłanianiem wilgoci z atmosfery, rurkę wylotową zakończono pochłaniaczem z CaCl_2 i stałym KOH. Próbkę otrzymanego roztworu przepompowywano azotem do kolby miarowej o pojemności 50 ml i ważono celem wyznaczenia gęstości roztworu (znajomość gęstości potrzebna jest do przeliczenia stężenia normalnego na molarne). Z kolbki pobierano próbki 10 ml, rozcieńczano wodą i oznaczano stężenie kwasu alkaometrycznie. Po oznaczeniu stężenia roztworu podstawowego rozcieńczano go w kolbach 50 ml-owych również drogą przepompowywania określonych próbek roztworu i uzupełnianiu w kolbach czystym rozpuszczalnikiem. Każdorazowo wyznaczano gęstości otrzymanych roztworów. Molarność roztworu obliczano ze wzoru:

$$M = \frac{C : 1000}{1000 \rho - g}$$

gdzie: ρ - gęstość roztworu
 C - stężenie molowe
 g - masa substancji (w gramach) rozpuszczona w 1 l roztworu

Roztwory HCl w rozpuszczalnikach mieszanych dwumetyloformamid-woda otrzymywano mieszając dwumetyloformamid z określoną ilością mianowanego HCl w wodzie.

4. Sprawdzenie aparatury pomiarowej

Na wstępie wykonano serię kontrolnych pomiarów potencjałów ładunku zerowego miedzi, cyny i bizmutu w wodnym roztworze chlorku litu o stężeniu 0,001 m/kg H_2O . W charakterze elektrody odniesienia zastosowano elektrodę kalomelową w tym samym roztworze elektrolitu.

Uzyskane wartości E wyrażone względem 0,001 m elektrody kalomelowej przeliczono następnie na odpowiednie wartości w skali wodorowej. Potencjał 0,001 m elektrody kalomelowej obliczano ze wzoru Nernsta w oparciu o znane wartości liczbowe potencjału normalnego elektrody kalomelowej oraz średniego współczynnika aktywności $\gamma_{\pm LiCl}$. Do obliczeń przyjęto następujące wielkości:

$$E^0_{Hg, Hg_2Cl_2 / Cl^-_{H_2O}} = 0,2681 \text{ V} \quad /8,110/$$

$$\gamma_{\pm LiCl} = 0,963 \quad /8/$$

Wykres zależności skoku potencjału ϕ od potencjału E dla miedzi w 0,001 m roztworze $LiCl$ w wodzie podano na str 37. Uzyskane wyniki potencjału ładunku zerowego dla miedzi, cyny i bizmutu wynoszą:

$$\begin{aligned} \varepsilon^0_{Cu} &= 0,674 \text{ V} \pm 0,002 \text{ V} \\ \varepsilon^0_{Sn} &= -0,383 \text{ V} \pm 0,002 \text{ V} \\ \varepsilon^0_{Pb} &= -0,360 \text{ V} \pm 0,002 \text{ V} \end{aligned}$$

Wykorzystując zależność między potencjałem ładunku zerowego a pracą wyjścia elektronu z metalu

$$\varepsilon^0 - W = A \quad (15)$$

i przyjmując A równe dla wody $-4,72/74/$, obliczono wielkość pracy wyjścia elektronu z metalu dla badanych metali.

Dla ilustracji podano zestawienie własnych wyników wartości potencjałów ładunku zerowego i prac wyjścia elektronu z wynikami innych autorów (tablice V, VI).

Tablica V

Porównanie wartości potencjałów ładunku zerowego dla Cu, Sn i Bi uzyskanych w niniejszej pracy z danymi literaturowymi. ε^0 wyrażone w woltach względem normalnej elektrody wodorowej.

Metal	Potencjały ładunku zerowego		
	zmierzane w niniejszej pracy metodą zanurzeniową	Wyznaczone przez innych autorów	Literatura
Cu	0,074	0,05	/111/
		- 0,034	/80/
		0,073	/69/
Sn	- 0,383	- 0,35	/80/
		- 0,382	/69/
Bi	- 0,360	- 0,358	/69/
		- 0,4	/78/

Tablica VI

Porównanie wartości prac wyjścia elektronów (w eV)
z danymi literaturowymi

Metal	Praca wyjścia elektronu w eV		
	wyliczone z potencjałów ładunku zerowego otrzymanych w nin. pracy	wyznaczone przez innych autorów	Literatura
Cu	4,79	4,80	/80/
		4,80	/78/
		4,79	/69/
Sn	4,34	4,38	/80/
		4,40	/78/
		4,34	/69/
Bi	4,36	4,34	/112/
		4,36	/69/

Wyliczone w sposób podany powyżej wartości pracy wyjścia elektronu, uzyskane z pomiarów ξ^0 w wodnym roztworze chlorku litu będą w dalszej części pracy służyły do obliczania stałych A dla pozostałych rozpuszczalników.

Powyższe zestawienie wyników wykazuje dość dobrą zgodność wartości uzyskanych w niniejszej pracy i w pracach innych autorów. Biorąc pod uwagę olbrzymią niejednokrotnie rozbieżność wartości potencjałów ładunku zerowego podawanych przez poszczególnych badaczy, można uznać uzyskaną zgodność za zadowalającą. Jako przykład rozbieżności wyników służyć mogą wartości ξ^0 dla srebra cytowane przez różnych autorów. Wahają się one w granicach od + 0,05 V do -0,7 V /26, 113-116/.

Zgodność z wynikami /59/ uzyskanymi przy użyciu tej samej metody jest bardzo dobra.

Zbieżność wyliczonych wartości pracy wyjścia elektronu z badanymi metalami jest również lepiej niż zadowalająca.

Celem tej serii pomiarów było w zasadzie uzyskanie pracy wyjścia elektronu oraz sprawdzenie prawidłowości funkcjonowania aparatury pomiarowej.

Po uzyskaniu wspomnianych informacji można było przystąpić do zasadniczych serii badań w rozpuszczalnikach niewied-nych.

5. Wyniki pomiarów

Przeprowadzono serię badań nad potencjałami ładunku zerowego miedzi, bismutu i cyny w 0,001m roztworach chlorku litu a alkoholach n-butylovym i n-amylowym, w chinolinie, dwumetyloformamidzie (oznaczonym w dalszej części pracy jako IMF) i w jego mieszaninach z wodą. W charakterze elektrod odniesienia stosowane zależnie od potrzeby elektrodę kalomelową lub chlorosrebrną.

Elektrody kalomelowe przygotowane^{4H} na miesiąc przed pomiarem w celu osiągnięcia stałości ich potencjałów /109/. Pomiary wykonywane były w temperaturze $25^{\circ} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$.

Część A - Potencjały ładunku zerowego miedzi
bismutu i cyny w alkoholach n-butylovym
n-amylowym oraz chinolinie

a. Wyniki pomiarów potencjału ładunku zerowego Cu, Bi i Sn w roztworze chlorku litu o stężeniu 0,001m w alkoholu n-butylovym

Pomiary potencjałów ładunku zerowego miedzi, bismutu i cyny dokonywane były względem 0,001m elektrody kalomelowej w alkoholu n-butylovym jako elektrody odniesienia.

W celu przeliczenia wartości $\mathcal{E}^{\circ}$ wyrażonych względem elektrody kalomelowej na odpowiednie wartości w skali wodorowej w tym samym rozpuszczalniku obliczano potencjał 0,001m elektrody kalomelowej w skali wodorowej w n-butanolu. Obliczenie tego potencjału przeprowadzono w oparciu o znane wartości potencjału normalnego elektrody chlorosrebrnej w tym samym rozpuszczalniku, oraz wartości potencjałów normalnych elektrody kalomelowej i chlorosrebrnej w wodzie.

Do obliczeń przyjęto następujące wartości liczbowe wymienionych potencjałów normalnych:

$$E_{\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-/\text{H}_2\text{O}}^{\circ} = 0,2681 \text{ V} \quad /110/$$

$$E_{\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-/\text{H}_2\text{O}}^{\circ} = 0,2224 \text{ V} \quad /117/$$

$$E_{\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-/\text{n-butanol}}^{\circ} = -0,132 \text{ V} \quad /118/$$

stąd

$$E_{\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-/\text{n-butanol}}^{\circ*} = 0,2681 - 0,2224 - 0,132 = -0,0863 \text{ V}$$

Znając wartość potencjału normalnego elektrody kalomelowej w alkoholu n-butylovym, obliczono ze wzoru Nernsta potencjał 0,001m elektrody.

Dla współczynnika aktywności jonu chlorkowego w alkoholu n-butylovym o stężeniu 0,001m przyjęto wartość średniego współczynnika aktywności $\gamma_{\pm \text{HCl}} = 0,63$ /118/.

$$E_{\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/0,001\text{m Cl}^-/\text{(n-butanol)}}^{\circ*} = -0,0863 - 0,0591 \lg(0,001 \cdot 0,63) = 0,102 \text{ V}$$

Brak danych literaturowych odnośnie średniego współczynnika aktywności $\gamma_{\pm \text{LiCl}}$ w alkoholu n-butylovym skłonił do przyjęcia wyżej wymienionej wartości 0,63, stanowiącej średni współczynnik aktywności $\gamma_{\pm \text{HCl}}$ w roztworach alkoholu n-butylovego o stężeniu 0,001m /118/. Słuszność takiego uproszczenia znajduje swe uzasadnienie w niewielkich różnicach wartości liczbowych średnich współczynników aktywności obu elektrolitów w roztworach wodnych.

* -, odnosi się do rozpuszczalnika niewodnego

Dla lepszego ilustracji podano porównawcze zestawienie wartości średnich współczynników aktywności obu elektrolitów w szerokim zakresie stężeń zaczerpnięte z "Podstaw Elektrochemii" Glasstone'a /119/(tablica VII).

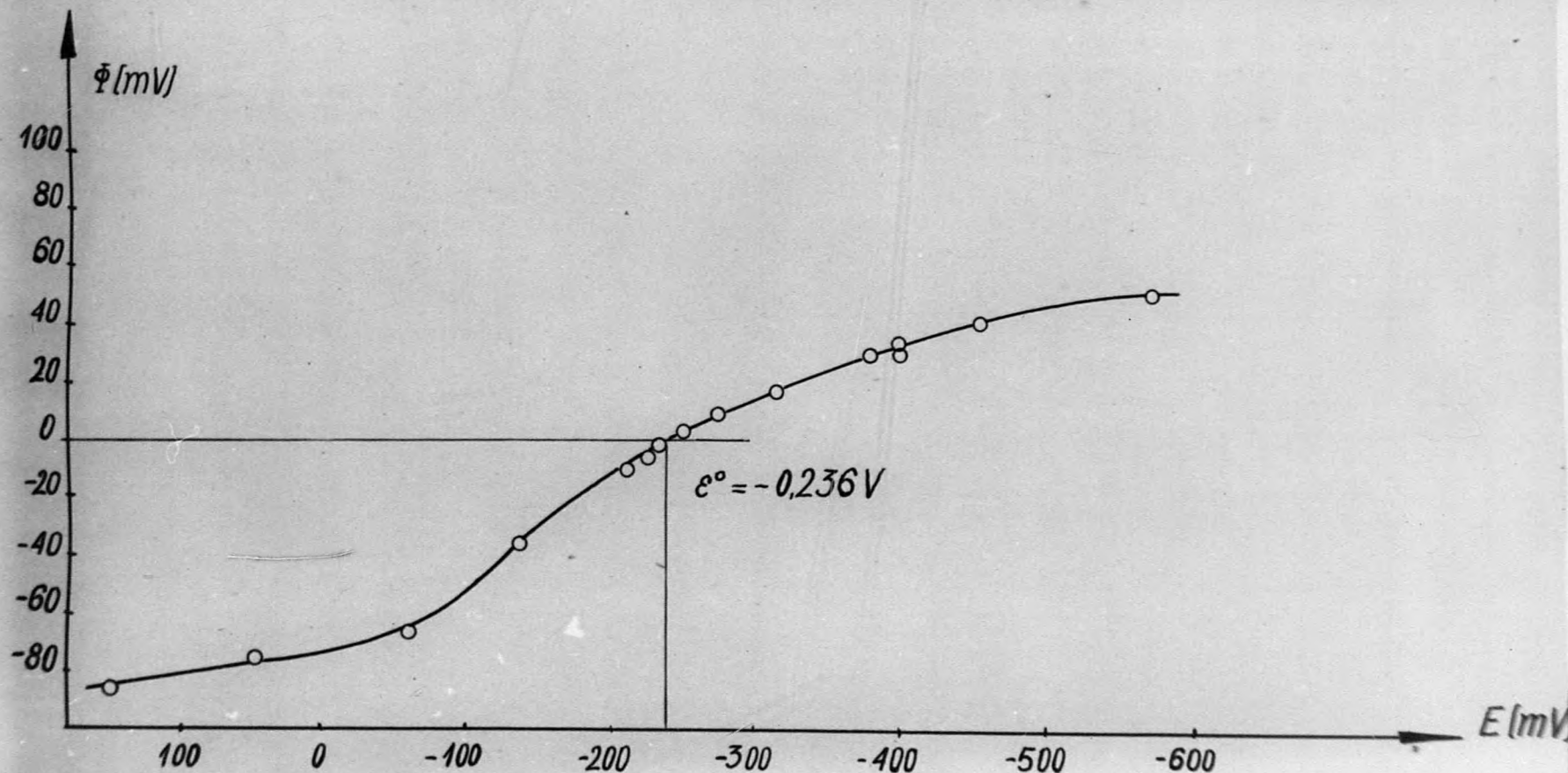
TABLICA VII

Stężenie w molach H_2O	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05
Średni współ- czynnik akty- wności HCl	0,966	0,952	0,928	0,904	0,875	0,830
Średni współ- czynnik akty- wności $LiCl$	0,963	0,948	0,921	0,89	0,86	0,82

stężenie w molach/kg H_2O	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0	
Średni współ- czynnik akty- wności HCl	0,796	0,767	0,758	0,809	1,01	
Średni współ- czynnik akty- wności $LiCl$	0,78	0,75	0,73	0,76	0,91	

Przy stężeniu 0,001m współczynniki aktywności HCl i $LiCl$ różnią się zaledwie o 0,3%. Z podobnego uproszczenia skorzystano również w następnej serii pomiarów w alkoholu n-amylowym.

Celem ilustracji przebiegu pomiarów potencjału ładunku zerowego badanych metali w 0,001m roztworze $LiCl$ w alkoholu n-butylovym przytoczono poniżej dla przykładu tabelę wyników (tabl.VIII) i wykres zależności $\phi = f(E)$ otrzymane dla elektrody miedzianej (rys.17).



Rys.17 Zależność skoku potencjału Φ towarzyszącego zanurzeniu elektrody od jej potencjału. Pomiar dla elektrody miedzianej w 0,001m roztworze LiCl w alkoholu n-butylovym

TABLICA VIII

n-butanol

Potencjał E w woltach	Skok potencjału w mV	ϕ
0,150	- 85	
0,050	- 75	
- 0,060	- 65	
- 0,135	- 55	
- 0,210	- 10	
- 0,225	- 5	
- 0,230	- 3	
- 0,250	3	
- 0,275	10	
- 0,315	17	
- 0,380	30	
- 0,400	33	
- 0,475	40	
- 0,575	50	

Wartości potencjałów E, do których polaryzowano elektrodę wyrażone są w woltach względem normalnej elektrody wodorowej n-butanolu.

W oparciu o równanie (15)

$$\varepsilon^{\circ} - w = A$$

Wyliczone dla badanych metali w n-butanolu wartości stałej A. Wykorzystano zmierzone wartości ε° i obliczone na podstawie pomiarów w roztworach wodnych wartości pracy wyjścia elektronu podane w tabelicy VI.

Wyznaczone w alkoholu n-butyłowym wartości ε° i wyliczone wartości A dla badanych metali wynoszą (tabl. IX):

T A B L I C A IX

Metal	Cu	Bi	Sn
	- 0,236 V	- 0,67 V	- 0,685 V
w(eV)	4,79	4,36	4,34
A	- 5,02	- 5,03	- 5,025

Średnia wartość A dla n-butanolu wynosi więc:

$$A_{n\text{-butanol}} = - 5,025 \pm 0,005$$

Jak wynika z powyższego zestawienia wartości A dla poszczególnych metali różnią się bardzo nieznacznie. Potwierdza to wnioski o niezależności tej wielkości od rodzaju metalu. Jest ona więc jedynie funkcją rozpuszczalnika.

b. Wyniki pomiarów otrzymane w 0,001m roztworze chlorku litu w alkoholu n-amylowym

Pomiary przeprowadzano równie względem 0,001m elektrody kalomelowej w alkoholu n-amylowym. Potencjał 0,001m elektrody kalomelowej w alkoholu n-amylowym obliczano w sposób identyczny jak w przypadku n-butanolu.

Do obliczeń przyjęte następujące wartości liczbowe potencjałów normalnych i współczynnika aktywności HCl:

$$E^{\circ}_{\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})} = 0,2681 \text{ V} \quad /110/$$

$$E^{\circ}_{\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})} = 0,2224 \text{ V} \quad /117/$$

$$E^{\circ*}_{\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-(n\text{-amylowy})} = - 0,134 \text{ V} \quad /118/$$

$$\gamma_{\pm}^{\text{HCl}} = 0,51$$

/118/

Na podstawie tych danych obliczono

$$E_{\text{Hg/Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^{0*}(\text{n-amyl}) = 0,2681 - 0,2224 - 0,134 = - 0,0883 \text{ V}$$

oraz

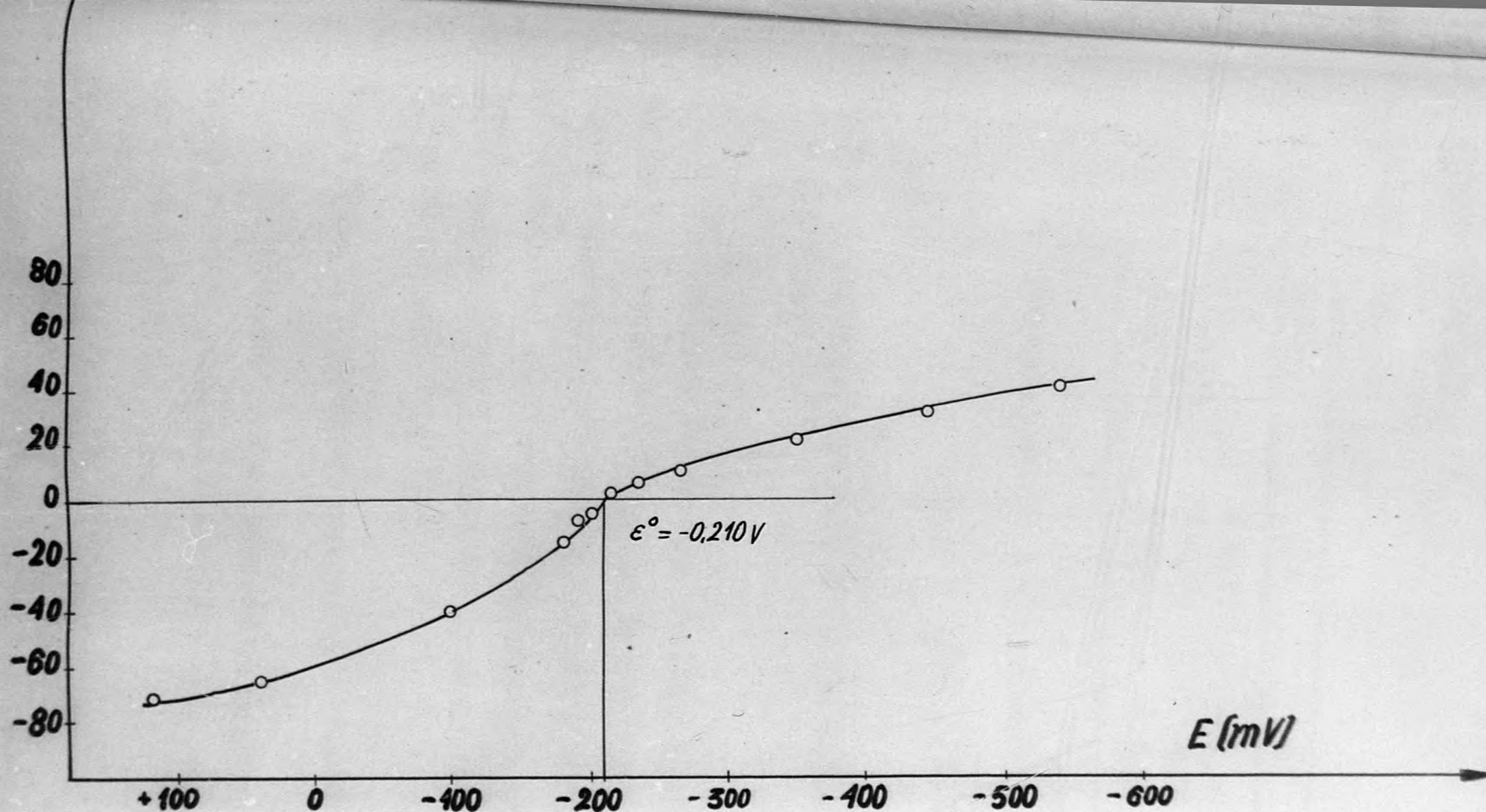
$$E_{\text{Hg/Hg}_2\text{Cl}_2/0,001\text{mCl}^-}^{*}(\text{n-amyl}) = -0,0883 - 0,059(0,001 \cdot 0,51) = -0,106 \text{ V}$$

Poniżej podano tabelaryczne zestawienie wartości E i odpowiadających im skoków potencjału ϕ uzyskanych dla elektrody miedzianej w 0,001m roztworze alkoholu n-amylowego (tabl.X) oraz wykres funkcji $\phi = f(E)$ (rys.18). Również i tutaj, jak we wszystkich cytowanych wartościach, potencjały wyrażone są w skali wodorowej w alkoholu n-amylowym.

TABELKA X

n-amylowy

Potencjał E w woltach	Skok potencjału ϕ w mV
0,120	- 70
0,040	- 65
- 0,100	- 40
- 0,180	- 15
- 0,195	- 8
- 0,200	- 5
- 0,215	2
- 0,235	5
- 0,265	10
- 0,350	21
- 0,445	31
- 0,540	40



Rysm18 Zależność skoku potencjału Δ towarzyszącego zanurzeniu elektrody od jej potencjału. Pomiar dla elektrody miedzianej w 0,001m roztworze LiCl w alkoholu n-amylowym

Wyznaczone w alkoholu n-amyłowym wartości ξ^0 miedzi, bismutu i cyny oraz wyliczone wartości stałej $\Lambda_{n-amył}$ wynoszą (tabl.XI):

TABLICA XI

Metal	Cu	Bi	Sn
ξ^0	- 0,21	- 0,67	- 0,63
$w(eV)$	4,79	4,36	4,34
Λ	- 5,0	- 5,01	- 4,99

Średnia wartość Λ dla alkoholu n-amyłowego wynosi

$$\Lambda_{n-amył} = - 5,0 \pm 0,01$$

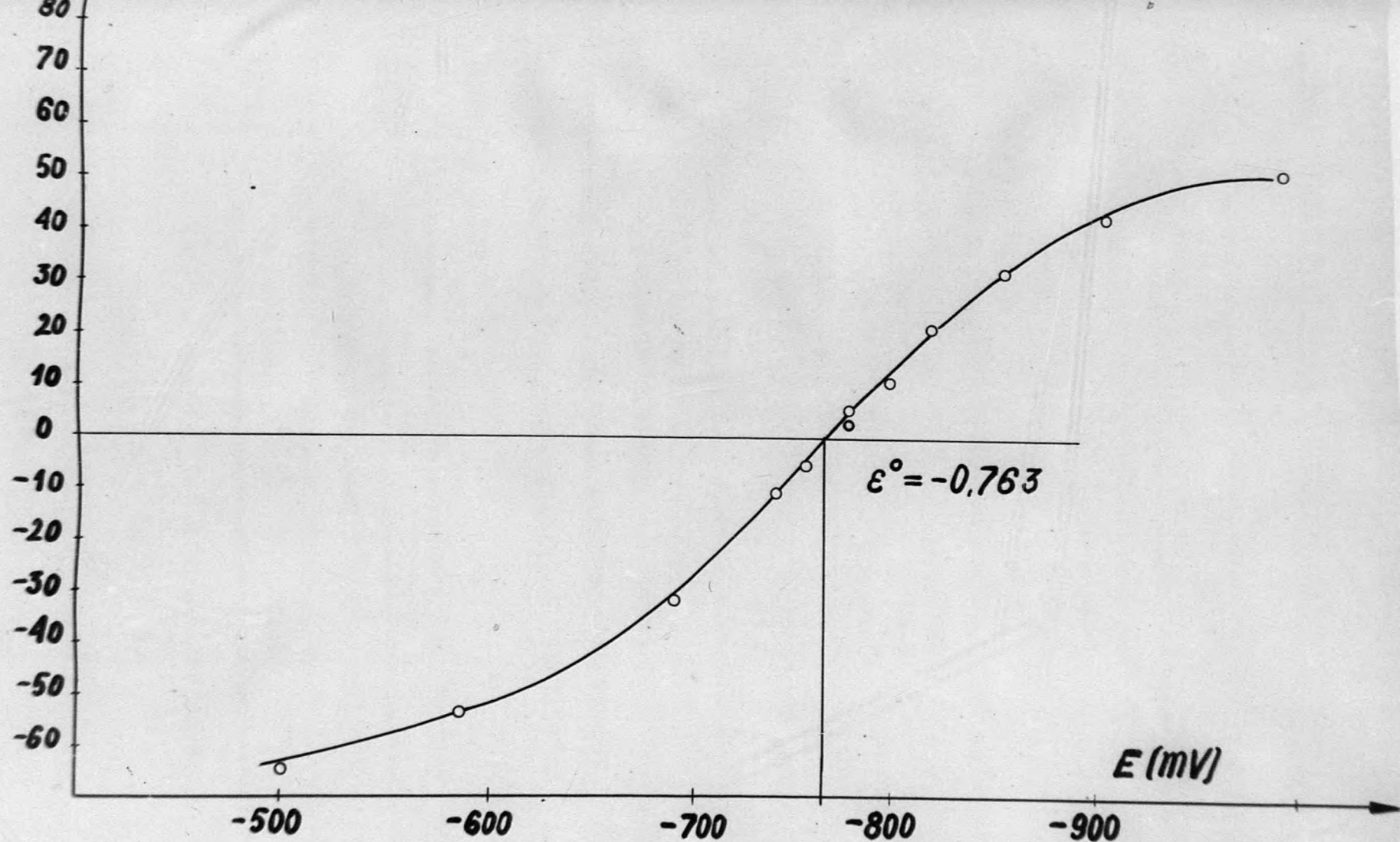
c. Wyniki pomiarów otrzymane w 0,001m roztworze LiCl w chinolinie

Pomiarów dokonywano względem 0,001m elektrody kalomelowej w chinolinie. Potencjał wspomnianej elektrody odniesienia w chinolinie obliczono w oparciu o znaną wartość potencjału normalnego tej elektrody w wyżej wymienionym rozpuszczalniku $E^0 = -0,455V / 120 /$ i średniego współczynnika aktywności

$$\gamma_{\pm} LiCl = 0,845 / 121 /$$

$$E_{Hg/Hg_2Cl_2/Cl^-}^* 0,001mLiCl-chinolina = -0,455 - 0,0591 \lg(0,001 \cdot 0,845) = -0,274V$$

Podobnie jak w poprzednich rozpuszczalnikach podano tabelę wyników pomiarów (tabl.XII) oraz wykres zależności $\phi = f(E)$ dla miedzi (rys.19)



Rys.19 Zależność skoku potencjału Δ towarzyszącego zanurzeniu elektrody od jej potencjału. Pomiar dla elektrody miedzianej w 0,001m roztworze LiCl w chinolinie

Również i tutaj wartości potencjałów wyrażone są w woltach w skali wodorowej w chinolinie.

TABELA XII

chinolina

Potencjał E w woltach	Skok potencjału w mV	ϕ
- 0,499	- 64,8	
- 0,584	- 54,0	
- 0,690	- 32,0	
- 0,739	- 10,8	
- 0,754	- 5,4	
- 0,774	5,4	
- 0,794	10,8	
- 0,814	21,6	
- 0,850	32,0	
- 0,900	43,2	
- 0,987	54,0	

Wyznaczone wartości ε^0 wyrażone w woltach w skali wodorowej w chinolinie oraz wyliczone wielkości A dla badanych metali wynoszą w tym rozpuszczalniku (tabl.XIII):

TABLICA XIII

Metel	Cu	Bi	Sn
ε^0 (chinolina)	-0,764V	-1,184V	-1,224
w w eV	4,79	4,36	4,34
A (chinolina)	-5,55	-5,54	-5,56

Średnia wartość A dla chinoliny wynosi:

$$A_{\text{chinolina}} = - 5,55 \pm 0,01$$

CZĘŚĆ B

BADANIA POTENCJAŁÓW ŁADUNKU ZEROWEGO METALI W DWUMETYLOFORMAMIDZIE I W JE- GO MIESZANINACH Z WODĄ

Celem badań w tej serii pomiarów było wyznaczenie potencjału ładunku zerowego miedzi i bizmutu w IMF oraz w jego mieszaninach z wodą. Na wstępie należało wybrać elektrodę odniesienia pracującą odwracalnie w wymienionym rozpuszczalniku. W tego typu badaniach stosuje się najczęściej elektrody II rodzaju, gdyż wykazują one stały potencjał. Szczególnie szerokie zastosowanie mają: elektroda kalomelowa $Hg, Hg_2Cl_2/Cl^-$ oraz elektroda chlorosrebrna $Ag, AgCl/Cl^-$.

W związku z brakiem w literaturze pewnych danych dotyczących potencjałów normalnych elektrod w IMF, postanowiono ustalić, która z wymienionych wyżej elektrod pracuje odwracalnie w tym rozpuszczalniku i wyznaczyć jej potencjał normalny.

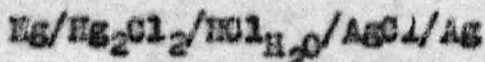
a. Wyznaczenie potencjałów normalnych elektrody chlorosrebrnej w IMF oraz w jego mieszaninach z wodą

Ciana i Furlani /122/ stosowali do pomiarów polarygraficznych w IMF elektrodę kalomelową jako elektrodę odniesienia.

Given, Peover i Schoch /123/ sceptycznie ustosunkowali się do odwracalności elektrody kalomelowej w IMF i zalecają stosowanie elektrody chlorosrebrnej. W niniejszej pracy, dla

rozstrzygnięcia rozbieżności wymienionych autorów, przeprowadzono serię badań nad elektrodami $\text{Ag}, \text{AgCl}/\text{Cl}^-$ i $\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$ w DMF.

Przed przystąpieniem do wymienionych badań należało ustalić czy materiały elektrodowe zostały właściwie przygotowane. Prawidłowość spreparowanych elektrod chlorosrebrnych i kalomelowych sprawdzono badając SEM ogniwi:



Zastosowano wodne roztwory chlorkowodoru o następujących stężeniach: 0,1; 0,05; 0,01; 0,005 i 0,001n.

W naczyniach elektrolitycznych w kształcie litery H zestawiono wyżej wspomniane ogniwa i umieszczono je w termoscie wodnym.

Niezależność SEM wymienionych ogniwi od stężenia HCl była kryterium oceny prawidłowej pracy elektrod. W wypadkach odchylenia mierzonych SEM o więcej niż 3mV od prawidłowej wartości, elektrodę chlorosrebrną uważano za niewłaściwą (pasta kalomelowa była oczywiście wszędzie jednakowa, więc odchylenie położono na karb złego pokrycia elektrody chlorosrebrnej).

W ten sposób spośród 30 przygotowanych elektrod wybrano do dalszych pomiarów 18. Pomiarów dokonywano w temperaturze $25^\circ \pm 0,5^\circ\text{C}$ na kompensatorze oporowym Technischer kompensator VEB Typ 0145 RFT Gerätewerk Karl Marxstadt o dokładności wskazań 0,0001V.

Debrze pracujące w roztworach wodnych elektrody chlorosrebrne zastosowano do badań ogniwi w DMF. Przed użyciem elektrody chlorosrebrnej do pomiarów w DMF przepompowywano przez naczynka z umieszczoną w nim elektrodę czysty DMF a następnie badany

roztwór celem opłukania elektrody. Po usunięciu roztworu umieszczano w drugiej części naczynka elektrolitycznego rtęć i pastę kalomelową nasyconą badanym roztworem i dopiero napełniano nim całe naczynko elektrodowe.

Sporządzono serię ogniów typu $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{HCl}_{\text{DMF}}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$ zawierających roztwory chlorowodoru w dość szerokim zakresie stężeń. Wymienione ogniwa zestawiano we wspomnianych wcześniej naczynkach elektrolitycznych w kształcie litery H i umieszczano je w termostacie wodnym. Stosowano roztwory HCl w DMF o stężeniach: 0,2 ; 0,1 ; 0,05 ; 0,01 ; 0,005 i 0,001 m.

Mierzone kompensacyjnie wartości SEM tych ogniów nie ustalały się w długim okresie czasu i wykazywały dużą zależność od stężenia elektrolitu. W przestrzeni elektrody kalomelowej zauważono zmiany barwy roztworu elektrolitu, co wskazywałoby na powstawanie kompleksów rtęciowych. DMF znany jest zresztą jako rozpuszczalnik dający trwałe połączenia kompleksowe z wieloma kationami /124/. Zmian takich nie zauważono w przestrzeni elektrody chlorosrebrnej. Wpływ stężenia na mierzone SEM, nie ustalanie się jej wartości i zmiany barwne w przestrzeni elektrody kalomelowej uznano jako kryterium braku odwracalności elektrody kalomelowej w DMF.

Postanowiono więc, idąc za sugestiami Givena i współpracowników /123/, zastosować elektrodę chlorosrebrną w DMF jako elektrodę odniesienia.

Wyżej wymienieni autorzy stwierdzają, że elektroda $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$ pracuje odwracalnie w tym rozpuszczalniku. Zestawiono więc ogniwa zbudowane z elektrody wodorowej i chlorosrebrnej w DMF. Naczynko elektrodowe stosowane przy tych badaniach przedstawiono na rys. 14. Wodór do elektrody wodorowej po dokładnym

oczyszczeniu przepuszczano przed wprowadzeniem do układu pomiarowego przez płuczkę z badanym roztworem celem nasycenia go parami DMF. Sposób otrzymywania wodoru i elektrod chlorosrebrnych opisano na stronie ⁵⁴ w części preparatywnej.

Mierzone SEM ogniw $\text{Pt, H}_2/\text{HCl}_{\text{DMF}}/\text{AgCl}/\text{Ag}$ ustalały się po około 72 godz. i nie ulegały zmianom przez dalsze 72 godz. Uznano więc, że elektroda chlorosrebrna jak i wodorowa pracują odwracalnie w DMF, można więc było zastosować je tym bardziej i w jego mieszaninach z wodą. Do pomiarów używano roztworów stężeń chlorowodoru 0,1; 0,05; 0,01; 0,005 i 0,001 mola/kg rozp.

Przy dalszych pomiarach oczekiwano 72 godziny na ustalenie się wartości SEM badanych ogniw. Uzyskane wartości SEM dla różnych stężeń HCl pozwalały uzyskać drogą ekstrapolacji podstawową SEM ogniwa, a więc i $E_{\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-}^0_{\text{DMF}}$ oraz średnie współczynniki aktywności $\gamma_{\pm}$ HCl w DMF.

b. Sposób wykonania pomiaru

Przygotowano serię roztworów o wymienionych uprzednio stężeniach chlorowodoru w DMF i w jego mieszaninach z wodą o zawartości 10, 30, 50, 70 i 90% wagowych DMF. Przez roztwory przepuszczano suchy azot w celu usunięcia tlenu i napełniano nimi naczynko elektrolityczne (rys. 14). W jednej części tego naczynka umieszczano elektrodę wodorową typu Hildebranda, w drugiej elektrodę chlorosrebrną. SEM takiego ogniwa mierzone metodą kompensacyjną na wymienionym kompensatorze operowym z dokładnością $\pm 0,0001$ V. Naczynko pomiarowe termostutowano. Pomiarów dokonywano

w temperaturze $25^{\circ}\text{C} + 0,5^{\circ}\text{C}$.

Do mierzonych wartości SEM wprowadzono poprawkę uwzględniającą ciśnienie wodoru:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{p}{P}$$

gdzie: p - cząstkowe ciśnienie wodoru nad roztworem

P - ciśnienie normalne tj. 760mm sł.Hg

Celem ustalenia cząstkowego ciśnienia wodoru należało znać wartości prężności pary DMF lub mieszanego rozpuszczalnika w danej temperaturze. Dla prężności pary DMF w 25°C przyjęto wartość 3,8 /125/, dla H_2O w 25°C - 23,6.

Gorzej przedstawiała się sprawa z prężnościami pary nad mieszaninami DMF - woda. Należało tutaj, z powodu braku danych literaturowych założyć, że mieszanina DMF - woda jest mieszaniną doskonałą stosującą się w całym zakresie stężeń do prawa Raoult'a. Droga liniowej interpolacji od prężności pary nad wodą do prężności pary nad DMF w 25°C wyznaczono wartości prężności pary nad mieszaninami. Uproszczenie takie było zresztą całkowicie uzasadnione ze względu na znikomą wartość poprawki sięgającą dziesiątych części milivolta.

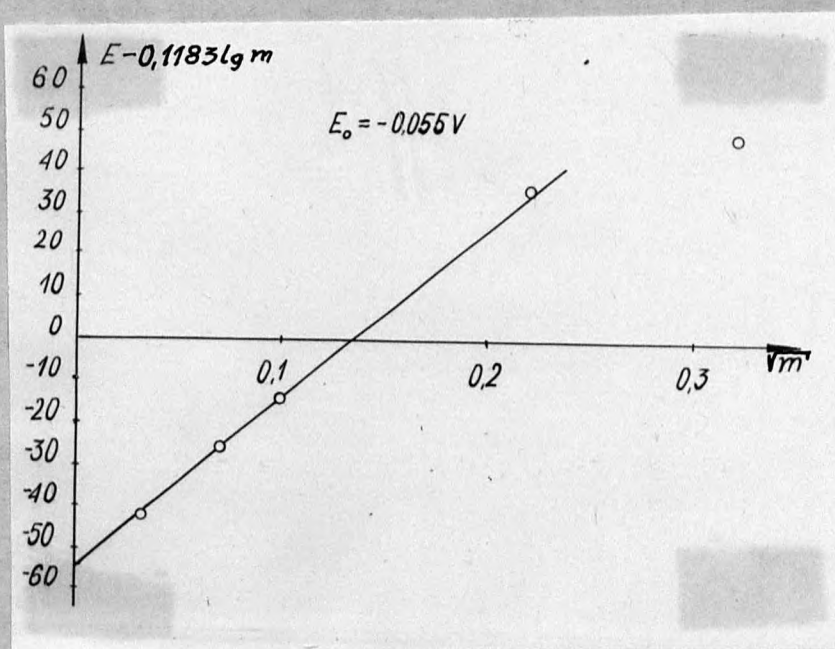
Przedstawiając SEM mierzonych ogniw:

$$E^0 + 0,1183 \lg m - E = - 0,1183 \lg \gamma \quad (30)$$

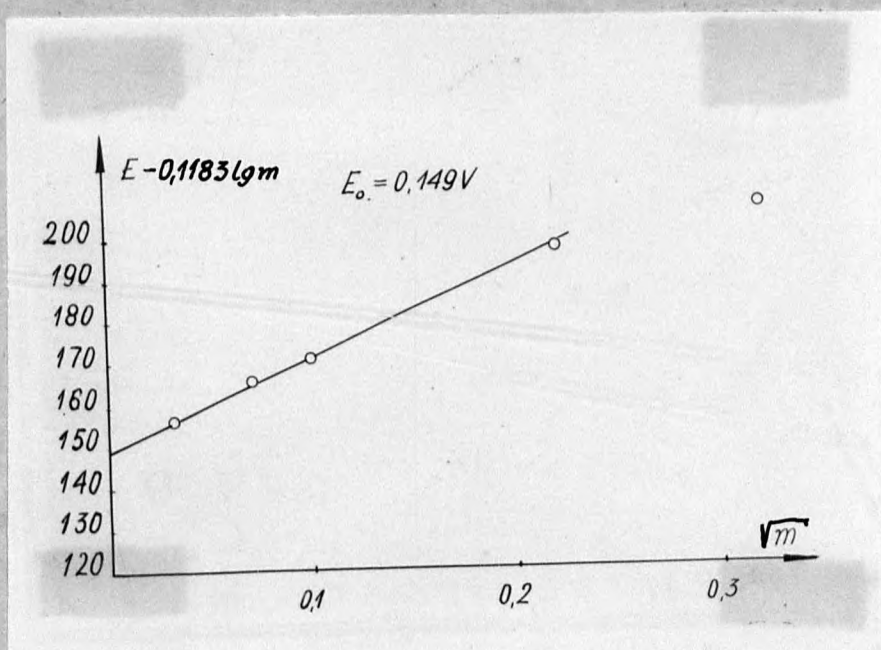
i wykorzystując zależność współczynnika aktywności od stężenia z teorii Debye'a i Hückel'a można było wyznaczyć drogą ekstrapolacji podstawową SEM mierzonych ogniw. Dokonywano powszechnie stosowanego sposobu ekstrapolacji mierzonych SEM

do nieskończenia wielkiego rozcieńczenia elektrolitu. W tym celu sporządzone wykresy zależności $E - 0,1183 \lg m = f(\sqrt{m})$, gdzie E oznacza mierzoną SEM. Wartości rzędnych odpowiadające stężeniom HCl dla $m = 0$ stanowią szukaną podstawową SEM badanych ogniw.

Podstawiając do równania (30) ekstrapolowane wartości podstawowych sił elektromotorycznych badanych ogniw obliczano dla poszczególnych stężeń wartości $\gamma_{\pm} KCl$. Dla zilustrowania sposobu ekstrapolacji załączone wykresy zależności $E - 0,1183 \lg m = f(\sqrt{m})$ ogniw w roztworze chlorowodoru w bezwodnym DMF i w mieszaninie o zawartości 30% wagowych DMF (rys. rys. 20 i 21).



Rys. 20 Ekstrapolacja SEM ogniwa $Pt, H_2/HCl_{DMF}AgCl/Ag$ do nieskończenia wielkiego rozcieńczenia



Rys.21 Ekstrapolacja SEM ogniwa $Pt, H_2/HCl_{70\%}/DMP/AgCl/Ag$ do nieskończenie wielkiego rozcieńczenia

Jak widać z załączonych wykresów funkcja $E = 0,1183 \lg m = f(m)$ ma dla małych stężeń HCl charakter prostoliniowy, ekstrapolacja więc do $m = 0$ mogła być przeprowadzona bez większych trudności.

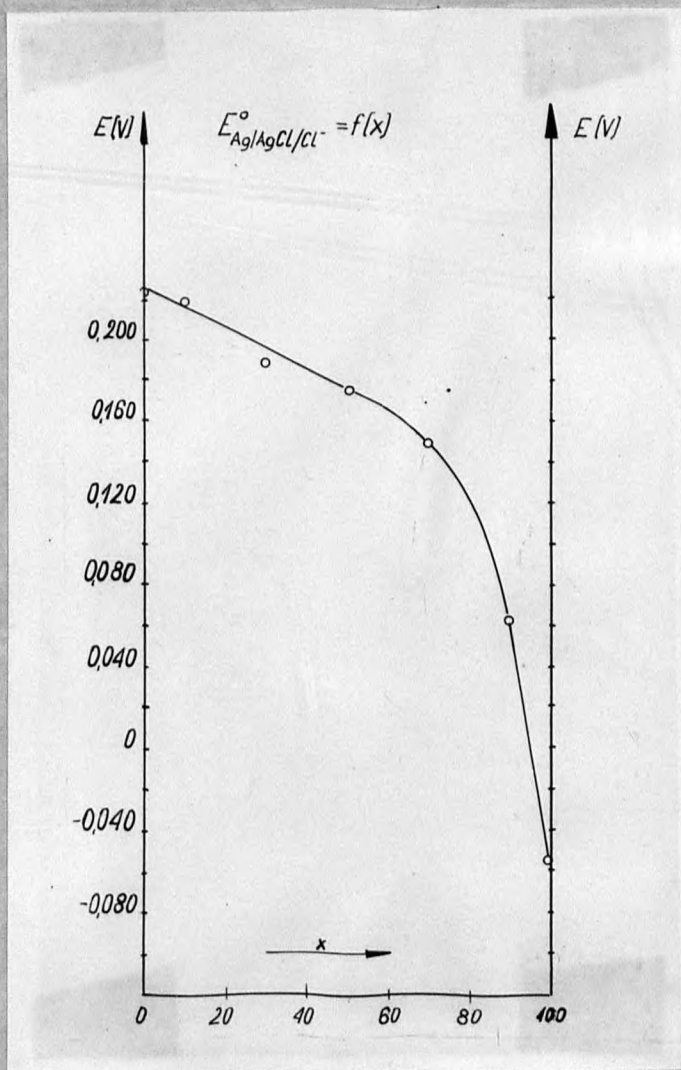
W tabelicy XIV podano wartości uzyskane dla elektrody chlorosrebrnej w DMP oraz w jego mieszaninach z wodą.

Na podstawie otrzymanych wartości $E_{Ag, AgCl/Cl^-}^0$ wykreślono krzywą zależności $E^0 = f(x)$ (gdzie x - procent wagowy

TABLICA XIV

Nr serii	Rozpuszczalnik	m	$\sqrt{m}$	nierzona SEM w woltach	p	prężn. pary roz- puszcz.	$\frac{RT}{2F} \ln \frac{p}{p^0}$	$E - 0,1183 \lg m$	$E_{Ag, AgCl/Cl^-}^0$ uzyskane z ekstrapol.	$\gamma_{\pm HCl}$
1	DMF	0,1	0,32	0,1678	740,0	3,8	-0,00041	0,0491	-0,055V	0,1318
		0,05	0,22	0,1909	725,1		-0,00067	0,0362		0,1695
		0,01	0,10	0,2230	728,9		-0,00060	-0,0142		0,4520
		0,005	0,071	0,2458	735,1		-0,00049	-0,0269		0,5788
		0,001	0,032	0,3129	733,2		-0,00053	-0,0425		0,7840
2	10% DMF	0,1	0,32	0,3540	742,4	21,5	-0,00068	0,2350	+0,218V	0,6959
		0,05	0,22	0,3890	737,7		-0,00076	0,2343		0,7281
		0,01	0,10	0,4639	730,4		-0,00120	0,2261		0,8542
		0,005	0,071	0,4964	739,2		-0,00073	0,2235		0,8985
		0,001	0,032	0,5769	743,5		-0,00066	0,2213		0,9378
3	30% DMF	0,1	0,32	0,3255	730,4	17,6	-0,00082	0,2064	0,188	0,6990
		0,05	0,22	0,3589	732,6		-0,00078	0,2042		0,7296
		0,01	0,10	0,4362	728,5		-0,00086	0,1951		0,8681
		0,005	0,071	0,4665	733,4		-0,00077	0,1935		0,8985
		0,001	0,032	0,5476	735,9		-0,00072	0,1920		0,9251
4	50% DMF	0,1	0,32	0,3217	732,3	13,6	-0,00073	0,2027	0,1745	0,5776
		0,05	0,22	0,3515	738,4		-0,00061	0,1970		0,6433
		0,01	0,10	0,4274	729,9		-0,00076	0,1900		0,7396
		0,005	0,071	0,4595	730,0		-0,00076	0,1865		0,7917
		0,001	0,032	0,5360	740,1		-0,00058	0,1805		0,8897
5	70% DMF	0,1	0,32	0,3242	734,5	9,6	-0,00061	0,2053	0,149	0,3343
		0,05	0,22	0,3505	735,5		-0,00059	0,1960		0,4006
		0,01	0,10	0,4025	745,8		-0,00041	0,1705		0,6516
		0,005	0,071	0,4378	738,4		-0,00054	0,1651		0,7310
		0,001	0,032	0,5114	740,2		-0,00051	0,1560		0,8726
6	90% DMF	0,1	0,32	0,2595	726,4	6,6	-0,00070	0,1405	0,062	0,2170
		0,05	0,22	0,2814	735,5		-0,00054	0,1273		0,2839
		0,01	0,10	0,3281	745,8		-0,00035	0,0911		0,5676
		0,005	0,071	0,3566	742,2		-0,00042	0,0840		0,6452
		0,001	0,032	0,4253	744,8		-0,00037	0,0700		0,8558

DMF w mieszaninie). Jak widać z zamieszczonego wykresu, wspomniana zależność ma charakter niemal prostoliniowy do zawartości 70% DMF w mieszaninie, po czym dla większych jego stężeń gwałtownie spada do wartości $-0,055$ V (rys.22).



Rys.22 Zależność potencjału normalnego elektrody chlorosrebrnej od składu mieszaniny DMF-woda

e. Wyznaczanie potencjału ładunku zerowego miedzi i bismutu w DMF i w jego mieszaninach z wodą

Pomiary ε^0 dokonywano w DMF i w jego mieszaninach z wodą o zawartości 10, 30, 50, 70 i 90% wagowych DMF. Elektrode odniesienia stanowiła elektroda chlorosrebrna w 0,001m roztworze LiCl w tym samym rozpuszczalniku. Elektrolit o takim stężeniu wypełniał również naczynko pomiarowe.

Na podstawie wyznaczonych uprzednio potencjałów normalnych elektrody chlorosrebrnej w czystym i mieszanym rozpuszczalniku oraz wyliczonych wartości średnich współczynników aktywności $\gamma_{\pm}$ HCl, obliczano dla każdego składu rozpuszczalnika potencjał 0,001m elektrody chlorosrebrnej. Wielkości te obliczano ze wzoru Nernsta.

Dla przykładu podano sposób obliczenia dla potencjałów w czystym DMF:

$$E = E^{0*} + \frac{RT}{nF} \ln (m \cdot \gamma_{\pm})$$

przyjmując do obliczeń następujące wartości:

$$E^{0*}_{Ag/AgCl/Cl^- DMF} = -0,055 \text{ V}; \quad \gamma_{\pm HCl} = 0,784; \quad n = -1$$

obliczona wartość

$$E^{*}_{Ag/AgCl/0,001m, Cl^- DMF} = -0,055 - 0,0591 \lg(0,001 \cdot 0,784) = 0,128 \text{ V}$$

Wartość potencjału 0,001m elektrody chlorosrebrnej w roztworze HCl uznano jako równą odpowiedniej wartości w roztworze LiCl opierając się jak poprzednio na zanikowej różnicy średnich współczynników aktywności $\gamma_{\pm}$ HCl i $\gamma_{\pm}$ LiCl w tak rozcieńczonych roztworach. Konieczność tego rodzaju uproszczeń była uwarunkowana, jak już wspomniano, brakiem jakichkolwiek

danych literaturowych odnośnie elektrochemicznych badań w DMF.

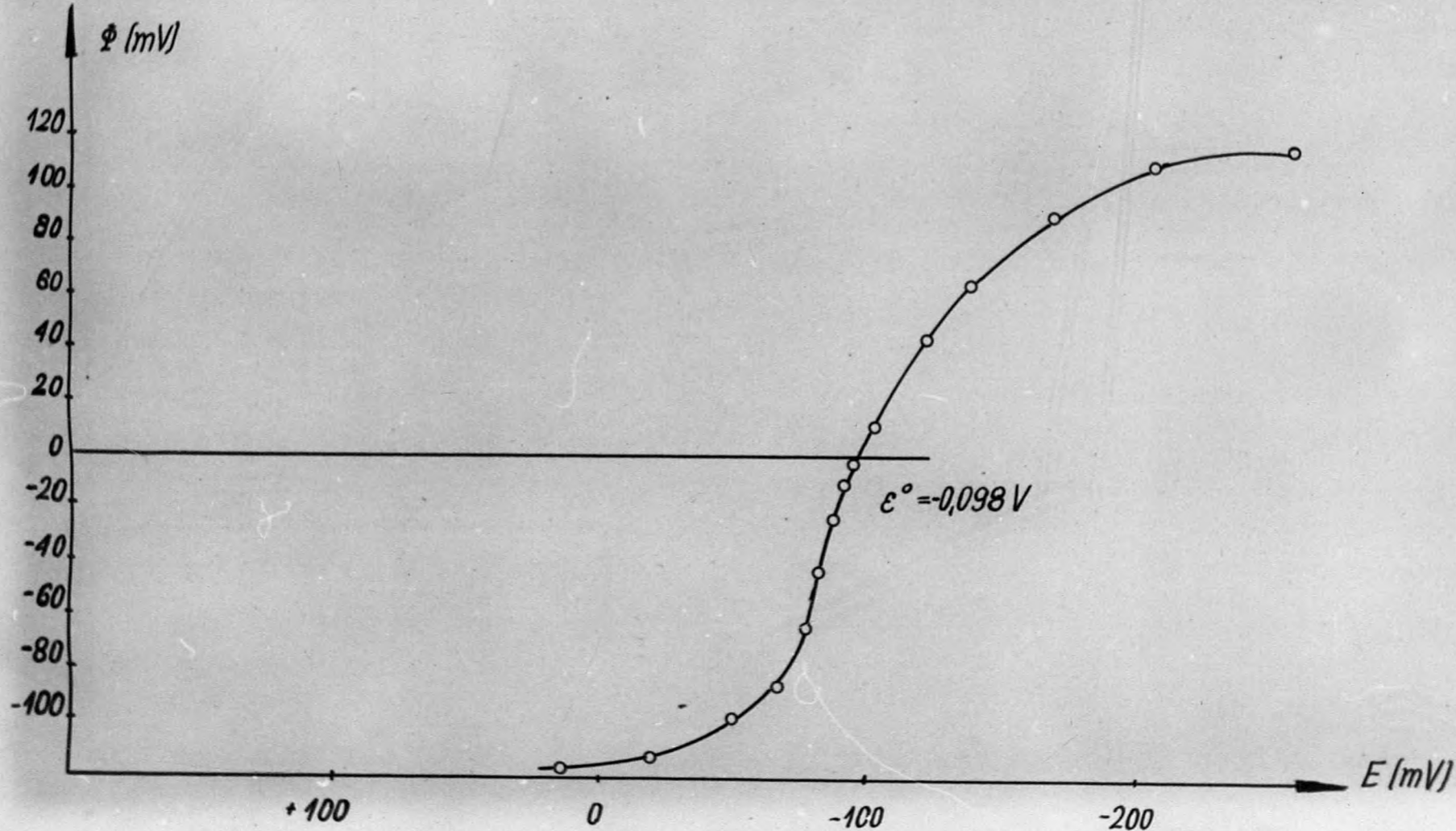
Poniżej podano przykładowo tabelaryczne zestawienie wyników (tabl.XV)

TABLICA XV

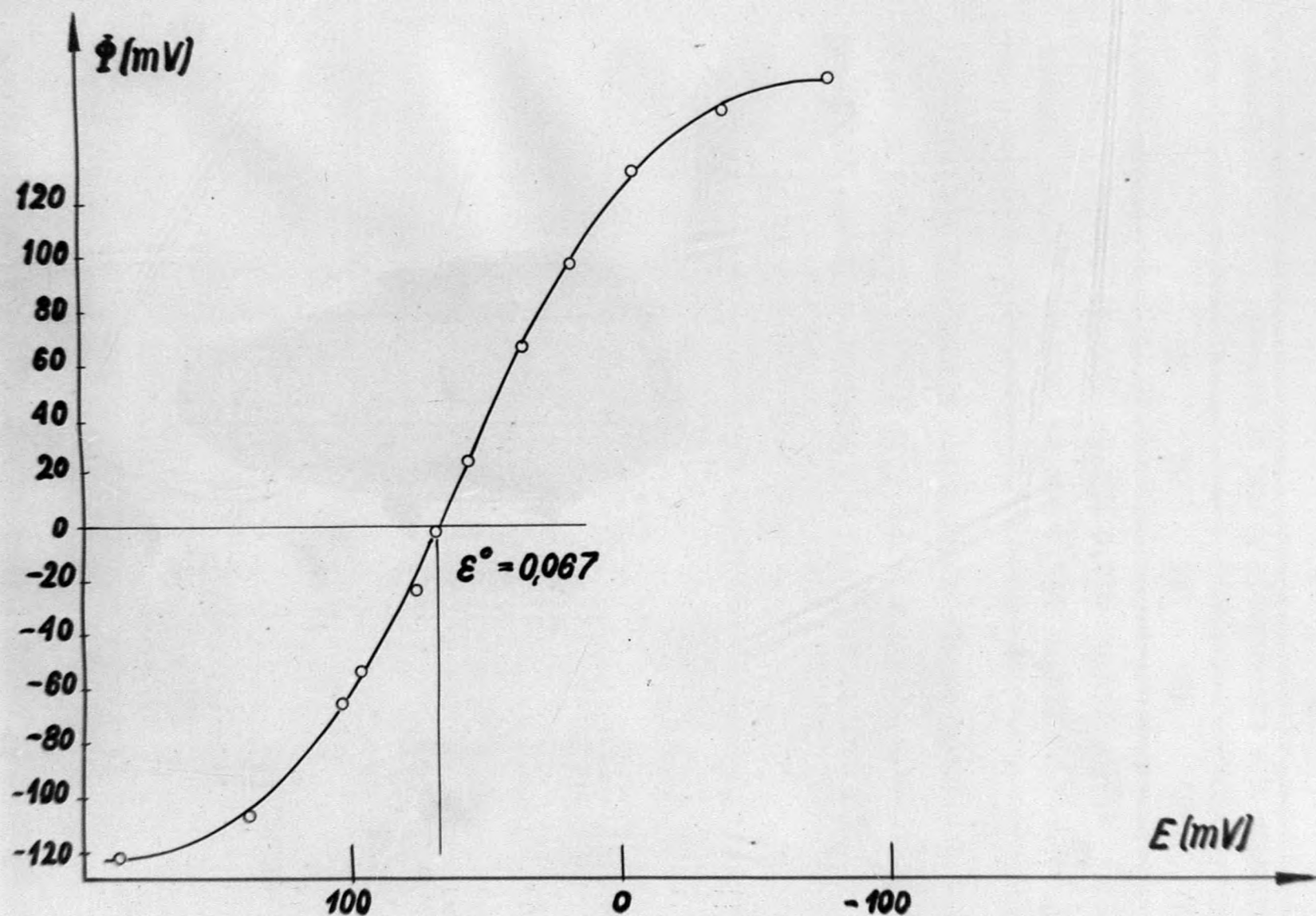
Wyniki pomiarów w czystym DMF		Wyniki pomiarów w 70% DMF	
Potencjał E w woltach	Skok potencjału ϕ w mV	Potencjał E w woltach	Skok potencjału ϕ w mV
0,014	- 116,0	0,188	- 122,0
- 0,020	- 112,0	0,138	- 108,0
- 0,050	- 98,1	0,104	- 64,8
- 0,068	- 86,4	0,097	- 54,0
- 0,078	- 64,8	0,076	- 21,6
- 0,082	- 43,2	0,066	- 3,24
- 0,088	- 21,6	0,056	21,6
- 0,092	- 10,8	0,035	64,8
- 0,096	- 3,2	0,018	96,0
- 0,104	10,8	- 0,006	129,6
- 0,122	43,2	- 0,080	144,0
- 0,140	64,8		
- 0,171	88,0		
- 0,208	108,0		
- 0,260	114,0		

oraz wykresy funkcji $\varepsilon^0 = f(E)$ rys.rys.23 i 24 dla pomiarów potencjału ładunku zerowego miedzi w 0,001m roztworze LiCl w DMF i w jego mieszaninie z wodą o zawartości 70% wagowych niewodnego rozpuszczalnika.

Potencjały elektrody miedzianej zawarte w tabelce i wykresach wyrażone są w skali wodorowej w danym rozpuszczalniku.



Rys.23 Zależność skoku potencjału Δ towarzyszącego zanurzeniu elektrody od jej potencjału. Pomiar dla elektrody miedzianej w 0,001 m roztworze LiCl w DMF.



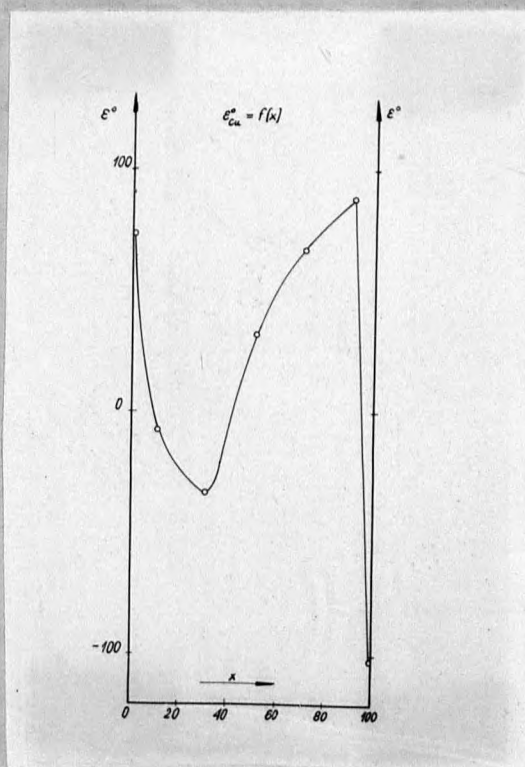
Rys.24 Zależność skoku potencjału Δ towarzyszącego zanurzeniu elektrody od jej potencjału.
Pomiar dla elektrody miedzianej w 0,001 m roztworze LiCl w 70% DMF.

Wyznaczone wartości potencjałów ładunku zerowego miedzi i bismutu w całej serii mieszanin DMF z wodą ilustruje zamieszczona poniżej tabela (tabl.XVI)

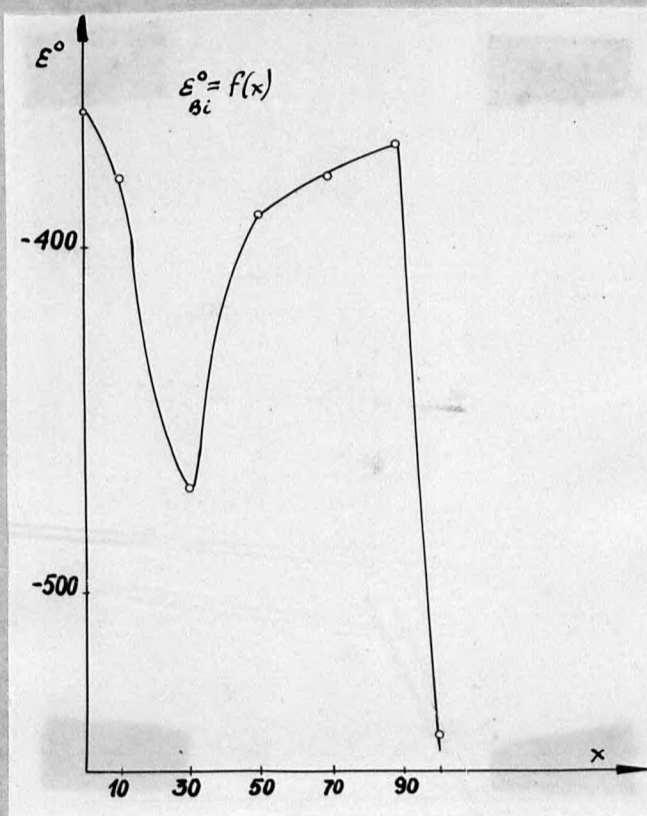
TABLICA XVI

Metal	Zawartość DMF w mieszaninie w % wagowych						
	0	10	30	50	70	90	100
Miedź	0,074	-0,008	-0,034	0,032	0,067	0,088	-0,098
Bismut	-0,360	-0,380	-0,472	-0,391	-0,379	-0,368	-0,543

Dla ilustracji zmian, jakim ulegał potencjał ładunku zerowego badanych metali przy zmianie składu mieszaniny, załączono graficzne obrazy zależności $\varepsilon^0 = f(x)$ (rys.rys.25 i 26)



Rys.25 Zależność potencjału ładunku zerowego miedzi od składu mieszaniny DMF - woda



Rys. 26 Zależność potencjału ładunku zerowego bismutu od składu mieszaniny DMF - woda

Jak widać z rys. rys. 25 i 26 obraz graficzny wymienionej funkcji stanowi dla obu metali krzywa posiadająca minimum dla mieszaniny o zawartości 30% wag. DMF oraz maksimum dla mieszaniny DMF z wodą o zawartość 90% niewodnego rozpuszczalnika. Obydwie krzywe mają niemal identyczny przebieg.

W przypadku cytowanych w części opisowej badań nad analogiczną zależnością w mieszaninie dioksanu - woda /94/ obserwować było można również prawie równoległy przebieg zależności $\varepsilon_{H_0}^{\circ} = f(x)$ dla poszczególnych metali.

Płyńie stąd wniosek, że taki przebieg uwarunkowany jest rolą samego rozpuszczalnika.

Analiza obliczonych wartości Λ dla obu metali w każdej z mieszanin DMF - woda potwierdza ten pogląd (tabl. XVII).

T A B L I C A X V I I

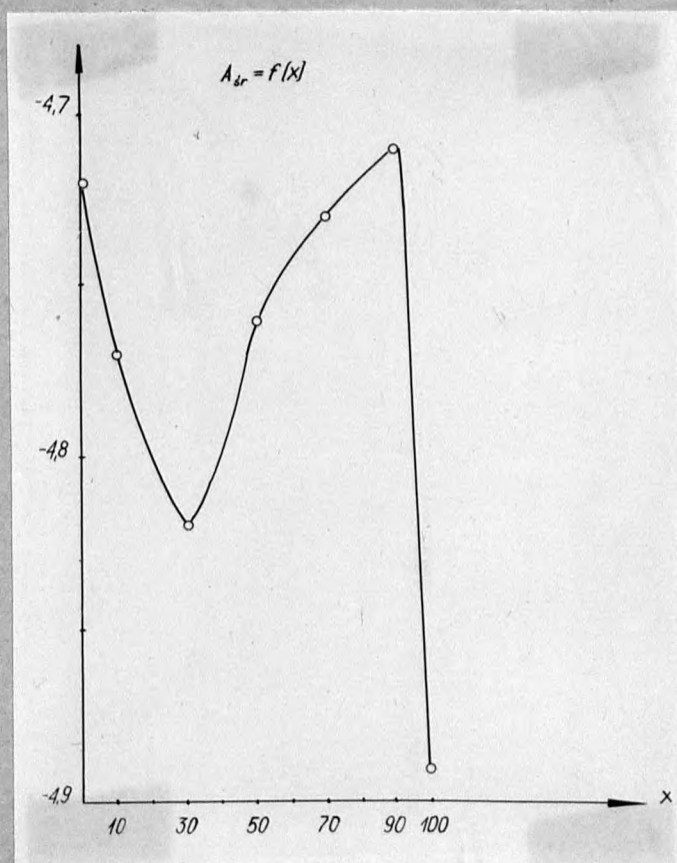
Wartości A obliczone dla miedzi i bizmutu w IMF i w jego mieszaninach z wodą

Praca wyjścia elektronu	Metal	Zawartość IMF w mieszaninie w % wagowych						
		0	10	30	50	70	90	100
4,79	Miedź	-4,72	-4,80	-4,82	-4,76	-4,72	-4,70	-4,69
4,36	Bismut	-4,72	-4,74	-4,83	-4,75	-4,74	-4,73	-4,90
Średnie wartości A			-4,77	-4,82	-4,76	-4,73	-4,71	-4,69
			$\pm 0,03$	$\pm 0,005$	$\pm 0,005$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,005$

Z podanych w tabl. XVII wartości stałych A widno wyraźnie, że wielkości te nie zależą od rodzaju metalu i są charakterystyczne dla rozpuszczalnika.

Potwierdza się więc sugestia podana w części teoretycznej, że równanie (15) wyrażające stałość różnicy potencjału ładunku zerowego metalu i pracy wyjścia elektronu oraz stała teoria omawianych zjawisk opracowana dla czystych rozpuszczalników może być zastosowana również dla rozpuszczalników mieszanin.

Przebieg zależności $A_{sr} = f(x)$ dla badanych mieszanin DMF - woda przedstawia rys. 27:



Rys. 27 Zależność średniej wartości A od składu mieszaniny DMF - woda

Z załączonego wykresu wynika, że podobnie jak funkcja $\varepsilon^o = f(x)$ również i ta zależność wykazuje minimum dla mieszaniny o zawartości 30% DMF oraz maksimum dla mieszaniny o zawartości 90% bezwodnego rozpuszczalnika.

Z rys. 8 na stronie 30 widać, że analogiczna zależność dla mieszanin dioksan-woda wykazywała jedynie głębokie minimum dla mieszaniny o zawartości około 30% wagowych dioksanu.

C Z E Ś C C

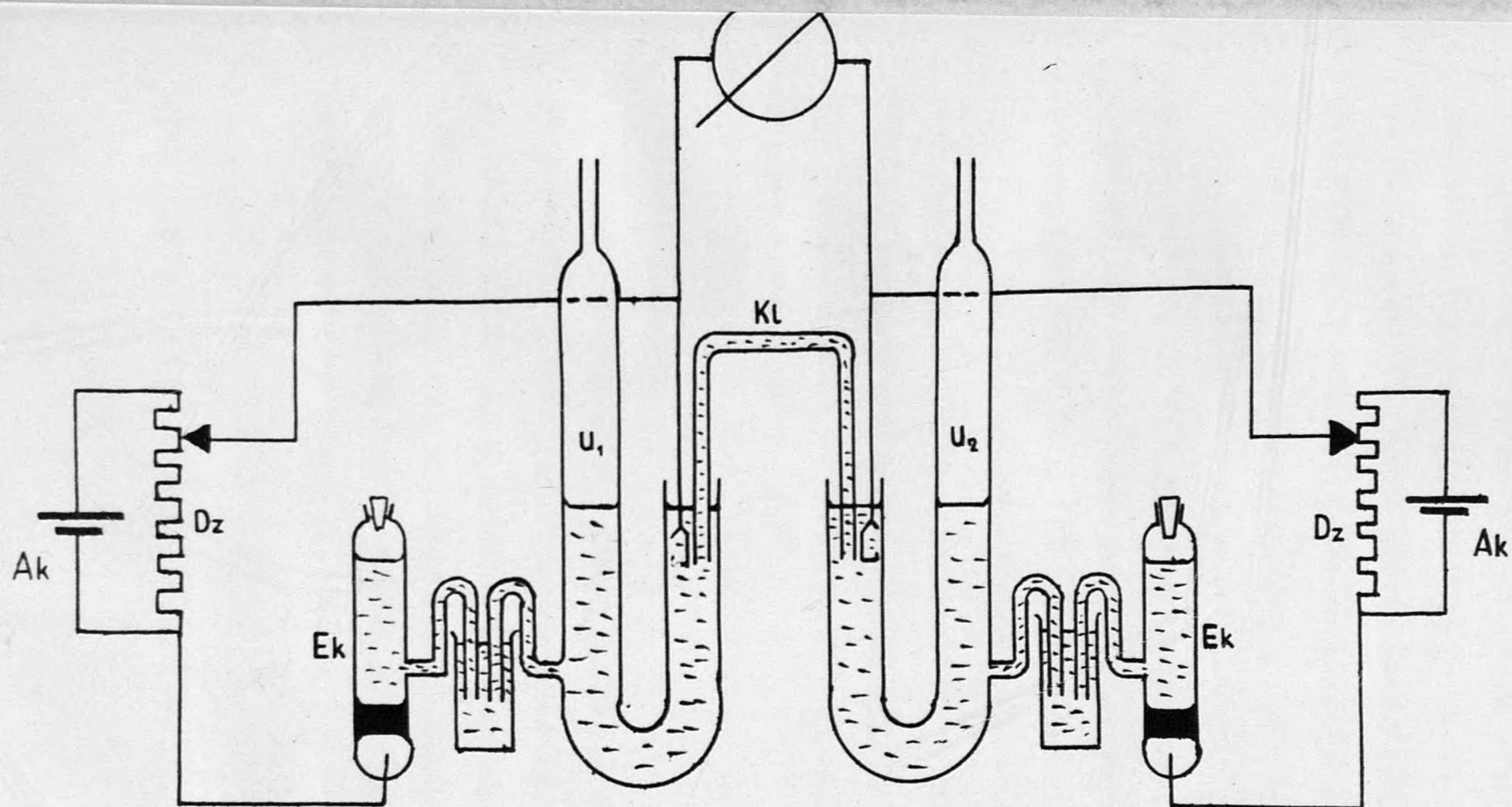
BADANIE SIŁY ELEKTROMOTORYCZNEJ OGNIW ZBUDOWANYCH Z DWU IDENTYCZNYCH ELEKTROD SPOLARYZOWANYCH DO POTENCJAŁU ŁADUNKU ZEROWEGO I ZANURZONYCH W ROZTWORACH ELEKTROLITÓW W NIEMIERSZAJĄCYCH SIĘ ROZPUSTCZALNIKACH

a. Opis układu pomiarowego

W rozdziale 2 strona 38 wspomniano już, że główną częścią układu pomiarowego stosowanego, do wyznaczania potencjałów ładunku zerowego metali jest komora pomiarowa A (rys. 10) z dwoma bliźniaczymi naczynkami elektrodowymi U_1 i U_2 . Każda z tych dwa naczynia może służyć do zanurzania elektrody przy wyznaczaniu ε^0 , dlatego przy opisie metody zatrzymano się nad rolą jednego z nich.

Niniejsza seria pomiarów dotyczy badań SEM ogniw zbudowanych z dwu identycznych elektrod spolaryzowanych do potencjału ładunku zerowego i zanurzonych w roztworach elektrolitów w niemierzających się rozpuszczalnikach.

W każdym z naczynek stanowiących półogniwo wspomnianego ogniwa polaryzowano elektrody do potencjału ładunku zerowego w sposób identyczny, jak to podano w rozdziale dotyczącym opisu metody tan. drogą badania zależności $\phi = f(E)$. Pełny schemat elektryczny obu obwodów polaryzujących stosowanych w niniejszej serii pomiarów przedstawiono na rysunku 28



Rys.28 Schemat układu stosowanego do pomiaru SEM ogniw z granicą faz

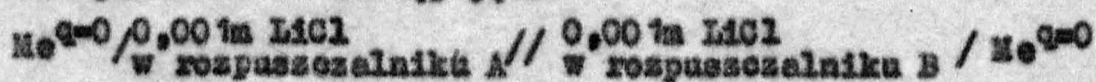
b. Wykonanie pomiaru

Jedno z naczynek wypełniono 0,001m roztworem wodnym chlorku litu, drugie zaś roztworem niewodnym o tym samym stężeniu LiCl. W obu roztworach stosowano identyczne elektrody metaliczne. Po spolaryzowaniu każdej z nich niezależnym źródłem napięcia polaryzującego do potencjału ładunku zerowego, łączono obydwa naczynka kapilarnym kluczem elektroletycznym. Wypełnienie klucza stanowił ten sam niewodny roztwór chlorku litu, którym napełniano jedno z naczynek. W momencie zamknięcia obwodu elektrycznego przez zetknięcie obu roztworów w wymienionym kluczu kapilarnym, mierzone SEM otrzymanego ogniwa przy użyciu miliwoltomierza lampowego typu LBS - 3A o dokładności wskazań $\pm 0,001V$.

Granicą zetknięcia półogniw stanowiła warstwa graniczna obu niemieszcujących się elektrolitów o powierzchni równej przekroju kapilary. Celem uniknięcia innych kontaktów elektrycznych obu półogniw żadnej z elektrod nie uziemiano. Pomiary dokonywano w temperaturze $25^{\circ} \pm 0,05^{\circ}C$.

c. Wyniki pomiarów

Przeprowadzono serie pomiarów dla elektrod miedzianych, bizmutowych i cynowych. W charakterze niemieszcujących się rozpuszczalników stosowano z jednej strony wodne roztwory chlorku litu, z drugiej natomiast roztwory LiCl w alkoholu n-butylowym, n-amylowym i w chinolinie. Wyniki pomiarów SEM ogniw, które schematycznie można przedstawić następująco:



przedstawia poniższa tabela (tabl. XVIII):

TABLICA XVIII

$\text{Me}^{q=0}$	0,001m LiCl w roztworze czajnika A	0,001m LiCl w roztworze czajnika B	$\text{Me}^{q=0}$	Mierzona SEM w woltach
$\text{Cu}^{q=0}$	woda	alkohol n-butylový	$\text{Cu}^{q=0}$	0,015
$\text{Bi}^{q=0}$			$\text{Bi}^{q=0}$	- 0,008
$\text{Sn}^{q=0}$			$\text{Sn}^{q=0}$	0,016
$\text{Cu}^{q=0}$	woda	alkohol n-amylowy	$\text{Cu}^{q=0}$	0,014
$\text{Bi}^{q=0}$			$\text{Bi}^{q=0}$	0,000
$\text{Sn}^{q=0}$			$\text{Sn}^{q=0}$	- 0,012
$\text{Cu}^{q=0}$	woda	chinolina	$\text{Cu}^{q=0}$	0,018
$\text{Bi}^{q=0}$			$\text{Bi}^{q=0}$	- 0,020
$\text{Sn}^{q=0}$			$\text{Sn}^{q=0}$	0,000

Jak widać z załączonego zestawienia, mierzone SEM są niewielkie. Błąd przy wyznaczaniu potencjałów ładunku zerowego metali przy użyciu wymienionej metody oceniano na $\pm 0,006V$.

Dla omawianego więc typu pomiarów możliwy jest błąd dwukrotnie większy w wypadku kumulowania się błędów przy polaryzowaniu obu elektrod do potencjałów ładunku zerowego. Należy więc dla tej serii pomiarów przyjąć błąd $\pm 0,012V$.

Analiza wyników zamieszczonych w powyższej tabeli wskazuje na to, że mierzone wartości SEM znajdują się prawie w granicach błędu i oscylują wokół wartości 0.

Wyniki tych pomiarów potwierdzają więc założenie przyjęte w części teoretycznej (rozdz.1 str.18) odnośnie wartości potencjału Volty metalu w punkcie ładunku zerowego. Konsekwencją założenia $\psi_{ne^0} = 0$ był fakt, że SEM opisanych wyżej ogniw powinna być równa zero.

ANALIZA WYNIKÓW I WNIOSKI

Stała A z równania (15) stanowi jak podano w części opisowej sumę dwóch wielkości:

$$A = -K + \phi_5$$

lub

$$A = -K + X'_{Me} - X_{Me} + \phi_{ad}$$

Przypisanie tych wszystkich wielkości rozpuszczalnikowi i niezależność ich sumy od charakteru metalu /74/ znalazło swoje doświadczalne uzasadnienie w przypadku badań nad wodą i niektórymi I i II rzędownymi alkoholami alifatycznymi /70,71/.

W niniejszej pracy badano omawianą zależność w innych alkoholach I rzędownych oraz w rozpuszczalnikach mających inny charakter: w dwumetyloformamidzie i chinolinie. Stałość A i niezależność jej od charakteru metalu została tym samym ostatecznie uzasadniona. Można stwierdzić, że słuszne jest to dla wszystkich rozpuszczalników.

Mimo, że wyznaczono wartość A dla kilku rozpuszczalników nie można oczywiście nie powiedzieć o wielkościach K i ϕ_5 oddzielnie, a jedynie o ich sumie. Wielkość K związana jest z definicji z energią solwatacji jonów. Znajomość bezwzględnych wartości energii solwatacji jonów, potencjału powierzchniowego roztworu (22) pozwoliłoby obliczyć również ϕ_5 . Nie znane są jednak dotychczas metody prowadzące do wyznaczania wspomnianych wielkości. Można jednak w sposób orientacyjny wyciągnąć wnioski o wspomnianych wielkościach na podstawie zmian wartości A. Autorzy pracy /70/ sugerują, że wzrost wartości A w rzędownych alkoholi alifatycznych przy przejściu od metanolu - A = 4,85 do butanolu - A = -5,01

związany jest z wielkością cząsteczki alkoholu. Zaznacza się tu prawdopodobnie wzrost zdolności do adsorpcji cząsteczek alkoholu na powierzchni metalu, co uzewnętrznia się w wielkości

$$\phi_s = X'_{me} - X_{me} + \phi_{ad}$$

$X'_{me} - X_{me}$ to zmiana potencjału powierzchniowego metalu

wywołana obecnością zaadsorbowanych na jego powierzchni dipoli, a ϕ_{ad} - spadek potencjału w warstwie tych dipoli. Wartości K u tych alkoholi nie powinny się zbyt wiele różnić, gdyż potencjały np. elektrod chlorosrebrnych w tych rozpuszczalnikach /118, 126/ nie wykazują zbyt dużych różnic, a w przypadku alkoholi butylowych i amylowych są niemal identyczne. Różnice więc wartości A w tych rozpuszczalnikach nie należy przypisywać zmianom K , lecz raczej różnicy zdolności adsorpcyjnych dipoli rozpuszczalników na powierzchni metalu. Dla porównania wartości A uzyskanych w niniejszej pracy dla alkoholu n-butylowego i n-amylowego z wartościami dla innych alkoholi zawartymi w pracy /70, 71/ zestawiono je w poniższej tabeli:

rozpuszczalnik	Metanol	Etanol	Propanol 2	Butanol 2	alkohol n-butyl.	alkohol n-amylowy
A	-4,85	-4,92	-4,99	-5,01	-5,025	-5,0

Z tabeli wynika, że wartości A dla I i II-rzędowych alkoholi butylowych i amylowych różnią się b. nieznacznie.

Wartość A wzrasta jedynie od metanolu do butanolu, poczyn zachowuje prawie wartość niezmienioną. Należy sądzić, że

zdolności do adsorbowania się wymienionych alkoholi na powierzchni różnych metali jest bardzo zbliżona. Jest to zresztą uzasadnione b. zbliżonymi momentami dipolowymi tych alkoholi /127, 128/. Polarność cząsteczek musi wywierać wpływ na ich zdolności adsorpcyjne.

W tym zestawieniu musi wywołać duże zainteresowanie wysoka wartość A dla chinoliny wynosząca $-5,55$. Dla oznaczonych alkoholi była ona zawarta w granicach $-4,85$ do $-5,02$.

Potencjał elektrody kalomelowej w tym rozpuszczalniku znacznie różni się (str. 70) od wartości analogicznej elektrody w omawianych alkoholach.

Wskazuje to na znaczne wartości swobodnych energii solwatacji jonów w wymienionym rozpuszczalniku.

Różnice te nie mogą jednak objaśnić tak wielkiej różnicy w stałej A . Jak wynika ze spektrofotometrycznych badań Conway'a i Barraclada chinolina ulega b. silnej adsorpcji na nie-
dź, z wodnych roztworów elektrolitów. Wskazywałoby to na duży udział wielkości ϕ_s w całkowitej wartości A w chinolinie.

W opisanym rozważaniach nad różnicami wielkości A w badanych rozpuszczalnikach uwzględniano jedynie dwa czynniki, a mianowicie swobodną energię solwatacji jonów oraz zdolności adsorpcyjne rozpuszczalnika.

Wyniki badań zawarte w III-ciej części niniejszej pracy rzucają jednak pewne światło na tę wielkość. Badanie ogniw zawierających granicę faz dwóch rozpuszczalników potwierdziły słuszność założeń, na których oparte teoretyczne rozważania prowadzące do fizycznej interpretacji stałej A . Podstawowym założeniem było $\psi_{Me^0} = 0$. Bliskie zeru wartości SEM stanowią potwierdzenie słuszności tego założenia.

Wyniki tych badań wskazują jednak na istnienie potencjału międzyfazowego na granicy obu rozpuszczalników. Skoro każda z elektrod metalicznych posiada określony potencjał w roztworze (jest nim w tym wypadku potencjał ładunku zerowego), a siła elektromotoryczna ogniwa jako całości równa jest zeru, to musi istnieć na granicy rozpuszczalników różny od zera potencjał międzyfazowy.

Skoro więc SEM ogniwa zbudowane z dwóch elektrod z tego samego metalu spłaralizowanych do potencjału ładunku zerowego w dwóch niemieszających się rozpuszczalnikach równa jest zeru, to płynie stąd wniosek, że różnica wartości potencjałów ładunku zerowego tych metali wyrażonych względem elektrody wodorowej w tych rozpuszczalnikach stanowi sumę względnego przesunięcia skali potencjałów w tych rozpuszczalnikach i potencjału międzyfazowego między tymi rozpuszczalnikami.

Płynie stąd jeszcze drugi ważny wniosek, że niemożliwe jest rozdzielanie wymienionej sumy na jej składowe. Nie można więc oddzielnie wyznaczyć potencjału międzyfazowego ani wspomnianego przesunięcia skali potencjałów. Były wprowadzić osynione próby ustalenia przesunięć skali potencjałów dla różnych rozpuszczalników w pracach Pleskova /130-135/, Kahlweita i Strehlowa /120/, Izmajłowa /136, 137/. Usiłowane również wyznaczyć potencjały międzyfazowe na granicy chinolina - woda (Strehlow i współpracownicy /120, 121/), acetonitryl - woda (Kolthoff, Thomas /138/), lecz wyniki te należy traktować jako przybliżone.

Stałość A w określonym rozpuszczalniku zbadano również dla rozpuszczalnika mieszanego. Badania tego typu, jak wspomniano, były prowadzone w mieszaninie polarnego rozpuszczalnika jakim była woda z prawie niepolarnym dioksanem /94/. W niniejszej pracy wybrano mieszaninę dwóch polarnych rozpuszczalników tj, wody

z dwumetyloformanidem. Jak widać na wykresach 25, 26 i 27 krzywe $\xi^0 = f(x)$ oraz $A = f(x)$ posiadają jedno maksimum dla mieszaniny o zawartości 90% wagowych DMF oraz minimum dla zawartości 30% wagowych rozpuszczalnika niewodnego.

Rzędne wymienionych wykresów mają wprowadzić różne układy odniesienia, a mianowicie potencjał normalnej elektrody wodowej w danym mieszanym rozpuszczalniku, trudno więc porównywać takie wielkości.

Porównywanie jednak wartości A jakichkolwiek dwóch rozpuszczalników kryje w sobie również element rozpatrywania dwóch wielkości wyrażonych względem innego układu odniesienia. Porównanie tych wielkości i wyciąganie wniosków może mieć, jak już kilkakrotnie podkreślano, charakter przybliżony.

Obserwując przebieg krzywych $\xi^0 = f(x)_{DMF}$ i $A = f(x)_{DMF}$ widać szybki spadek wartości rzędnych przy dodatku niewielkich ilości DMF oraz gwałtowny wzrost tej wielkości przy małych dodatkach wody do DMF.

Taki przebieg początku i końca krzywej może nam nieco objaśnić porównanie tych wykresów z wykresem zależności potencjału normalnego elektrody chlorosrebrnej od składu mieszanego rozpuszczalnika (np. str. 81). Z wykresu wynika, że dodatek DMF do wody w ilości mniejszej niż 70% mało zmienia potencjał elektrody chlorosrebrnej. Obliczone z różnic wartości potencjałów elektrod chlorosrebrnych w wodzie i mieszaninach DMF - woda swobodnej energii przenoszenia HCl z wody do mieszanego rozpuszczalnika $\Delta G^0_{przen} = - nFE$ wynoszą

zawartość DMF (%)	10	30	50	70	90	100
(kcal)	-0,101	-0,793	-1,157	-1,732	-3,723	-6,398

Widać gwałtowny wzrost ujemnej wartości ΔG^0 przen poczynawszy od mieszaniny zawierającej 70% DMF. Z analizy podanych wartości można przypuszczalnie wyciągnąć wniosek, że w mieszaninach o zawartości mniejszej niż 70% DMF w solwatacji jonów bierze głównie udział woda. W mieszaninach DMF z wodą zawierających więcej rozpuszczalnika niewodnego ten ostatni bierze coraz większy udział w procesie solwatacji. Częsteckie wody zostają zastępowane przez częsteckie DMF, w warunkach solwatacyjnych jonów. Należy więc sądzić, że w mieszaninach zawierających mało wody zmienia się głównie składowa K wielkości A. W mieszaninach o małej zawartości DMF ten ostatni ulega, jako związek polarny, silnej adsorpcji na powierzchni elektrody. Wybiórcza adsorpcja dipoli wody i DMF wywołuje duże zmiany składowej ϕ_s wielkości A.

Wielkość potencjału międzyfazowego na granicy woda - rozpuszczalnik mieszany nie powinna być zbyt duża. Maksimum i minimum krzywej $A = f(x)$ jest przypuszczalnie wynikiem oddziaływania konkurencyjnych sił tj. adsorpcyjnych i solwatacyjnych. Przegląd danych literaturowych zawartych w rozdziale III pozwala sądzić, że taki naogół przebieg mają wymienione zależności w przypadku mieszanin dwóch polarnych rozpuszczalników. Analogiczna krzywa dla mieszaniny dieksan - woda /94/ miała wyłącznie minimum.

Wyniki badań zawarte w niniejszej pracy, obok dostarczenia szeregu nieznanych wartości potencjałów ładunku zerowego, potencjałów normalnych itp stanowią próbę szerszej ilościowej i jakościowej interpretacji stałej A, oraz zależność jej od rodzaju rozpuszczalnika niewodnego lub mieszanego.

Wydaje się celowym rozszerzenie zakresu badań na inne jeszcze typy rozpuszczalników, jak również na inne mieszaniny

rozpuszczalników bardziej zróżnicowane pod względem polarności.

Duże zmiany wartości A dla mieszanin zawierających niewielkie ilości drugiego komponenta mieszaniny sugerują rozciągnięcie badań na takie właśnie obiekty.

Bdania nad adsorpcją cząsteczek obcego rozpuszczalnika na powierzchni metalu, ustalenie orientacji jego dipoli pozwoliłoby na szerszą interpretację zmian wartości A w granicznych stężeniach drugiego rozpuszczalnika.

STRESZCZENIE

1. Wyznaczono nieznane wartości potencjału ładunku zerowego miedzi, bizmutu i cyny w alkoholach n-butylovym i n-amylowym, dwumetyloformamidzie oraz w chinolinie. Obliczono dla tych rozpuszczalników wartości stałych A.
2. Wykazano, że elektroda kalomelowa nie pracuje odwracalnie w dwumetyloformamidzie
3. Wykazano, że elektrodą pracującą odwracalnie w dwumetyloformamidzie jest elektroda chlorosrebrna i wodorowa
4. Drogą ekstrapolacji danych doświadczalnych wyznaczone potencjały normalne elektrody chlorosrebrnej w czystym dwumetyloformamidzie i w jego mieszaninach z wodą o zawartości 10, 30, 50, 70 i 90% wagowych dwumetyloformamidu.
5. Wykreślono krzywą zależności E^0 elektrody chlorosrebrnej od składu mieszanin
6. Wyznaczono drogą ekstrapolacji danych doświadczalnych średnie współczynniki aktywności $\gamma_{\pm}$ HCl dla 0,1; 0,05; 0,01; 0,005 i 0,001 m roztworów HCl w czystym dwumetyloformamidzie i w jego mieszaninach z wodą o zawartości 10, 30, 50, 70 i 90% wagowych dwumetyloformamidu.
7. Obliczono swobodne energie przenoszenia chlorowodoru z wody do dwumetyloformamidu i jego mieszanin z wodą o zawartości 10, 30, 50, 70 i 90% wagowych dwumetyloformamidu.
8. Wyznaczono potencjały ładunku zerowego miedzi i bizmutu w czystym dwumetyloformamidzie i w jego mieszaninach z wodą o zawartości 10, 30, 50, 70 i 90% wagowych dwumetyloformamidu.

9. Potwierdzone stałość wartości A i niezależność tej wielkości od rodzaju metalu również dla rozpuszczalników mieszanych
10. Stwierdzono, że zależność stałej A mieszanego rozpuszczalnika od składu mieszaniny dwumetyloformamid - woda stanowi krzywą przechodzącą przez minimum dla mieszaniny o zawartości 30% wagowych dwumetyloformamidu oraz przez maksimum dla zawartości 90% dwumetyloformamidu. Niewielki dodatek wody do dwumetyloformamidu jak i dwumetyloformamidu do wody bardzo silnie zmienia potencjał ładunku zerowego metalu w tych rozpuszczalnikach jak również stałą A .
11. Droga pomiaru SEM ogniw złożonych z dwóch elektrod z tego samego metalu spolaryzowanych do potencjału ładunku zerowego i zanurzonych w dwa niemieszających się rozpuszczalnikach, potwierdzone słuszność założeń teoretycznych, że potencjał zewnętrzny metalu w punkcie ładunku zerowego jest równy zero.

LITERATURA CYTOWANA

1. Lippmann G., Ann. Physik. 149, 546 (1873)
2. Frankin A.N., Gorodecka A., Z. physik. Chem. 136, 215, 451 (1928)
3. Frankin A.N., S.F.Ch. 5, 240 (1934)
4. Jakuszeński B., Współczesne zagadnienia elektrochemii teoretycznej PWN W-wa 1962
5. Gouy G., Ann. Chim. et phys. 7, 176 (1917)
6. Frankin A.N., Z. phys. Chem. 103, 43 (1923)
7. Sztifman L.M., D.A.N. SSSR 63, 709 (1945)
8. Frankin A.N., Damaskin B.B., Nikołajewa - Fedorowicz N.W., D.A.N. SSSR 115, 751 (1957)
9. Damaskin B.B., Nikołajewa-Fedorowicz N.W., Frankin A.N., D.A.N. SSSR 121, 129 (1958)
10. Mine S., Brzostowska M., Roczniki Chemii 34, 1109 (1960)
11. Frankin A.N., Gorodecka A., Z. phys. Chem., 136, 215, 451 (1928)
12. Gouy G., Ann. phys. 6, 5 (1916)
13. Erdey-Gruz T., Bayer G., Z. Elektrochem. 45, 707 (1939)
14. Karpaczew S.W., Stromberg A.G., S.F.Ch. 7, 754 (1936); 10, 739 (1937); 13, 47 (1944)
15. Karpaczew S.W., Stromberg A.G., Z. phys. Chem. A 176, 182 (1936)
16. Karpaczew S.W., Stromberg A.G., Acta physicochim. URSS 12, 523 (1941); 16, 331 (1942)
17. Karpaczew S.W., Koczergin W.P., Jordan E.P., S.F.Ch. 22, 521 (1948)
18. Karpaczew S.W., Rodygina E., S.F.Ch. 23, 953 (1949)
19. Kucera G., Ann. phys. 11, 529, 698 (1903)
20. Bonnemay M., Bronszi G., Jouville P., Levart E., C.r. Acad. Sci. 260, Nr 20, 5262-65 (1965)
21. Worsina M., Frankin A.N., D.A.N. SSSR 24, 918 (1939)

22. Sokolow A.P.,*#.F.F.Ch.O.*,19,191 (1987)
23. Wien.M.,*Ann phys.Lpz* 58,37 (1986)
24. Worsina M.,Frumkin A.N.,*Acta physicochim.URSS* 18,242 (1943)
25. Borysowa T.J.,Proskurin M.A.,*#.F.Ch.*21,463 (1947)
26. Borysowa T.J.,Brazler B.W.,Frumkin A.N.,*#.F.Ch.*22,925 (1948)
27. Proskurin M.A.,Frumkin A.N.,*Acta physicochim URSS* 4,825(1936)
28. Melik-Gajkazjan W.I.,*#.F.Ch.*14886 (1940)
29. Damaskin B.B.,*#.F.Ch.*32,2199 (1958)
30. Grahame D.C.,*J.Am.Chem.Soc.*68,301 (1946)
31. Grahame D.C.,Sodeberg B.A.,*J.Chem.phys.*22,449 (1954)
32. Grahame D.C.,*J.Am.Soc.*,76,4819 (1954)
33. Grahame D.C.,*Z.Elektrochem.*59,740 (1955)
34. Grahame D.C.,*J.Am.Soc.*,80,4201 (1958)
35. Damaskin B.B.,*D.A.N.SSSR* 144,1073 (1962)
36. Szware E.,Damaskin B.B.,Frumkin A.N.,*#.F.Ch.*36,Nr11,2419 (1962)
37. Damaskin B.B.,Wawrzeczka S.,Grigoriew N.B.,*#.F.Ch.*
36Nr11.2530 (1962)
38. Damaskin B.B.,*#.F.Ch.*37,Nr11,2483,(1963)
39. Damaskin B.B.,Teloradze G.A.,*D.A.N.SSSR* 152,Nr5,1151 (1963)
40. Klukinin A.D.,Damaskin B.B.,*Izvestia Akad.Nauk SSSR*
Nr 6,1022(1963)
41. Frumkin A.N.,Damaskin B.B.,*Modern Aspects of Electrochemistry*
Nr3,149 (1964)
42. Lerkeh R.,Damaskin B.B.,*#.F.Ch.*38 Nr 5,1154 (1964)
43. Damaskin B.B.,Miszutuszskina I.P.,Gerowicz W.N.,
Kaganowicz R.I.,*#.F.Ch.*38,Nr 7,1797 (1964)
44. Frumkin A.N.,Iwanowa R.W.,Damaskin B.B.,
D.A.N.SSSR 157 Nr 5,1202 (1964)
45. Frumkin A.N.,Damaskin B.B.,Gerowicz W.M.,Kaganowicz R.I.,
D.A.N.SSSR 158 Nr 3 706 (1964)

46. Damaskin B.B., *Electrochim. Acta* 9, Nr 3, 231 (1964)
47. Damaskin B.B., *S.F.Ch.* 39, Nr 7, 1636 (1965)
48. Lerkch R., Damaskin B.B., *S.F.Ch.* 39 Nr 1, 211 (1965)
49. Damaskin B.B., Lerkch R., *S.F.Ch.* 39 Nr 2, 495 (1965)
50. Damaskin B.B., *Usp. Chimi* 34, Nr 10, 1764 (1965)
51. Damaskin B.B., *Elektrochimija* 1, Nr 1, 63 (1965)
52. Frumkin A.N., Damaskin B.B., Surwiła A.A., *Elektrochimija*
1, Nr 6, 738 (1965)
53. Damaskin B.B., Iwanowa R.W., Surwiła A.A., *Elektrochimija*
1, Nr 7, 767 (1965)
54. Kuzniecowa W.A., Damaskin B.B., 1, Nr 9, 1153 (1965)
55. Frumkin A.N., *Annalites Sci. industr., Paris* Nr 373 (1937)
56. Frumkin A.N., Gorodecka A. i inni *S.F.Ch.* 3, 351 (1932)
57. Gorodecka A., Kabanow B., *S.F.Ch.* 4, 517 (1933)
58. Rebinder P.A., Wenstrem E.K., *S.F.Ch.* 19, 1 (1945)
59. Hickling A., *Trans. Faraday Soc.*, 33, 1540 (1937)
60. Beckris J., O'M., Potter E.C., *J. Electrochem. Soc.*, 99, 169 (1952)
61. Bowden F.P., Rideal E.K., *Proc. Roy. Soc. A* 129, 59, 80 (1928)
62. Erbacher O., *Z. phys. Chem.*, A 192, 243 (1938); *Z. Elektrochemie*
44, 594 (1958)
63. Kolorytkin J.M., Bunc N.J., *S.F.Ch.* 21, 581 (1947)
64. Frumkin A.N., *Z. physik. Chem.* 109, 34 (1924)
65. Grahame D.C., *J. Am. Chem. Soc.* 63, 1207 (1941)
66. Woropajewa T.N., Dierjagin B.W., Kabanow B.N., D.A.N. SSSR, O.Ch.N.
2, 257 (1963)
67. Riney J.S., Schmid G.W., Hackermann N., *Rev. Scient. Instrument.*
32, 588 (1961)
68. Jakuszeowski B., Cyrkiewicz M., *Komunikat prywatny*
69. Jakuszeowski B., Kozłowski Z., *Roczniki Chemii* 36, 1873 (1962)

70. Jakuszewski B., Kosłowski Z., Soc.Sci.Lodz., Acta Chimica 10,
5 (1965)
71. Jakuszewski B., Kosłowski Z., Roczniki Chemii 38, 93 (1964)
72. Franklin A.N., Svenska Kemisk Tidskrift 77, 6 (1965)
73. Karpaczew S.W., Stromberg A.G., S.F.Ch. 17, 1 (1943)
74. Jakuszewski B., Bull.Acad.Pol.Sci.ser.Sci.Chim. 9, Nr 1, 11 (1960)
75. Ramsey B.J., J.Electrochem.Soc. 104, 265 (1957)
76. Franklin A.N., Jofa Z.A., Gerowicz M.A., S.F.Ch. 30, 1455 (1956)
77. Wasilenin R.M., S.F.Ch. 27, 878 (1953)
78. Antropow D.I., Usp.Chimii 25, 1043 (1956)
79. Saechtler W., Z.Elektrochem. 59, 119 (1955)
80. Nowakowski W.M., Ukase E.A., Lewin A.J., S.F.Ch. 29, 1847 (1955)
81. Murtazajew A.M., Abramow M., S.F.Ch. 13, 350 (1939)
82. Murtazajew A.M., Acta physicochim.URSS 12, 225 (1940)
83. Murtazajew A.M., Igamberdiew I., S.F.Ch. 14, 217 (1940)
84. Cranford B.R., Mc Kay H.A., J.Phys.Chem. 39, 545 (1935)
85. Minc S., Jastrzębka J., D.A.N.SSSR 120, 114 (1958)
86. Minc S., Jastrzębka J., Roczniki Chemii 31, 735, 1339 (1957)
87. Hnossa A.A., Semmour H.M., Ghaly N.A., J.Chem.Soc. 1269 (1958)
88. Hajfec W.L., Krasikow B.S., Sysojewa W.W., Gusiewa I.W.,
Westn.Leningr.Gos.Uniw. 128 (1956)
89. Ockrent Ch., J.phys.Chem. 35, 3354 (1931)
90. Parsons R., Devanathan M.A., Trans.Faraday Soc., 49, 673 (1953)
91. Minc S., Brzostowska Z., Roczniki Chemii 36, 1909 (1962)
92. Akira Watanabe, Fukuju Tsuji, Shiso Ueda, Kolloid Z.u.Z.Polymere
191, 147 (1963)
93. Kirkow P.A., S.F.Ch. 34, 2375 (1960)
94. Jakuszewski B., Kosłowski Z., Soc.Sci.Lodz. Acta Chimica
11, 5 (1966)

95. Jakuszkowski B., Kozłowski Z., Soc. Sci. Lodz. Acta Chim.,
2, 25, (1964)
96. Unterwood N., Phys. Rev., 47, 502 (1935)
97. Farnworth H.E., Winch R.P., Phys. Rev. 58, 812 (1940)
98. Nichols A., Phys. Rev., 57, 297 (1940)
99. Kozłowski Z., Praca doktorska nie ogłoszona drukiem, Łódź 1963
100. Clarke J., Robinson R., Smith J.C., J. Chem. Soc. 2, 647 (1927)
101. Weissberger. Proskauer E.S., i inni "Organic Solvents physical
properties and methods of purification",
Int. Publ. New York, London, cyt. z : Brunnel R.P.,
Crenshaw J.L., Tobin E.J., J. Am. Soc., 43, 561 (1921)
102. Timmermans J., M-me Hennaut-Roland, J. Chim. phys., 34, 693 (1937)
103. Polackowa W., Preparatyka organiczna, praca zbiorowa,
PWT W-wa 1954
104. Wawzonek i inni, J. Electrochem. Soc. 102, 235 (1955)
105. Kariakin J.W., Angelow I.I., Gzistyje chemiczeskije reaktiwy
G.N.T.I.Ch.L., Moskwa 1955
106. Ives Dawid J.G., Janz George J., Reference Electrodes-theory
and Practice; Academic Press; New York & London
1961
107. Hills G.I., Ives D.J.G., J. Chem. Soc. 305, 311, 318 (1951)
108. Minozewski S., Łada Z., Miareczkowanie potencjometryczne
PWN W-wa 1957
109. Tomassi W., Siedlecka Z., Roczniki Chemii 29, 578 (1955)
110. Grzybowski A.K., J. phys. Chem. 62, 550 (1958)
111. Uksze E.A., Lewin A.J., D.A.N. SSSR 105, 1190 (1955)
112. v.Ardenne M. "Tabellen der Elektronenphysik, Ionenphysik
u. Ultramikroskopie" VEB Deutsch. Verl. d. Wissen-
schaften 1956

113. Wenzelowski W.I., *S.F.Ch.* 13, 1543 (1939)
114. Hejfec W.B., Krasikow B.S., *D.A.N. SSSR* 109, 586 (1956)
115. Fleischmann M., Severby I., Thirak H.R., *Trans. Faraday Soc.* 53, 91 (1957)
116. Lejkis D.I., *D.A.N. SSSR* 135, 1429 (1960)
117. Conway B.E., *Electrochemical Data* - Elsevier Publishing Company, Amsterdam, Houston, London, New York 1952
118. Izmajlow N.A., Aleksandrow W.W., *S.F.Ch.* 31, 2619 (1957)
119. Glasstone S., "Podstawy elektrochemii" PWN W-wa 1956
120. Kahlweit M., Strehlow H., *Z. Elektrochem.*, 61, 658 (1957)
121. Bonhoeffer K.F., Kahlweit M., Strehlow H., *Z. physik. Chem.* B.F.1, 21 (1954)
122. Giana A., Furlani C., *Electrochim. Acta* 10, 1149 (1955)
123. Given P.H., Peever H.B., Schoen J., *J. Chem. Soc.* 2674 (1938)
124. Rusina A., *Chem. Listy* 59, 198 (1965)
125. Marsden C., Seymour Mann "Solvents Guide Cleaver" - Hume Press Ltd London 1963
126. Mukherjee A.M., *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 4040 (1957)
127. Goss F.R., *J. Chem. Soc.* 838 (1940)
128. Mahanti P.C., *J. Indian. Chem. Soc.* 6, 743 (1929)
129. Conway B.E., Barradas R.G. *J. Electroanal. Chem* 6, Nr 4, 314 (1963)
130. Pleskow B.A., *Usp. Chimii* 16, 254 (1947)
131. Pleskow B.A., *S.F.Ch.* 9, 696 (1933)
132. Pleskow B.A., *S.F.Ch.* 14, 1625 (1940)
133. Pleskow B.A., *S.F.Ch.* 14, 1477 (1940)
134. Pleskow B.A., *S.F.Ch.* 20, 153 (1946)
135. Pleskow B.A., *S.F.Ch.* 22, 351 (1948)
136. Izmajlow N.A., Iwanowa J.P., *S.F.Ch.* 29, 1422, 1614 (1955)
137. Aleksandrow W.W., Izmajlow N.A., *S.F.Ch.* 32, 404 (1958)
138. Kolthoff J.M., Thomas F.G., *J. Phys. Chem.* 69, Nr 9, 3049 (1965)

