

А. И. ПАНКРАТОВ

**ИЗМЕНЕНИЕ СКАЧКА ПОТЕНЦИАЛА НА ГРАНИЦЕ
РАСТВОР/ВОЗДУХ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ВРЕМЕНИ СУЩЕСТВОВАНИЯ
ПОВЕРХНОСТИ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 20 V 1939)

Недавно появилась работа Клейна и Ланге ⁽¹⁾, трактующая вопрос об изменении скачка потенциала на границе раствор/воздух во времени. Согласно экспериментальным данным указанных авторов скачок потенциала в случае не слишком разбавленных растворов солей с течением времени переходит от отрицательных значений к положительным. В случае 5.46 *n* раствора KBr скачок потенциала изменяется за 100 минут более чем на 300 милливольт. По мнению Клейна и Ланге ими открыт эффект «созревания» поверхности, вызванный медленной переориентацией молекул воды или каким-то процессом поверхностной кристаллизации. Явление изменения скачка потенциала на границе раствор/воздух в зависимости от времени уже описывалось в литературе, например в работе А. Фрумкина ⁽²⁾, где однако указывается, что основной причиной этого изменения надо считать постепенное загрязнение исследуемой поверхности поверхностно-активными веществами, попадающими из окружающего воздуха.

Исследуя емкость двойного электрического слоя на границе раствор/металл, М. Проскурнин и А. Фрумкин ⁽³⁾ пришли к заключению, что существенным источником загрязнений границы раздела в случае растворов неорганических солей могут быть содержащиеся в солях следы поверхностно-активных веществ, которые могут быть устранены предварительным прокаливанием соли. На это обстоятельство обращает внимание также Я. Адам ⁽⁴⁾. Следовательно для получения правильных результатов при измерении скачков потенциала на границе раствор/воздух наряду с предохранением исследуемой поверхности от загрязнений, попадающих из воздуха, необходимо обратить особое внимание на приготовление растворов, свободных от поверхностно-активных веществ. Значение этого условия доказано также нашими работами ⁽⁵⁾ по исследованию механических и электрических свойств мономолекулярных слоев на концентрированных растворах солей.

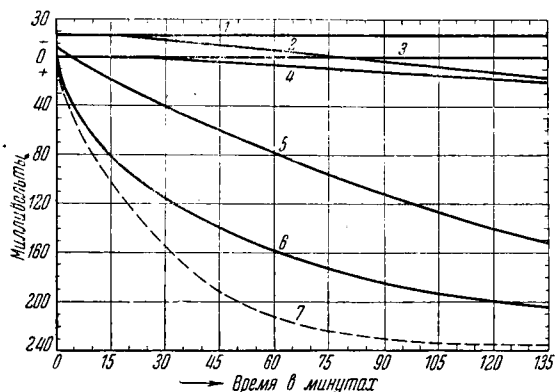
Для окончательного выяснения причин явления, наблюдавшегося Клейном и Ланге, по предложению А. Фрумкина было проведено настоящее исследование; измерение скачка потенциала на границе раствор/воздух производилось по методу радиоактивного зонда.

В качестве исследуемого объекта употреблялся KBr фирмы Е. Шеринг. Было приготовлено три порции 2 *n* раствора KBr: одна непосредственно

из продажной (непрокаленной) соли, а две другие—из прокаленной; последние два раствора подвергались фильтрации через стеклянный фильтр. Прокаливание соли производилось в платиновом тигле до плавления соли. Вода, служившая для приготовления первого и второго растворов, дважды перегонялась, причем при повторной дистилляции отбиралась только средняя фракция. Для приготовления третьего раствора использовалась вода, перегнанная с перманганатом калия.

Проверка постоянства скачка потенциала на границе радиоактивный зонд /воздух производилась всегда с помощью свежееобновленной поверхности 0.01 *n* раствора KCl, приготовленного из прокаленной соли.

Опыт по исследованию изменения скачка потенциала проводился одновременно с первым и со вторым растворами KBr. Начальное значение скачка потенциала для первого и второго растворов отмечалось после многократного обновления их поверхности. Затем поверхности обоих растворов



оставались в спокойном состоянии 135 минут. В течение этого промежутка времени (в начале опыта через 1—2 минуты, а затем через 10—15 минут) измерялись скачки потенциала на границах воздух /1-й раствор и воздух /2-й раствор. В продолжение всего опыта поверхности обоих растворов были до некоторой степени открыты для доступа лабораторного воздуха, поскольку фарадеевский ящик, защищавший всю аппаратуру, не был герметически закрыт. Средние значения нескольких серий измерений представлены в виде кривых на фигуре, где кривая 6 показывает изменение скачка потенциала на границе воздух/раствор непрокаленной соли, а кривая 2—воздух/раствор прокаленной соли*.

Аналогичным способом производился опыт по исследованию скачка потенциала на границе воздух/раствор из прокаленной соли и воды, перегнанной с перманганатом калия; в этом опыте несколько серий измерений было проведено в условиях, когда поверхность исследуемого раствора, так же как и в предыдущем опыте, не была защищена от пыли воздуха, а несколько серий измерений—в условиях, максимально затрудняющих попадание этой пыли на исследуемую поверхность. Средние значения скачка потенциала, полученные в первом случае, совпали со значениями, полученными в предыдущем опыте при исследовании второго раствора, и таким образом соответствуют той же кривой 2 фигуры. Во втором случае, когда исследуемая поверхность раствора предохранялась от пыли, не

* На ординате фигуры в качестве нулевой точки взято значение скачка потенциала на границе воздух / 0.01 *n* KCl со свежееобновленной поверхностью.

происходит никакого изменения скачка потенциала на границе воздух/раствор; результат этих измерений представлен прямой 1 на фигуре. Для проверки возможности изменения скачка потенциала в этих условиях в течение более длительного срока мы провели два опыта, выдерживая поверхность по 4 часа; однако скачок потенциала попрежнему оставался постоянным и совпадал с точностью до 0.3 мв со значением, полученным с этим же раствором через несколько секунд после обновления поверхности. Прямая 3 и кривая 4 фигуры дают результаты измерений скачка потенциала на границе воздух/0.01 *n* раствор KCl соответственно в случае защищенной и незащищенной от пыли поверхности. Кривая 5 фигуры получена при исследовании раствора KBr из непрокаленной соли по истечении 30 часов после 1-го опыта с этим же раствором, результаты которого представлены кривой 6. Более высокое положение кривой 5 объясняется тем, что опыт проводился с несколько отстоявшимся раствором, когда часть поверхностно-активного вещества адсорбировалась на поверхности раствора, находившегося в отдельном резервуаре, и благодаря конструкции прибора уже не могла попасть в сосуд, где получалась исследуемая поверхность раствора. Пунктирная кривая 7 представляет кривую Клейна и Ланге⁽¹⁾, полученную ими при исследовании 1.93 *n* раствора KBr.

Рассматривая данные, полученные при исследовании причин, вызывающих изменение скачка потенциала на границе раствор/воздух во времени, мы приходим к следующему выводу: при условии, когда на поверхности раствора не накапливаются поверхностно-активные загрязнения, не наблюдается никакого изменения скачка потенциала в течение сравнительно большого промежутка времени (прямые 1 и 3 фигуры); при других условиях происходит изменение этого скачка потенциала в положительную сторону, обусловленное постепенным накоплением на поверхности поверхностно-активных загрязнений; последние попадают на поверхность в основном из раствора и отчасти в результате оседания пыли из воздуха, соприкасающегося с исследуемой поверхностью. Действие обоих этих факторов в нашем случае вызвало за 135 минут изменение скачка потенциала 2 *n* раствора KBr в положительную сторону на 210 мв (кривая 6). Влияние одного лишь второго фактора изменило скачок потенциала за тот же промежуток времени лишь на 35 мв (кривая 2); в случае 0.01 *n* раствора KCl это изменение равно 20 мв (кривая 4). Меньшее значение изменения скачка потенциала для 0.01 *n* KCl по сравнению с 2 *n* KBr согласуется с нашими исследованиями свойств монослоев на растворах солей, согласно которым присутствие KBr в растворе облегчает распространение монослоев на поверхности. Поверхностно-активные загрязнения, влияющие на скачок потенциала, попадают в раствор вместе с растворяемой солью и могут быть устранены предварительным прокаливанием последней. Степень очистки дистиллированной воды в нашем случае не влияла на ход скачка потенциала.

Электрохимическая лаборатория
Московского государственного университета.

Поступило
23 V 1939.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ O. Klein u. E. Lange, ZS. Elektrochem., **44**, 562 (1938). ² А. Фрумкин, Сборник работ Физ.-хим. ин-та им. Карпова, **4**, 74 (1925); ZS. physik. Chem., **116**, 485 (1925). ³ М. Проскурнин и А. Фрумкин, Trans. Far. Soc., **31**, 110 (1935). ⁴ Adam, The Physics a. Chemistry of Surfaces, Oxford (1930). ⁵ А. Фрумкин и А. Панкратов, ЖФХ, **12**, 541, 550 (1938); Acta physico-chimica URSS, **10**, 45, 55 (1939).