

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. А. ПРОСКУРНИЦ и М. А. ВОРСИНА

**МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ ЕМКОСТИ ЭЛЕКТРОДОВ В РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкин<sup>ым</sup> 21 VII 1939)

Пользуясь методом изучения емкости металлических электродов, можно решать различные вопросы, касающиеся строения двойного электрического слоя. Интересной проблемой является изучение степени диффузности двойного слоя. Количественная и при том прямая проверка расчетов по Штерну и Гуи в настоящее время возможна лишь на основании данных для емкости электродов. Конечно, ввиду того, что диффузность ионного слоя становится заметной лишь при малых концентрациях электролита, для такой проверки необходимо обратиться к изучению слабых растворов.

При потенциалах электрода, далеких от нулевой точки заряда, электрические силы, подтягивающие ионы к поверхности металла, велики, и степень диффузности двойного слоя мала. Наоборот, в максимуме электрокапиллярной кривой диффузность двойного слоя повышается, и следовательно емкость должна иметь минимальное значение. Таким образом, метод измерения емкости дает нам средство для определения положения нулевых точек заряда независимым от других способов путем. Важно отметить, что для твердых металлов этот способ должен явиться особенно ценным, ввиду отсутствия других надежных способов.

Можно считать, что из методов измерения емкости для наших целей наиболее применим электрический метод, заключающийся в измерении переменной составляющей поляризации при пропускании переменного тока через поверхность электрода в раствор. Такого рода измерения производились до сих пор только при более высоких концентрациях. Один из вариантов такого метода описан в работе Борисовой и Проскурнина<sup>(1)</sup>.

Для жидких металлов применим в принципе способ вычисления значений емкости из электрокапиллярных кривых, но при употреблении разбавленных растворов падает точность измерений вследствие уменьшения подвижности ртутного мениска в капилляре. Практически до сих пор этим путем удалось дойти до 0.01 *N* растворов, причем точность измерений была не вполне достаточной для вычисления емкостей. Фильпоту<sup>(2)</sup>, определявшему непосредственно заряд падающих капель ртути, удалось дойти до разбавлений порядка 0.001 *N* и сравнить полученные данные с теорией Штерна. Однако и эти измерения не обладают необходимой точностью.

При принятом нами электрическом способе при работе с очень разбав-

ленными растворами появляются специфические трудности, связанные главным образом с малой электропроводностью растворов.

Переменная составляющая поляризации  $p_{\sim}$  состоит из двух членов, один из которых зависит от емкости двойного слоя, а другой от омического сопротивления

$$p_{\sim} = \sqrt{\frac{i^2}{\omega^2 C^2} + r^2 i^2}, \quad (1)$$

где  $\omega$ —круговая частота тока,  $C$ —емкость в фарадах,  $r$ —сопротивление раствора между двумя электродами и  $i$ —сила тока. Величина  $ri$ , обуславливающая омическую поправку, сильно увеличивается при разбавлении раствора и может быть несколько уменьшена за счет приближения вспомогательного электрода к измеряемому. Уменьшение частоты переменного тока приводит к увеличению сопротивления емкости по сравнению с омическим сопротивлением раствора.

Исходя из этих соображений мы применяли одноперiodный (1 пер./сек) переменный ток и имели возможность дойти до 0.001  $N$  концентрации в случае растворов солей и до 0.0001  $N$  в случае соляной кислоты. Для изучения еще более разбавленных растворов, наряду с улучшенной очисткой воды, служащей для приготовления растворов, необходимо применить еще более длиннопериодные токи.

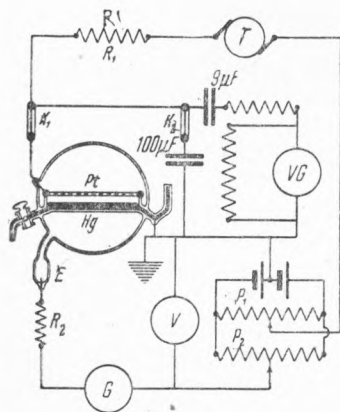
В цитированной выше работе Проскурнин и Борисова применяли известную в электротехнике схему параллельного питания, направляя постоянную и переменную составляющие поляризующего тока из параллельно

соединенных источников и применяя разделительные и блокирующие конденсаторы и дроссели.

Ввиду чрезвычайной громоздкости блокирующих устройств для одноперiodного тока, в данной работе нами применена система последовательного питания, изображенная на фиг. 1. Генератор  $G$  представляет собой небольшой альтернатор, ротор которого делает 1 оборот в секунду. Скорость его вращения стабилизирована с помощью синхронного мотора. Переменный одноперiodный ток направляется через ограничивающее сопротивление  $R_1$  и через ключ  $K_1$  в прибор, в котором помещаются два электрода—вспомогательный из платиновой сетки и измеряемый из ртути, налитой в стеклянную чашечку. Далее, через батарею аккумуляторов и потенциометр  $P_1$  ток направляется обратно к генератору  $G$ .

Потенциометр  $P_1$  позволяет задавать на ртуть постоянную поляризацию. Потенциометр  $P_2$  входит в цепь компенсационной установки для измерения потенциала  $\phi$  ртутного электрода.  $E$ —каломелевый электрод,  $G$ —нулевой прибор,  $R_2$ —сопротивление ( $10^5 \Omega$ ), препятствующее разветвлению переменного тока поляризации. Размыкая ключ  $K_1$  и замыкая  $K_2$ , мы получаем возможность направить переменный ток не через ртутный электрод, а через эталон емкости ( $100 \mu F$ ).

Короткопериодный гальванометр  $VG$ , снабженный большим последовательным сопротивлением, служит милливольтметром переменного тока и с его помощью измеряется величина переменной поляризации. Запирающий конденсатор в  $9 \mu F$  не пропускает постоянной составляющей поляризующего тока через гальванометр  $VG$ .



Фиг. 1

Сравнивая величины поляризации  $p'_\sim$  и  $p''_\sim$  соответственно при включении ключей  $K_1$  и  $K_2$ , получаем

$$\frac{p'_\sim}{p''_\sim} = \frac{\sqrt{\frac{i_1^2}{\omega^2 C^2} + r^2 i_1^2}}{\frac{i_2}{\omega \cdot 100 \mu F}},$$

где  $i_1$  и  $i_2$ —силы тока при замыкании ключей  $K_1$  и  $K_2$ .

При большой величине ограничивающего сопротивления  $R_1$ , можно принять  $i_1 = i_2$  и произвести соответствующие сокращения  $i$  в расчетной формуле. Таким образом, знание величины силы переменного тока для нас делается необязательным.

В некоторых случаях, а именно в области минимума емкости, иногда приходилось учитывать изменение силы тока и путем вычисления вносить соответствующую небольшую поправку при вычислении емкости.

Поступило  
21 VII 1939

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Проскурнин и Борисова, Acta physicochimica, **4**, 819 (1936).  
<sup>2</sup> Philpot, Phil. Mag., **13**, 775 (1932).