

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. А. ВОРСИНА и А. Н. ФРУМКИН, акад.

**ЕМКОСТЬ ДВОЙНОГО СЛОЯ РТУТНОГО ЭЛЕКТРОДА  
В РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ  
И ХЛОРИСТОГО КАЛИЯ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 21 VII 1939)

Методом, описанным в предыдущей работе, были сняты кривые емкости ртутного электрода в разбавленных растворах соляной кислоты и хлористого калия. Ртуть применялась дважды перегнанная, хлористый калий фирмы Кальбаум марки «для анализа». Очистка хлористого калия от органических веществ достигалась прогреванием соли до температуры красного каления. Для приготовления раствора применялась дважды перегнанная вода электропроводностью от  $0.7 \cdot 10^{-6}$  до  $0.9 \cdot 10^{-6}$  обратных омв. Растворы соляной кислоты готовились из свежеполученного хлористого водорода. Электролитическая ячейка для измерения поляризационной емкости на ртути была сделана из ненского стекла объемом около 400 см<sup>3</sup>. Основные части ячейки следующие. Чашка, наполненная ртутью, поверхность ртути в которой была 36.3 см<sup>2</sup>; над поверхностью ртути расположена платинированная платиновая сетка, которая является вспомогательным электродом; электродом сравнения служил каломельный электрод, приготовленный из того же раствора. Потенциал каломельного электрода при концентрации соляной кислоты  $10^{-4}$  N был неустойчив, поэтому приходилось сравнивать его с нормальным каломельным электродом и вносить соответствующие поправки в измеренные кривые емкости. Электролитическая ячейка была соединена с помощью шлифа с водородной установкой. Перед опытом через все части ячейки в течение 3—4 час. пропускался электролитический водород, который предварительно проходил через змеевик, погруженный в жидкий воздух. Все шлифы и краны не смазывались, а только смачивались тем же раствором.

Так как в ячейке присутствует платинированная платиновая сетка в качестве вспомогательного электрода, то при насыщении ее водородом возможна гидrolитическая адсорбция из растворов солей с выделением кислоты, что может сказаться на электропроводности разбавленных растворов хлористого калия. Наши измерения электропроводности раствора  $10^{-3}$  N хлористого калия до опыта и после опыта не показывали заметного различия, однако при концентрации  $10^{-4}$  N такое различие уже можно было обнаружить.

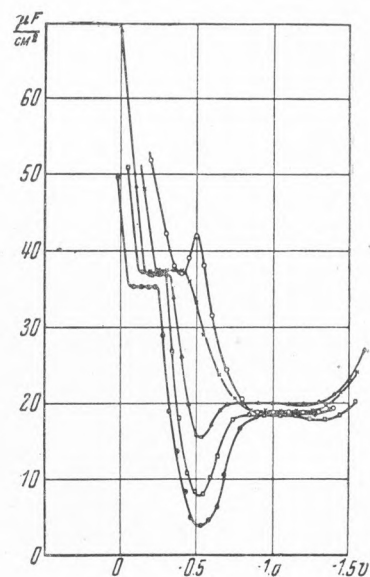
Расстояние между ртутным и вспомогательным электродами можно было регулировать, изменяя уровень ртути. Сопротивление раствора, который заполнял пространство между ртутью и платиновой сеткой,

измерялось во время снятия кривой емкости с применением тока более высокой частоты. Нами были сняты кривые емкости для следующих растворов:  $1\text{ N KCl}$ ;  $10^{-1}\text{ N KCl}$ ;  $10^{-2}\text{ N KCl}$ ;  $10^{-3}\text{ N KCl}$ ;  $10^{-3}\text{ N HCl}$  и  $10^{-4}\text{ N HCl}$ . В работе приведены кривые, средние из большого числа произведенных опытов. Для плохо проводящих растворов при вычислении емкости учитывались омические поправки, как это указано в предыдущей статье. На фиг. 1 приведены экспериментальные кривые емкости ртутного электрода, где по оси ординат отложены значения емкости, а по оси абсцисс значения потенциала ртути  $\varphi$ , отнесенные к нормальному каломельному электроду. Измерения переменным током дают, конечно, непосредственно величину дифференциальной емкости  $\frac{\partial \epsilon}{\partial \varphi}$  где  $\epsilon$ —заряд единицы поверхности. На кривой емкости нормального раствора хлористого калия наблюдается небольшой максимум величины емкости, уже описанный раньше в работе Борисовой и Проскурнина. Кривая  $10^{-1}\text{ N}$  раствора состоит из двух почти горизонтальных площадок, соответствующих двойному слою, образованному из анионов и катионов, и соединительной ветви с промежуточными значениями емкости. При больших положительных или отрицательных значениях заряда поверхности наблюдается возрастание величины емкости, связанное с деформацией ионов. Никаких указаний на диффузную структуру эта кривая не дает. Однако уже на кривой  $10^{-2}\text{ N}$  раствора хлористого калия появляется вблизи точки нулевого заряда, правда еще слабо выраженный, минимум, а в  $10^{-3}\text{ N}$  и  $10^{-4}\text{ N}$  растворах этот минимум, наблюдаемый при  $\varphi = -0.53$ , в надлежащем соответствии с определением точки нулевого заряда по электрокапиллярным данным, оказывается очень сильно выраженным.

Минимальное значение емкости на кривой  $10^{-2}\text{ N}$  раствора хлористого калия равно  $16\mu\text{F}$ , на кривой  $10^{-3}\text{ N KCl}$  оно равно  $7.9\mu\text{F}$  и на кривой емкости  $10^{-4}\text{ N}$  раствора соляной кислоты это значение равно  $3.9\mu\text{F}$ . Из теорий Гуи и Штерна следует, что двойной слой имеет наиболее диффузное строение вблизи точки нулевого заряда. При возрастании абсолютного значения заряда происходит подтягивание ионов к поверхности и двойной слой переходит от диффузной к недиффузной структуре. Вследствие этого средняя толщина двойного слоя должна иметь максимальное, а величина емкости минимальное значение в точке нулевого заряда. Представлялось интересным сравнить результаты наших измерений со значениями  $\frac{\partial \epsilon}{\partial \varphi}$ , вычисленными по теории Штерна.

Если считать, что ионы не адсорбируются специфически, пренебречь влияниями заполнения поверхности на адсорбцию и принять толщину гельмгольцевского слоя равной диаметру молекулы воды, то уравнения теории Штерна могут быть представлены в следующем виде:

$$\epsilon = k(\varphi - \psi_1) = 2cdF \sin \text{hyp} \frac{\psi_1 F}{RT} + 4c\lambda F \sin \text{hyp} \frac{\psi_1 F}{2RT}, \quad (1)$$



Фиг.1. Емкость ртутного электрода по опытным данным:  $\circ\circ\circ$ — $1\text{ N KCl}$ ;  $\times\times\times$ — $0.1\text{ N KCl}$ ;  $\blacktriangle\blacktriangle\blacktriangle$ — $0.01\text{ N KCl}$ ;  $\square\square\square$ — $0.001\text{ N KCl}$ ;  $\bullet\bullet\bullet$ — $0.0001\text{ N KCl}$

где  $\psi_1$ —значение потенциала на расстоянии одного ионного радиуса от поверхности ртути,  $d$ —диаметр молекулы воды ( $3.1 \cdot 10^{-8}$  см),  $\lambda$  —толщина ионной атмосферы для одно- одновалентного электролита при данной концентрации по Гуи—Дебаю,  $k$ —емкость недиффузного слоя и концентрация  $c$  выражена в грамм-эквивалентах на  $1 \text{ см}^3$ . Первый член правой части уравнения(1) выражает, как известно, заряд недиффузной, а второй—диффузной части двойного слоя. Уравнение(1) однако не может быть использовано для вычисления  $\frac{\partial \varepsilon}{\partial \varphi}$  и сравнения полученной величины с опытными данными во всем доступном измерению интервале потенциалов, так как оно предполагает постоянство величины  $k$  при всех значениях  $\varphi$ , в действительности же значения  $k$  для положительно и отрицательно заряженной поверхности, несомненно, различны. Поэтому это уравнение было модифицировано введением двух значений емкости гельмгольцевского слоя  $K_1$  и  $K_2$ , характерных соответственно для двойного слоя, образованного из анионов и катионов. При этих условиях величину  $k$  уравнения(1) нужно рассматривать, как переменную, зависящую от концентрации анионов и катионов в гельмгольцевском слое. Так как эти концентрации пропорциональны соответственно  $\exp \frac{\varphi_1 F}{RT}$  и  $\exp \left( - \frac{\varphi_1 F}{RT} \right)$ , то величину  $k$  проще всего принять равной

$$k = \frac{k_1 \exp \frac{\psi_1 F}{RT} + k_2 \exp \left( - \frac{\psi_1 F}{RT} \right)}{\exp \frac{\psi_1 F}{RT} + \exp \left( - \frac{\psi_1 F}{RT} \right)} \quad (2)$$

Уравнение(2) соответствует физической картине двух параллельно соединенных конденсаторов, емкости которых на единицу площади равны  $k_1$  и  $k_2$ , а площади, покрываемые ими, пропорциональны концентрациям анионов и катионов в гельмгольцевском слое. Фильпот в цитированной выше работе дал другой способ объединения положительной и отрицательной ветвей, выражаемых уравнением Штерна с разными значениями  $k$ , в одно целое, физический смысл которого однако не ясен.

Если подставить значение  $k$  из (2) в (1), то из этого уравнения нетрудно получить следующие соотношения:

$$\varphi = \psi_1 + \frac{2cdF}{k} \operatorname{sinh} \frac{\psi_1 F}{RT} + \frac{4c\lambda F}{k} \operatorname{sinh} \frac{\psi_1 F}{2RT}, \quad (3)$$

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial \varphi} = kA : \left\{ A + k - \frac{1}{2} (k_1 - k_2) \left( \frac{\varphi - \psi_1}{RT} \right)^F \cos \operatorname{hyp}^{-2} \frac{\psi_1 F}{RT} \right\}, \quad (4)$$

где

$$A = \frac{2cF^2}{RT} \left( \alpha \cos \operatorname{hyp} \frac{\psi_1 F}{RT} + \lambda \cos \operatorname{hyp} \frac{\psi_1 F}{2RT} \right).$$

С помощью уравнений (2, 3 и 4) нетрудно вычертить кривую, которая дает величину емкости  $\frac{\partial \varepsilon}{\partial \varphi}$ , как функцию от  $\varphi$ . Таким образом были вычислены кривые фиг. 2, принимая

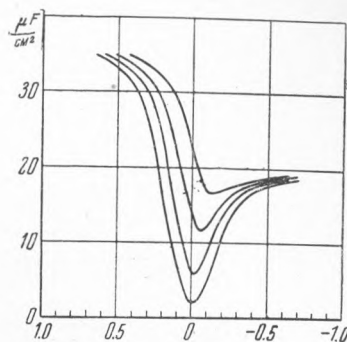
$$k_1 = 38 \mu F / \text{см}^2 \quad \text{и} \quad k_2 = 20 \mu F / \text{см}^2.$$

Значения на оси абсцисс на фиг. 2 отсчитаны от точки нулевого заряда.

Как видно из сопоставления фиг. 1 и 2, общее расположение и форма кривых, вычисленных по теории Штерна, весьма напоминают собой опытные кривые, однако вычисленные значения емкости лежат значительно ниже наблюдаемых. Так например, минимальное наблюдаемое значение емкости для 0.0001 *N* раствора равно 3.9  $\mu\text{F}$ , между тем как расчет по уравнению (4) дает  $\frac{\partial \varepsilon}{\partial \varphi} = 2.15$ , а по теории диффузного слоя Гуи 2.36  $\mu\text{F}$ . Таким образом, можно сделать вывод, что реальный двойной слой менее диффузен, чем это следовало бы ожидать по теории.

Это отклонение указывает на наличие специфических, т. е. не зависящих от заряда, притягательных сил между поверхностью металла и ионами. Этот адсорбционный эффект однако не может быть идентичен с тем, который наблюдается при более высоких концентрациях. Действительно, повышенная емкость наблюдается по обе стороны точки нулевого заряда, т. е. указанное взаимодействие должно быть приписано как катионам, так и анионам, между тем (как это хорошо известно из электрокапиллярных данных) при более высоких концентрациях неорганические катионы обнаруживают отрицательную, а не положительную адсорбцию. Приходится предположить, что мы имеем здесь дело с притяжением, которое на близких расстояниях переходит в отталкивание. Возможно, что на больших расстояниях проявляются те силы изображения (*image forces*), которые были постулированы Герней и которые по пока неизвестным причинам не наблюдаются, когда ионы находятся в непосредственной близости к поверхности ртутного электрода.

В заключение считаем приятной обязанностью выразить благодарность М. А. Проскурнину за ценные указания и помощь при проведении этой работы.



Фиг. 2. Емкость ртутного электрода, вычисленная по теории Штерна: 0.1, 0.01, 0.001 и 0.0001 *N* растворы (сверху вниз)

Поступило  
21 VII 1939