

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. И. МЕЛИК-ГАЙКАЗЯН и П. И. ДОЛИН

**ИЗМЕРЕНИЕ ПОЛЯРИЗАЦИОННОЙ ЕМКОСТИ РТУТНОГО
ЭЛЕКТРОДА В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ЧАСТОТ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 25 III 1949)

Среди многих методов изучения строения двойного слоя, адсорбции поверхностно-активных веществ и других процессов, протекающих на границе электрод/раствор, особое место за последнее время стал занимать метод измерения поляризационной емкости при помощи переменного тока различной частоты. Хотя метод этот был предложен еще в конце прошлого века и в направлении его развития было положено много усилий исследователями разных стран, первые правильные значения емкости двойного слоя, соответствующие теоретическим представлениям, были получены в нашей стране М. А. Проскурниным и А. Н. Фрумкиным в 1935 г. (1). С этого момента стало возможным использовать этот метод для изучения различных электрохимических явлений. В частности, он был применен М. А. Проскурниным и М. А. Ворсиной (2) для изучения двойного слоя в разбавленных растворах токами низкой частоты, П. И. Долиным и Б. В. Эршлером (3) для изучения кинетики разряда H^+ -ионов и ионизации H -атомов на платиновом электроде и т. д. Однако, из-за некоторых электрохимических трудностей, измеряемые значения емкости часто довольно сильно зависели от частоты (4, 5). В опубликованной недавно работе Грема (6) дано несколько методических положений о конструкции ячейки, которые позволили сравнительно надежно производить измерения емкости в интервале частот от 200 до 5000 герц. За пределами этого интервала точность измерений сильно падала.

В настоящей работе изложены методические усовершенствования, касающиеся измерительной схемы, позволившие нам расширить интервал частот от 20 до 200 000 герц, не снижая точности измерения ($\sim 1\%$), и до 500 000 герц с несколько меньшей точностью. Расширение интервала частот диктуется тем обстоятельством, что многие процессы, протекающие на электроде, настолько быстры, что для изучения их кинетики требуется применение высоких частот. Применение низких частот необходимо для изучения тех же процессов в условиях, близких к равновесным. В частности, высокие частоты были использованы нами для определения верхнего предела времени установления нормального двойного слоя, причем в интервале частот от 20 до 500 000 герц не было замечено какого-либо различия в значениях емкости, что свидетельствует о том, что время установления двойного слоя менее 10^{-6} сек.

Измерения емкости двойного слоя проводились нами посредством мостика, изображенного на рис. 1, где R_1 и R_2 — одинаковые безиндукционные сопротивления, величина которых всегда подбиралась близкой к полному сопротивлению противоположных плеч. Близкие по величине плечи мостика обеспечивают наибольшую его чувствительность, что

особенно важно при высоких частотах, при которых емкостное сопротивление весьма мало. Применяемая для измерений амплитуда переменного напряжения должна быть минимальной, так как величина измеряемой емкости часто сильно зависит от потенциала электрода. В наших измерениях она не превышала 5 мв. R_3 — прецизионный магазин сопротивлений с возможно малой индуктивностью; C_3 — прецизионный слюдяной магазин емкостей; O — осциллограф с усилителем, обладающим очень большим коэффициентом усиления, служащий нулевым прибором.

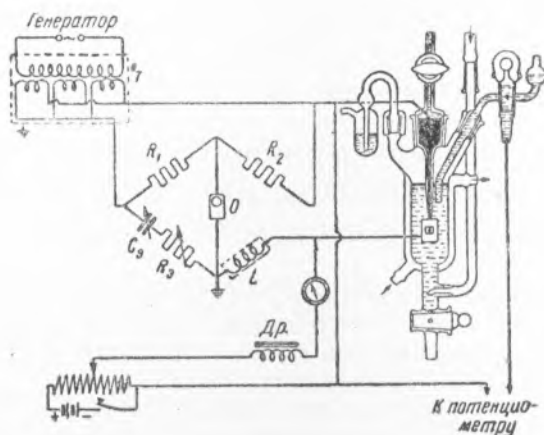


Рис. 1. Измерительная схема и экспериментальная ячейка (ячейка изготовлена стеклотрубом Е. Д. Уваровым)

Испытуемым электродом является ртутная капля, размер которой определяется посредством горизонтального микроскопа. Вспомогательным электродом служит платиновый цилиндр. В качестве электрода сравнения используется насыщенный каломельный электрод.

Взаимное расположение электродов должно быть таким, чтобы длины линий тока между ними были по возможности одинаковыми. В случае, когда они сильно отличаются по длине, ток с ростом частоты и падением емкостного сопротивления двойного слоя будет проходить преимущественно по наиболее коротким из них, причем чем выше частота, тем это будет выражено сильнее. Следствием этого является дисперсия значений емкости с частотой. Применение малых капель исключает часть этих трудностей⁽⁶⁾. Однако в случае очень малых капель (диаметром $\sim 0,5$ мм) сказывается экранирующее действие капилляра, на котором висит капля. Кроме того, в измерениях емкости при низких частотах участвует часть поверхности ртути в капилляре из-за затекания раствора между стенками капилляра и ртутью, что относительно сильно сказывается на результатах измерения. При этом в случае малых капель при низких частотах получаются завышенные значения емкости*. Применение капель диаметром 1,2 мм при диаметре капилляра 0,2 мм сводит эти ошибки к минимуму.

Все опыты проводились нами при постоянной температуре (25°), так как колебания последней сильно влияют на величину измеряемых сопротивлений и приводят к неточности вычисляемых из них поляризационных сопротивлений. Значения сопротивлений будут рассмотрены в одной из следующих работ.

Принципиально методика измерений сводится к попеременному зарядению и разрядению переменным током двойного слоя. При этом от генератора должен идти ток, достаточный для зарядения поверхности

* Значение явления затекания было дано Б. В. Эршлером

до заданного потенциала. С повышением частоты время зарядки уменьшается и, следовательно, сила заряжающего тока должна расти. Начиная с некоторой частоты, ток, даваемый генератором, становится недостаточным из-за его большого внутреннего сопротивления, и точность измерений падает. Обычно таким пределом, смотря по величине измеряемой емкости, является частота в 5—10 000 герц.

Эта трудность была преодолена нами применением понижающих трансформаторов с большим коэффициентом трансформации с тем, чтобы использовать большое напряжение, которое может дать обычный генератор. Для того чтобы вторичная цепь трансформатора имела малое внутреннее сопротивление, но достаточное число ампервитков, она была составлена из нескольких соединенных параллельно секций с малым числом витков. Малое число витков каждой из этих секций позволило при достаточно большом коэффициенте трансформации не делать большого числа витков в первичной катушке. Это обеспечивает ее малое реактивное сопротивление при высоких частотах, а следовательно, и получение от генератора максимально возможного тока.

Расстояние между обмотками трансформатора, расположенными концентрически, должно быть достаточно большим, чтобы иметь малую емкостную связь между мостиком и генератором. Последнее уменьшает проникновение частоты силовой сети (50 герц), наличие которой в цепи мостика существенно искажает, как мы убедились, результаты измерения как по величине, так и по потенциалу.

Принципиальная схема трансформатора *T* изображена на рис. 1. Для всего интервала частот нами использовались три трансформатора: один для низких частот до 1000 герц с железным сердечником и два для средних и высоких частот без сердечника.

Весьма важным является полное уравновешение всех паразитных индуктивностей в плечах мостика, так как их наличие сильно искажает значения емкости при высоких частотах. Мы компенсировали имевшуюся в магазине сопротивлений небольшую индуктивность подключением в смежное плечо мостика катушки самоиндукции *L*. Кроме того, для уменьшения «скин-эффекта» при высоких частотах для соединения использовались многожильные провода, которые тщательно экранировались, как и все приборы, включенные в измерительную систему.

Построенный мостик использовался нами для изучения кинетики процессов адсорбции поверхностно-активных веществ на ртутном электроде. На рис. 2 представлены кривые зависимости дифференциальной

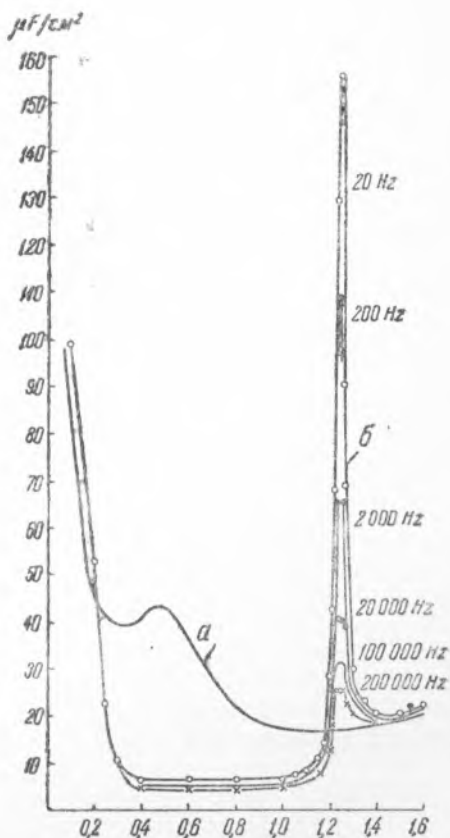


Рис. 2. *a* — дифференциальная емкость ртутного электрода в растворе 1 *N* *KCl* в зависимости от потенциала при частотах от 20 до 200 000 герц; *б* — то же для раствора 1 *N* *KCl* насыщенного гексилловым спиртом, при частотах от 20 до 200 000 герц

емкости для 1 *N* KCl: *a* — чистого и *b* — насыщенного гексиловым спиртом. Кривые для чистого 1 *N* KCl не претерпевают заметных изменений во всем интервале частот от 20 до 200 000 герц и представлены одной линией, тогда как кривые для раствора, насыщенного гексиловым спиртом, изменяются с частотой почти во всем интервале изменения поляризации.

Из предыдущих исследований процесса адсорбции поверхностно-активных веществ на электроде было известно, что при проникновении в двойной слой адсорбирующихся молекул с поверхности электрода вытесняются молекулы растворителя и ионы электролита. Поэтому кривые изменения дифференциальной емкости в зависимости от потенциала электрода для растворов, содержащих поверхностно-активное вещество, отличаются от кривых для чистых растворов понижением значений емкости в некоторой области потенциалов, отвечающей области адсорбции. На границах этой области имеются два резко выраженных пика завышенных значений емкости (¹, ⁷), являющихся следствием изменения заряда поверхности при процессах адсорбции и десорбции. Повышение частоты переменного тока сильно сказывается на высоте этого пика, понижая ее, как это видно из рис. 2. Это свидетельствует о том, что при высоких частотах процесс адсорбции и десорбции не успевает завершиться за время, соответствующее полупериоду колебания, что позволяет оценить время, необходимое для установления адсорбционного равновесия. При некоторой частоте пик полностью исчезает. Последнее происходит при частоте тем более низкой, чем ниже концентрация поверхностно-активного вещества, и для различных веществ, чем больше их адсорбируемость. Повышение частоты переменного тока понижает также величину емкости и в области поляризации, где адсорбция не зависит от потенциала, повидимому, по причине замедленности проникновения ионов в слой адсорбированных на ртути молекул спирта. Опыты, проведенные при различных частотах с различными концентрациями амилового и гексилового спиртов, дали аналогичные результаты.

В заключение выражаем благодарность акад. А. Н. Фрумкину за предложение темы, а также за внимание и ценные указания как при проведении работы, так и при обсуждении результатов. Приносим также нашу благодарность д-ру химических наук Б. В. Эршлеру за интерес, проявленный к работе, и ценные советы.

Поступило
23 III 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. А. Проскурнин и А. Н. Фрумкин, *Trans. Farad. Soc.*, **31**, 110 (1935).
² М. А. Проскурнин и М. А. Ворсипа, *ДАН*, **24**, 915 (1939). ³ П. И. Долин и Б. В. Эршлер, *ЖФХ*, **14**, 886 (1940). ⁴ N. Ghon, *C. R.*, **198**, 1219 (1934); **200**, 54 (1935). ⁵ Т. И. Борисова и М. А. Проскурнин, *ЖФХ*, **14**, 368 (1940).
⁶ D. Graham, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 301 (1946). ⁷ А. Ксенофонов, М. Проскурнин и А. Городецкая, *ЖФХ*, **12**, 403 (1938).