

ЗВУКОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

V. ХАРАКТЕРИСТИКА УЛАВЛИВАНИЯ ЗВУКА ПЛАТИНОВЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ И РТУТНЫМИ ПОКРЫТЫМИ КОЛЛОДИЕВЫМИ МЕМБРАНАМИ

Л. В. Никитин

Лаборатория химии Ленинградского института точной механики и оптики

В наших предыдущих сообщениях* даны были характеристики улавливания звука поляризованными мембранами при употреблении звука различной частоты и употреблении в качестве регистрирующего прибора лампового вольтметра (рис. 1). Было интересно сравнить полученные при этом исследования характеристики с таковыми же характеристиками для металлических электродов. В качестве объекта изучения мы остановились на платиновых платинированных электродах в растворах HCl разной концентрации.

Прежде всего следует отметить значительно большее непостоянство напряжения и также избирательность улавливаемых электродами частот. В табл. 1 дан цифровой материал, характеризующий улавливание звука разной частоты платиновыми электродами в растворах разной концентрации при разной плотности поляризационного тока. В табл. 1 мы приводим некоторые средние значения колебаний напряжения, наблюдаемые в течение 30 сек. Показания вольтметра при употреблении 0.001 н. HCl носят крайне неустойчивый характер.

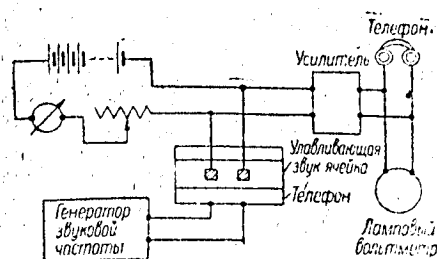


Рис. 1. Общая схема установки.

В табл. 1 даны для 0.001 н. растворов HCl результаты нескольких опытов, в наибольшей степени отличающиеся друг от друга. При употреблении более концентрированных растворов результаты от одного опыта к другому сходятся в гораздо большей мере, поэтому мы ограничиваемся приведением результатов одного из опытов для каждой концентрации. На рис. 2 приведены записи изменения напряжения в зависимости от времени при разных частотах.

Улавливание звука платиновыми электродами приобретает особо неустойчивый характер, если непосредственно перед опытом электроды подвергались прокаливанию. Приводятся данные, вполне подтверждающие ранее сделанные заключения о влиянии концентрации на улавливание звука поляризованными электродами. Именно при употреблении растворов с малой концентрацией начало улавливания звука, достижение максимума и его улавливание и прекращение улавливания лежат при малых сравнительно плотностях тока.**

Принятие точки зренья улавливания звука при помощи адсорбционных слоев приводит к заключению об отсутствии этих слоев в растворах малых концентраций при сравнительно малой плотности тока или такому их строению, при котором улавливание звука не может осуществиться.

Увеличение концентрации сильно сдвигает указанные границы в сторону больших плотностей тока. Чрезвычайно интересно то, что, несмотря на гораздо

* Л. В. Никитин. ЖОХ, 10, 97, 102 (1940).

** При концентрации 0.0001 н. HCl при плотности тока около 10 mA наблюдается быстрое падение улавливания звука.

ТАБЛИЦА 1

Частота в герцах и напряжения на входе усилителя в мВ

Концентрация	Плотность тока (в мА)	20	30	40	45	50	60	70	80	90	100	150	200
0.001 н.	3	0	35-45	20-25	—	5-6	0	0	0	0	0	0	0
	5	85-100	100-180	58-78	—	8-16	8-36	0-16	0	0	0	0	0
	10	16-116	75-100	30-40	—	16-24	8-18	2-6	2-4	2	1	0	0
	25	25-42	35-45	0-22	—	0	0	0	0	0	0	0	0
0.001 н.	5	48-73	55-80	22-85	—	24-31	14-20	7-10	8-5	1	0	0	0
	25	0	16-24	2	—	0	0	0	0	0	0	0	0
0.001 н.	25	24-40	20-30	0	—	0	0	0	0	0	0	0	0
0.01 н.	2	0	0	0	—	0	0	0	0	0	0	0	0
	5	0	0	0	—	0	0	0	0	0	0	0	0
	10	0	0	0	—	0	0	0	0	0	0	0	0
	15	25-92	23-25	12-14	—	11-13	21	2-10	2	1	0	0	0
	25	80-35	30-36	16-22	—	26-30	32-42	19-24	12-14	4-11	3	2	1
	50	19-70	45-51	27-30	—	52-66	42-54	20-23	14-15	4-7	2	4-7	1
	100	85-100	45-55	45-52	—	80-95	24-27	21-24	13-15	6-7	4-6	6-8	3
	200	59-72	26-35	20-28	—	42-47	1	14-16	9-10	3-6	1-2	2-4	2
	350	0	15	0	0	5	0	0	0	0	0	0	0
	400	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
0.1 н.	120	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
	220	—	1	1	2	1	0	0	0	0	0	0	0
	400	1	1	1	3-4	2	1	0	0	0	0	0	0

более обильное газоотделение, при этом электрод улавливает звук более устойчиво.

При употреблении растворов 0.1 н. HCl электрод при относительно (для этой концентрации) малых плотностях тока не «чувствует» даже сильных ударов стеклянной палочкой по электроду. Они начинают прослушиваться только при 25 мА, а тональность звука, создаваемая генератором звуковой частоты, только при 70 мА.

Что касается частотных характеристик, то повышение плотности тока сначала увеличивает диапазон улавливаемых частот, затем уменьшает. Для концентрированных растворов достижение таких плотностей тока, при которых наблюдается уменьшение диапазона улавливаемых частот, делается затруднительным при употреблении концентрации кислоты более 0.01 н. Частоты в интервале от 30 до 60 герц улавливаются лучше всего. Замечено, что после

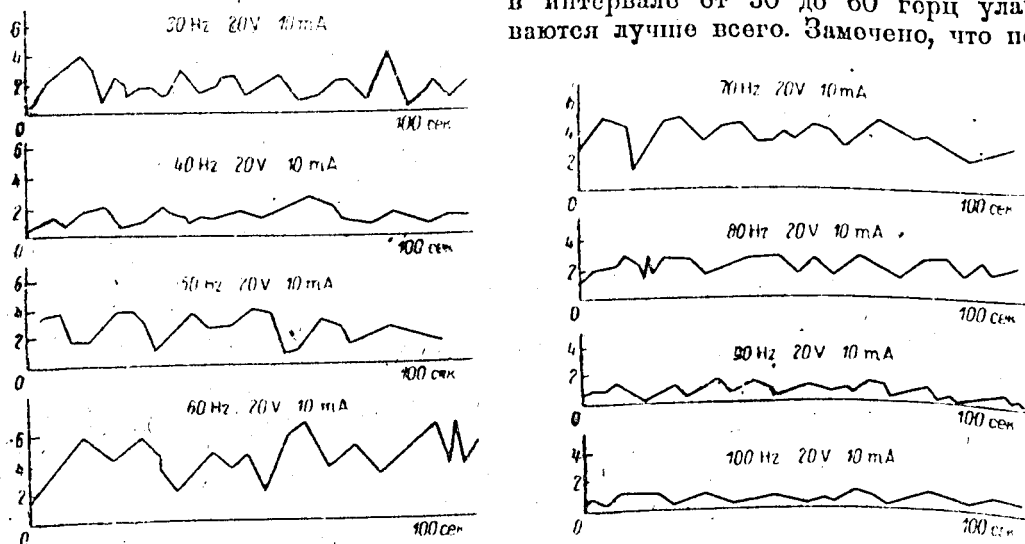


Рис. 2. Запись изменения напряжения (ламповый вольтметр), в зависимости от времени, при поляризации мембраны, улавливающей звук током в 10 мА. Напряжение на выходе генератора звуковой частоты — 20 в.

прокаливания платинового электрода на воздухе оптимум сдвигается в сторону больших частот.

При сопоставлении приведенных здесь характеристик с таковыми же для поляризованных мембран видно большое сходство между ними, что служит подтверждением нашей мысли об одинаковом механизме улавливания звука мембранами и металлическими электродами.

Интересно здесь отметить, что и при большой плотности тока, равной 75 мА в растворе 0.1 н. HCl после энергичных ударов стеклянной палочкой по электродам слышимость (60 герц) в телефоне устанавливается не сразу, а после 5—10 сек. Для сравнения укажем, что в растворе 0.01 н. такая же слышимость (60 герц) устанавливается после ударов стеклянной палочкой по электроду через 4—4.5 мин. при плотности тока в 1 мА и через 30 сек. при плотности тока в 2 мА.

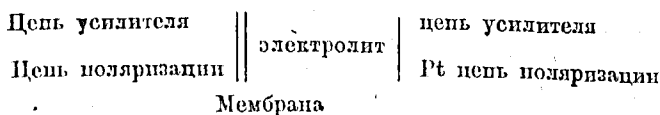
Было интересно проверить наши наблюдения об уменьшении улавливания звука платиновым электродом при попадании на него Hg.

Для этих опытов был выбран раствор 0.01 н. HCl и плотность тока 50 мА, обеспечивающие более устойчивую работу электрода. При 60 герц напряжение колебалось от 5 до 7 в. После амальгамации платиновых электродов Hg последние перенесены обратно в раствор 0.01 н. HCl и поляризованы 50 мА. Напряжение в одном опыте упало и колебалось в пределах от 2 до 3 в, а в другом от 1 до 2 в (наблюдения производились в течение 5 мин. после погружения платиновых электродов в раствор)

Следует отметить, что данные, приведенные здесь, вполне подтверждают наши заключения, сделанные на основании качественных характеристик улавливания звука поляризованными электродами.

Основная идея, из которой мы исходили при установлении описанных выше фактов улавливания звука поляризованными мембранами, заключалась в том, что таковые мембраны „моделируют“ адсорбционный слой, существование которого можно считать доказанным на основании работ Фрумкина и его сотрудников. Действительно, характеристики улавливания звука, которые мы получали для поляризованных мембран и электродов, обнаруживают много сходства: например, одинаково на те и другие влияют повышение плотности существования фильмов на электродах в условиях, которые, согласно работам Истияковского и его сотрудников, обуславливали чувствительность электрода к механическим воздействиям и вместе с тем, по нашим опытам, часто повышенную чувствительность в отношении улавливания звука, приводило также к мысли о возможности моделирования указанных явлений при помощи поляризованных мембран.*

В настоящем сообщении мы кратко излагаем опыты, которые, как нам кажется, в еще большей мере подтверждают нашу мысль о роли адсорбционных пленок и фильмов на поляризованных металлических электродах при улавливании ими звука. Здесь мы исследовали улавливание звука такими ячейками



Ртуть в этих опытах помещалась в вертикальную стеклянную трубку, заткнутую снизу коллодиевой мембраной (рис. 3). Коллодиевые мембраны в этих опытах брались различной толщины — от очень толстых в 0.3 мм до 0.005 мм.

В ячейках указанного типа наблюдалось улавливание звука при их поляризации, причем характер изменения улавливания звука при изменении условий (например концентрации, плотности тока и др.) тот же, что и для металлических поляризованных электродов или поляризованных мембран, когда они окружены раствором с обеих сторон.

Интересно, что улавливание звука в этом случае происходит только тогда, когда ртуть является катодом, в противном случае в телефоне слышны весьма сильные шумы, которые лишают возможности установить, происходит ли улавливание звука или нет, что может быть поставлено в связи с явлениями, наблюдаемыми в электрометре Липпмана.

Отметим здесь, что при перемене полюсов (от — к +) в течение некоторого времени продолжается улавливание звука, если мембрана взята достаточно толстая. Например для мембран, залитых водой через 10 мин. после изготовления, имеющих d 0.06—0.08 мм, это улавливание отменялось в течение 30 сек.—1 мин.

Повышение концентрации, как правило, здесь, как и для металлических электродов, ухудшает улавливание звука. Однако продолжительная поляризация улучшает улавливание. Оказалось, что при некоторой обработке мембран они значительно лучше улавливают звук. Эта обработка описана ниже.

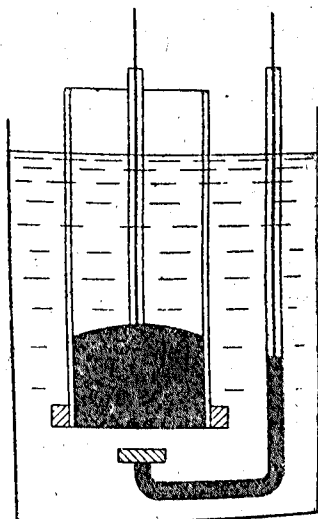


Рис. 3. Схема опыта улавливания звука системами Hg || электролит | Pt | Мембрана

* Интересно предположение Курбатова о существовании на границе металл—раствор студневого слоя, могущего быть пористым.

Приведем данные для ячейки

Мембрана обработанная		
Цепь усилителя	$\text{Hg} \parallel \text{KCl}$ 0.1 н.	цепь усилителя
Цепь поляризации		цепь поляризации
Мембрана		

В табл. 2 приведены частотные характеристики для этой мембраны при разных силах поляризационного тока. Напряжения даны на выходе усилителя.

ТАБЛИЦА 2.

Герц	5 мА	10 мА	15 мА
25	6.2 v	5.4 v	6.0 v
50	3.6 "	5.0 "	6.0 "
60	4.2 "	6.8 "	4.0 "
70	2.0 "	4.8 "	7.0 "
80	0.0 "	5.8 "	3.0 "
90	0.4 "	3.2 "	0.5 "
100	3.0 "	2.8 "	7.8 "
150	0.0 "	4.2 "	6.8 "
200	0.0 "	5.0 "	1.4 "
250	0.0 "	6.0 "	6.2 "
300	0.0 "	7.0 "	6.5 "

ТАБЛИЦА 3

Герц	Вольт	
	I	II
25	5.4	5.0
50	5.0	4.8
60	6.8	8.0
70	4.8	6.5
80	5.8	2.0
90	3.2	5.4
100	2.8	9.0
150	4.2	5.8
200	5.0	8.0
250	6.0	0.0
300	7.0	5.5

Отсчеты напряжений, приведенные в табл. 2, производились сразу же после установления требуемой частоты звука; это занимало не более 20—30 сек.

Данные, приведенные в табл. 2, заставляют предполагать о значительном непостоянстве напряжения со временем. Действительно, в табл. 3 приведены частотные характеристики, полученные при одной и той же силе поляризационного тока в 10 мА, но с интервалом во времени в 15 мин. (все это время сила тока поддерживалась равной 10 мА).

Было интересно проверить предположение, что система $\text{Hg} \parallel \text{Hg}$ Мембрана

может также улавливать звук.

Для этого стеклянная трубка, затянутая снизу коллоидной мембраной и содержащая ртуть, вынималась из раствора. Нижняя сторона коллоиды высунувалась при помощи фильтровальной бумаги, и тогда нижняя часть трубки погружалась в ртуть. При поляризации мембраны обычно наблюдается улавливание звука в течение нескольких десятков секунд. Однако для одной из очень толстых мембран (d 0.2 мм) такое улавливание звука наблюдалось в течение нескольких часов. При этом для ряда мембран наблюдалось интересное явление: сила поляризационного тока при одном и том же приложенном напряжении сначала резко уменьшалась, доходя от несколько десятков мА до нуля, и затем после непродолжительного времени опять увеличивалась. Мембраны, которые до такой обработки обычно плохо улавливали звук* (их работа сопровождалась обильными шумами), после обработки улавливали звук уже хорошо.

В заключение считаю приятным долгом принести благодарность доц. Н. А. Дрейеру и асс. В. Н. Раушу за помощь в производстве электрических измерений.

Поступило в Редакцию
1 июня 1939 г.

* Если мембраны не являются „полно высунутыми“, но залиты водой через непродолжительное время после их изготовления, то обычно они при поляризации током даже небольшой силы сильно „шумят“.