

## ЗВУКОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

## III. ПРИЧИНЫ УЛАВЛИВАНИЯ ЗВУКА ПОЛЯРИЗОВАННЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ

Л. В. Никитин

Ленинградский институт тонкой механики и оптики

В ряде наших предыдущих сообщений [1] были описаны явления, наблюдаемые при действии звука на поляризованные электроды. Вкратце экспериментальные факты сводились к следующему. Потенциал поляризованных электродов при определенных условиях колеблется синхронно с падающими на электрод звуковыми колебаниями.

В виду сравнительно малой величины этих колебаний необходимо применение усилителя для их обнаружения. Для возможности улавливания звука электроды должны быть предварительно поляризованы определенной минимальной плотностью тока в течение определенного времени. При увеличении коэффициента усиления эти минимальные плотности тока, необходимые для обнаружения явления, уменьшаются. Поляризованные минимальными плотностями тока (и несколько выше) электроды улавливают звук только в течение сравнительно ограниченного времени (несколько минут). Удары по электроду, встряхивание его сейчас же прекращают в этих условиях улавливание звука. При повышении плотности тока можно отметить существование такого порога, выше которого улавливание звука наблюдается сразу же после встряхивания и ударов. Начало улавливания звука лежит выше напряжения разложения и ударов. Начало улавливания звука наблюдается только при такой поляризации, при которой начинается выделение газов на электродах. При повышении плотности поляризационного тока улавливание звука сначала быстро улучшается, затем ухудшается, но более медленно. При повышении концентрации минимальная и максимальная плотности тока, при которых наблюдается еще улавливание звука, сильно сдвигаются в сторону больших плотностей тока.

В основу дальнейшего исследования, производимого нами главным образом с платиновым электродом, были положены работы школы А. Фрумкина [2], приведшие к признанию установления на электроде, при соответствующей его поляризации, адсорбционного слоя водорода или кислорода, причем работами А. Фрумкина и его сотрудников были даны также подробные характеристики состояний платинового электрода [3].

При рассмотрении приведенных выше экспериментальных данных целый ряд предположений, которые, казалось, возможно было сделать вначале, оказывается несостоятельным.

Например предположение об изменении расстояния между электродами так причине явления не подтверждается последующими опытами с электродами одной и той же площади, но разной массы.

Мы не могли здесь из-за недостатка места останавливаться на разборе ряда возникающих предположений о природе явления; отметим, что нам представляются несостоятельными предположения:

1. Газ на электроде, подвергаясь переменному давлению, производимому звуковыми волнами, оказывает на потенциал электрода соответствующее действие.

2. Изменение в силу деформаций пузырьков (производимое звуковыми волнами) рабочей площади электрода.

3. Возможность образования на электроде, покрытом газовыми пузырьками, электрострикционных явлений, вызывающих наблюдаемые изменения Э. п. (электродных потенциалов).

Сопоставим некоторые характеристики Pt-электрода с характеристиками улавливания им звука.

На основании работ А. Фрумкина можно сказать, пользуясь полученными данными, что количество электричества, необходимое для приведения электрода в звукоактивное состояние при катодной или анодной поляризации, превышает то минимальное количество, которое необходимо затратить, чтобы привести электрод в область водородной или кислородной адсорбции. То, что мы работали с электродами из гладкой платины, обуславливает быстроту прохождения области чисто двойного слоя по терминологии А. Фрумкина и его сотрудников.

Приведем в подлиннике соответствующее место работы Эршлера и Проскурнина [4]: „В случае гладких электродов для повышения влияния процессов деполяризации приходится быстро заряжать электрод, и вся шкала между водородным и кислородным потенциалом пробегается за несколько секунд. При такой скорости изменения потенциала процесс снятия водорода может не поспевать за изменением потенциала электрода. Он приобретает заметную скорость и, следовательно, обнаружится на кривой зарядки при более анодном потенциале, чем это происходит на равновесной кривой. То же, конечно, справедливо и для остальных задержек на кривых зарядки гладкого электрода (посадка водорода, снятие и посадка кислорода)“.

А. Фрумкин и Шлыгин [5] показали, что требуются разные количества электричества для зарядки электрода до определенного потенциала, при разной плотности поляризационного тока. Это находится в качественном соответствии с фактом, что при повышенной плотности тока количество электричества, необходимое для приведения электрода в звукоактивное состояние, делается меньшим.

Таким образом можно думать, что дело заключается не только в выделении некоторого минимального, для данных условий, количества газа, но в создании на электроде некоторого „критического“ потенциала, при котором можно предполагать определенное строение адсорбционного слоя водорода или кислорода.

Ухудшение улавливания электродом звука после достижения некоторого максимума могло бы быть объяснено более интенсивным газообразованием, нарушающим адсорбционные слои водорода или кислорода.

Если считать, что важным элементом при улавливании звука электродом является существование адсорбционного слоя, то чрезвычайно важным делается указание в работе А. Городецкой, Кабанова, Некрасова [6], что слои, вероятно, тем толще, чем мы дальше находимся от максимума,\* „так как новые образующегося двойного слоя должны втягивать в слой молекулы воды“.

Нами было сделано наблюдение, что попадание ртути, хотя бы и в малых количествах, на поверхность платинового электрода в значительной мере ухудшает улавливание звука электродом. Это наблюдение могло бы быть поставлено в связи с выводами А. Фрумкина [7], сделанными на основании работ Борисова и Проскурнина [8], измеривших емкость ртутного электрода вплоть до перенапряжения в 0.88 V и показавших, что емкость в области перенапряжения сохраняет свое нормальное значение, характерное для отрицательно заряженной ртутной поверхности. На этом основании А. Фрумкин считает, что концентрация адсорбированных атомов водорода на поверхности ртути остается при этих потенциалах, незначительной. Если принять, что явление

\* Электрострикционной кривой.

связано с существованием адсорбционного слоя, было бы интересно в более точных условиях опыта сравнить, в определенном интервале поляризации платинового электрода, звукоактивность его в кислых и щелочных растворах.

По опытам Шлыгина и Фрумкина область чисто двойного слоя в щелочных растворах на платиновом электроде весьма сужена и выделение, напр. кислорода, начинается тогда, когда еще не все атомы водорода удалены с электрода.

Гистерезисный характер кривых звукоактивности электрода — плотность поляризационного тока — мог бы быть объяснен, с точки зрения существования адсорбционных слоев, сравнительной медленностью восстановления катодных родных атомов и существованием их вместе с водородными атомами в "водородной" области поляризации электрода, медленностью установления равновесия между атомами и пониженным водородом (Эршлер), а также задержками в электродных процессах гидратации и дегидратации, что могло бы быть проформулировано, учитывая здесь ориентацию дипольных молекул воды, как задержка в установлении определенного строения адсорбционного слоя, имеющего диффузный характер.

Подчеркиваем здесь, что в условиях наших опытов вполне возможно присутствие адсорбционных слоев из органических и неорганических веществ, которые в минимальных количествах в качестве "неучтенных примесей" находившись на электроде и обуславливали получение не всегда однозначных результатов.\*

По опытам А. Фрумкина [9] и его сотрудников электрохимическое поведение электрода меняется при простом прикосновении кристаллов органического вещества к его поверхности.

По опытам Эршлера, Деборина и Фрумкина [10], количество мыльняка, адсорбированного на электроде, представляющее  $1/80$  моноватомного слоя, сказывается весьма заметно на кривых поляризации.

По всей вероятности, на воспроизводимость звукоэлектрохимических явлений могут иметь влияние также все те факторы, которые действуют на электрокапиллярные явления.

Городецкая и Кабанов [11] указывают в работе "Электрокапиллярные явления и смазываемость металлов", что даже с лучшими из полученных ими поверхностей не удается добиться полной воспроизводимости. Здесь имеет очень большое значение род механической обработки металла, сорт металла и т. п.

Таким образом произведенные нами опыты дают только сравнительно грубые качественные характеристики и при дальнейшем изучении явления и установлении более точных характеристик следует воспользоваться более точной методикой, напр. методикой, разработанной школой А. Фрумкина, для установления электрохимических характеристик платинового электрода.

Рассмотрение полученных данных показывает, что во всех случаях наблюдаемой звукоактивности электродов мы находимся при их катодной поляризации в области адсорбции водорода, и вероятно, в случае анодной поляризации — в области образования окислов платины или адсорбции кислорода.

Обращает на себя внимание, что повышение концентрации заставляет увеличивать силу поляризационного тока, для того чтобы получить нижнюю и верхнюю границу слышимости. Если принять предположение о необходимости создания на электроде определенного потенциала, влекущего определенное строение адсорбционного слоя, то следует сказать, что повышение концентрации растворов затрудняет принятие такого строения и требует большего потенциала. Не исключена, однако, возможность, что указанный слой образуется при низкой концентрации и роль высокой плотности тока заключается в удалении из "диффузионного" слоя больших количеств растворен-

\* Например критический потенциал для Al определяется в интервале 2—4 мВ/см<sup>2</sup> в 0.001 н. HCl.

ного вещества, чем при применении слабых растворов. После достижения определенного (назовем — критического) потенциала электрод делается настолько звукоактивным, что улавливает звук при продолжительном его действии на электрод. Мы можем сделать следующие предположения о потере звукоактивности при действии на электрод звука при потенциалах, имеющих значение ниже критических.

Механическая прочность строения адсорбционного слоя, особенно при вероятно диффузном его характере, невелика при потенциалах ниже критического значения. При действии звука нужное для его улавливания строение нарушается; происходит как бы срабатывание строения, полученного при поляризации адсорбционных слоев. В случае катодно поляризованного электрода при действии звука увеличивается вероятность доставления к электроду растворенного в электролите кислорода, окисляющего водород адсорбционного слоя.

При значениях потенциала выше критического прочность слоя настолько велика, что он не срабатывается под влиянием звука.

Для суждения о механической прочности этого слоя и ориентировочных заключений о его толщине интересно было бы поставить опыты улавливания звука на вращающемся электроде.\*

При достаточно малой толщине слоя воды модуль сдвига воды, примерно, в 300 раз меньше, чем для свинца. Загрязнения резко увеличивают упругость формы и предельную толщину. Сильное действие примесей небольшого количества растворенных веществ в дистиллированной воде заставляет предполагать, что примеси эти находятся в жестком слое. Было показано, что толщина слоев более, чем мономолекулярна. Поверхностно-активные вещества во много раз увеличивают толщину пленки. Электролиты иногда увеличивают, иногда уменьшают толщину пленки. Кроме того, нам хотелось указать, что согласно кристаллополюамфионной теории В. А. Курбатова [16] на металлическом электроде существует переход, согласно схеме:

металл  $\rightleftharpoons$  студневой слой  $\rightleftharpoons$  растворенный гидратированный ион,  
причем в определенных условиях студневой слой может быть „продублен“ и находиться в „жестком“ состоянии.

Сопоставляя все сказанное выше, мы приходим к заключению, что громадное значение в реализации явления имеют слои на электродах. Явления, протекающие в этом слое при улавливании звука электродом, и определяют характер улавливания звука. Роль электрода, на котором имеются указанные здесь слои, в несколько отвлеченном случае может сводиться только к роли проводника электрического тока. Выяснение, например, в чем заключается роль адсорбционных слоев при улавливании звука электродами, сейчас затруднительно, но все же, нам кажется, можно предположить, что адсорбционный слой атомов является местом, где разыгрываются электрокинетические явления. Исходя из опытов Кройта и Остермана [17], можно было бы предполагать, что роль движения электролита относительно электрода (в случае звуко-электрохимических явлений), создаваемого звуковыми колебаниями, сводится к возникновению псевдоэлектрокинетических потенциалов, по терминологии авторов. Кройт и Остерман нашли, что при протекании жидкости через Pt-металлические капилляры возникает разность потенциалов на концах капилляров, однако это не есть в полном смысле этого слова потенциал течения. Авторы показали, что в этом случае капилляр играет роль своеобразного биполярного электрода, на одном конце которого происходит выделение водорода, а на другом — кислорода.

Возможно, что в известных опытах Хармардарьяна и Первушина имеют место именно эти потенциалы. Хармардарьян и Первушин определили „токи движения“ при помощи гальванометра; в этом случае величина этих токов

\* Эти опыты, нам кажется, могли до некоторой степени способствовать и установлению ясности в вопросе о природе и толщинах диффузных и диффузионных слоев. Мы не приводим здесь ряда многочисленных данных по указанному вопросу (см., напр., работы Мюллера [12], Мельник Хьюз [13], Филлера и др. [14]), мы позволим себе только обратить внимание на весьма интересные опыты Дерягина [15], и сотрудников, которые показали, что вода в тонких слоях обладает заметной упругостью.

необычайно сильно зависит от соотношения между сопротивлениями, находящимися в цепи.

В случае измерения не токов течений, а потенциалов методом компенсации, мы будем иметь дело с многоэлектродной системой, и здесь будут, вероятно, справедливы все те закономерности, которые показаны для таких систем Акимовым и его сотрудниками.

При обсуждении возможности объяснить действие звука на потенциал поляризованных электродов необходимо учесть, что в этом случае давление, по меньшей мере, в 10 000 раз меньше, чем в опытах Кройта и Остермана. Таким образом мы не считаем это предположение вероятным.

Второе предположение заключается в том, что адсорбционный слой на электроде играет роль полупроницаемой, в михаэлисовском смысле, мембраны. Под влиянием приложенной разности потенциалов через мембрану (или, вернее, в мембране) устанавливается электроосмотическое течение раствора. Действующий на мембрану звук меняет условия вытекания соответственно своей частоте, что и сказывается на потенциале мембраны, а следовательно, и электрода.

Отметим, что это предположение дает при расчете близкие к наблюдаемым значения потенциалов, возникающих на мембране при действии на них звуковых волн (потенциал потока), только при условии, что концентрация раствора в порах мембраны весьма мала. Более подробно возможность такого понижения концентрации раствора в порах мембраны обсуждается в одном из следующих сообщений.

Возникла мысль о моделировании адсорбционного слоя путем конструирования такой гальванической ячейки, в которой пленка, моделирующая адсорбционный слой, была бы отделена от электродов, роль которых заключалась бы исключительно в поляризации пленки и снятия с нее электрических зарядов. Конечно, такая модель не передает всей сложности комплекса явлений, имеющих место на электроде, но все же, мы полагаем, о некоторых сторонах этого комплекса явлений позволяет сделать некоторые заключения [18].

Кроме того, к той же самой мысли о воспроизведении явления на пленках-мембранах мы пришли, исходя из опытов [19] по моделированию жизненных процессов. Основываясь на том, что большое количество работ было посвящено установлению стандартных условий приготовления коллоидных мембран, выяснению их свойств, напр. проницаемости, осмосу, мембранному равновесию, мембранным потенциалам и др., а также на том, что коллоидные мембраны также неоднократно использовались и в опытах моделирования некоторых жизненных процессов, мы остановились в наших первых опытах на коллоидных мембранах. Описанию этих опытов посвящено следующее сообщение.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Никитин. ДАН, II (2), 63 (1936); ЖОХ, 6, 1933 (1936). — [2] М. Дол (под ред. акад. А. Фрумкина). Основы теоретической и экспериментальной электрохимии. Гл. XXVIII. Необратимые электродные процессы (Б. Кабанов); гл. XXVIII. Поляризационная емкость (Б. Эршлер). — [3] Кабанов и Фейнгауз. Ж. физ. х., 8, 799 (1936). — [4] Эршлер и Проскурнин. Ж. физ. х., 8, 689 (1936). — [5] Фрумкин и Шлиггин. Acta phys. Ch., 5, 819 (1936); Шлиггин и Фрумкин. Acta phys. Ch., 7, 791 (1935); Шлиггин, Фрумкин и Медведовский. Acta phys. Ch., 4, 911 (1936). — [6] А. Городецкая, Некрасов, Кабанов. Ж. физ. х., 3, 351 (1932). — [7] Фрумкин. Ж. физ. х., 10, 563 (1937). — [8] Борисов и Проскурнин. Acta phys. Ch., 4, 819 (1936). — [9] Городецкая и Фрумкин. ДАН, 18, 649 (1938). — [10] Эршлер, Деборин и Фрумкин. Изв. АН СССР (1937). — [11] Городецкая и Кабанов. Ж. физ. х., 4, 529 (1938). — [12] Мюллер. Ж. физ. х., 7, 559 (1936). — [13] Мольвин Хьюз. Кинетика реакций в растворах, 54 (1928). — [14] Фишер и Шлейхер. Электроанализ, 225 (1931). — [15] Дерягин. Ж. физ. х., 3, 87 (1932); Вестн. АН СССР, 9, 107 (1933). — [16] Курбатов. Сб. НИР по хим. ист. док., ЦАИ, 1935. — [17] Кройт и Остерман. Koll. Beich., 48, 377 (1938). — [18] Никитин. Ж. экп. и теор. физ., 6, 190 (1936); Физиол. ж. СССР, 20, 1062 (1936). — [19] Beutner. Physical Chem. of Living tissues.

Поступило в Редакцию

19 мая 1939 г.