

О СТАТЬЕ Е. А. КАНЕВСКОГО*

И. А. Зайденман

В Журнале физической химии в 1954 году были опубликованы статьи Е. А. Каневского [1], посвященные вопросу о природе электродного потенциала. В основе первой из этих статей лежит неверное допущение [см. формулу (22)] о том, что при погружении металлического электрода в раствор электролита потенциал последнего не изменяется якобы вследствие невозможности существования в растворах объемного заряда. Первое положение не имеет никакого отношения ко второму, так как хорошо известно, что потенциал раствора электролита может быть любым по отношению к бесконечно удаленным точкам в индифферентном газе, рассматриваемым автором статей. В этом легко убедиться, рассмотрев два изолированных друг от друга одинаковых раствора одного и того же электролита, в которые опущены проводники из одинакового металла, соединенные с разноименными полюсами какого-либо источника постоянного тока. Потенциал любой точки в первом электролите отличается от потенциала любой точки во втором электролите на величину э. д. с. источника тока, не равную, вообще говоря, нулю.

В начале первой статьи Е. А. Каневский правильно указывает, что при контакте двух электрически-нейтральных кусков различных металлов происходит смещение потенциала внутри каждого из них, и величина каждого смещения связана с емкостью обоих металлических кусков. То же самое, вопреки утверждению автора, происходит и при контакте металла с раствором электролита. Несмотря на так называемое отсутствие объемного заряда в последнем, потенциал его, вследствие образования двойного слоя на границе металл — раствор, изменяется на величину, связанную в каждом конкретном случае со взаимными размерами и формой металла и электролита, а при более внимательном рассмотрении — и с материалом стенок сосуда, в который налит электролит, ибо со всеми этими факторами связан характер электростатического поля. Поэтому, несмотря на строго постоянную (в ряде случаев) величину разности потенциалов между раствором и электродом, потенциал внутри каждой из контактирующих фаз зависит от формы и размеров каждой из них и потому по отношению к бесконечно удаленным точкам может быть любым.

Досадно, что это явное недоразумение дважды явилось источником неверных выводов об «абсолютности» различных определений электродных потенциалов.

Поступила
21. XI. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. А. Каневский, Журн. физ. химии, 28, 1228, 1427, 1954.

* Редколлегия Журнала физической химии при рассмотрении дискуссионных статей допустила ошибку, и статья Е. А. Каневского была помещена в Журнале физической химии ранее статьи И. А. Зайденмана, на которую она является ответом. Принося извинения авторам и читателям, Редакция помещает две статьи И. А. Зайденмана: первая содержит критику двух статей Е. А. Каневского, опубликованных в Журн. физ. химии, 28, 1228, 1427, 1954, а другая представляет ответ на статью Е. А. Каневского, опубликованную в Журн. физ. химии, 30, 1184, 1956.