

Об электрокапиллярной кривой.

Книга Эггерта (стр. 486) не дает достаточного представления о результатах новейших исследований, которые показали, что изложенная элементарная теория совершенно не охватывает всей совокупности электрокапиллярных явлений (Гуи). Положение максимума электрокапиллярной кривой оказалось сильно зависящим от природы раствора, так напр. максимум в растворе KI смещен по сравнению с максимумом в растворе H_2SO_4 приблизительно на 0,3 в. в сторону большей катодной поляризации. По классической теории, однако, можно было предположить, что поверхностный конденсатор в максимуме разряжен и следовательно разность потенциалов между металлом и раствором равна нулю. Вывод этот несовместим с указанным влиянием состава раствора на положение максимума. Противоречие объясняется следующим образом. Применяя к процессу увеличения заряженной поверхности второе начало, можно показать, что электрокапиллярная кривая во всех случаях должна удовлетворять следующему дифференциальному уравнению (Липман):

$$\frac{\partial \sigma}{\partial E} = -e,$$

где величина e есть заряд единицы поверхности ртути. Уравнение это было подтверждено и непосредственными измерениями величин $\frac{\partial \sigma}{\partial E}$ и e (Фрумкин). Из приведенного ур. следует, что в максимуме величина e равна нулю, т. е. поверхность ртути не заряжена. Иными словами, в этом случае при увеличении поверхности ртути ионы ртути не поступают в раствор и не оседают из раствора на ртуть. Отсюда, однако, не следует еще, что разность потенциалов между ртутью и раствором равна нулю. Действительно, в случае, напр., раствора KI на основании ряда фактов можно показать, что в максимуме кривой у поверхности ртути имеется слой адсорбированных ионов иода, которые в свою очередь притягивают ионы калия. Таким образом получается двойной слой, а следовательно и разность потенциалов, не-

смотря на отсутствие заряда на самой поверхности ртути. Подобные же двойные слои вызываются и адсорбцией нейтральных молекул, если последние имеют характер диполей и определенным образом ориентированы в поверхностном слое. Наконец исследования последних лет (*Фрумкин*) показали, что положение максимума зависит и от природы металлической фазы (напр. оно различно для ртути и жидких амальгам таллия), и что следовательно приходится учитывать наличие скачков потенциала, которые лежат в самой металлической фазе. Таким образом мы видим, что в то время как суммарное значение разности потенциалов E находится в простой зависимости от состава раствора, действительное строение этих скачков потенциала, как это следует из электрокапиллярных и электрокинетических данных, весьма сложно.

Абсолютный нуль потенциала.

Так как по классической теории разность потенциалов между ртутью и раствором в максимуме электрокапиллярной кривой равна нулю, то долгое время считали возможным на основании электрокапиллярных измерений определить положение абсолютного нуля потенциалов и фиксировать значение отдельных скачков потенциала.

По этому методу нулевое значение разности потенциалов лежит при катодной поляризации, равной 0,277 в., если считать от водородного электрода, и 0,56 в., если исходить от нормального каломельного электрода. Таким образом „абсолютное“ значение разности потенциалов между водородным электродом, который был выбран нами в качестве условной нулевой точки, и раствором, равнялось бы 0,277 в. По этим данным были вычислены также и значения упругостей растворения различных металлов. Согласно вышеуказанному, мы должны, однако, считать, что хотя в максимуме электрокапиллярной кривой поверхность металла и не несет зарядов, но разность потенциалов, между металлом и раствором совсем не должна быть равна нулю, вследствие чего приведенные значения „абсолютных“ скачков потенциала теряют приписываемый смысл. В согласии с этим находится и тот факт, что при определении точки нулевого заряда получаются совершенно иные значения, если вместо ртути брать другие металлы. Так, напр., *Бенневиц* и *Шульц* (1926), при опытах с серебром нашли нулевую точку при потенциале, который был смещен относительно водородного электрода на 0,48 в. в сторону более благородных потенциалов.

