

Акад. А. Н. ФРУМКИН

ДИФфуЗНЫЙ И НЕДИФфуЗНЫЙ ДВОЙНОЙ СЛОЙ¹

Общий обзор методов изучения строения двойного слоя. Сопоставление электрокинетических данных и данных, полученных электрохимическими и адсорбционными методами. Электрокинетические измерения с металлическими проволочками. Данные по углю и ртути. Определение степени диффузности двойного слоя по измерениям перенапряжения. Величина заряда поверхности ртути и емкость ртутного электрода в разбавленных растворах. Вычисление дзета-потенциала из измерений емкости в разбавленных растворах.

1. Электрокинетическое поведение металлов

Существует ряд экспериментальных методов, позволяющих изучать строение двойного слоя на границе металл — раствор. Они могут быть классифицированы следующим образом:

1. Непосредственные измерения заряда поверхности или его зависимости от потенциала (адсорбционные измерения, зарядение свежееобразованной поверхности).

2. Косвенное определение заряда поверхности из электрокапиллярных данных.

3. Измерение полного скачка потенциала в неравновесных условиях (капельный электрод, измерения перенапряжения в разбавленных растворах).

4. Электрокинетические измерения.

5. Измерения краевых углов.

Как известно, данные, полученные различными методами, долгое время не могли быть приведены в одну систему; расхождениями такого рода была вызвана в значительной степени дискуссия о положении нулевой точки заряда металлов, и спор о сравнительных достоинствах нулевых точек Виллигера и Оствальда — Нернста в течение долгих лет заполнял электрохимическую литературу [1]. Одна из возможных причин таких расхождений была указана Смолуховским и Фрейндлихом, которые показали, что электрокинетическое поведение металлов определяется не полным скачком потенциала между металлом и раствором, а только той его долей, которая падает на подвижную часть поверхностного слоя (ζ -потенциал). Не меньшее значение имело, вероятно, и то обстоятельство, что часто сравнивались результаты измерений, сделанных различными методами с различными металлами, без учета, что положение нулевой точки металла меняется с его природой. Наконец, при сравнении электрокинетических данных с результатами, полученными иными методами, необходимо также учитывать осложнения в структуре двойного слоя, связанные с образованием на поверхности металла окисных или гидридных пленок.

Расхождения между электрокинетическим и электродным поведением металлов, которые наблюдаются при неучете всех перечисленных обстоятельств, настолько велики, что коллоидные химики привыкли совершенно разграничивать обе группы явлений; так, например, в известной моногра-

¹ Доложено на заседании Отделения химических наук АН СССР 27. V. 1939.

фии Паули и Фалько [2] говорится: «Можно ли, несмотря на это, считать пернстовскую упругость растворения ответственной за заряд частичек? Установленная на опыте независимость идет так далеко, что мы должны считать эту возможность чрезвычайно мало вероятной». В действительности, однако, когда электрокинетические и электрохимические измерения выполнены с той же самой поверхностью и поведение системы не осложняется явлениями специфической адсорбции, определение знака заряда поверхности различными методами должно давать совпадающие результаты. Этот вывод был подтвержден исследованиями, проведенными Н. Бах и др. в моей лаборатории над активированным углем, потенциал которого изменялся при постепенном переходе от насыщения его поверхности кислородом к насыщению водородом [3].¹ В этом случае знак заряда и положение нулевой точки заряда активированного угля, определенные из электрокинетических и адсорбционных измерений, в точности совпадают. С другой стороны, можно показать, что измерения адсорбции, действительно, дают картину возникновения полного скачка потенциала угольного электрода, так как этот потенциал в весьма широком интервале изменяется по линейному закону, в зависимости от величины заряда, найденной по измерениям адсорбции [4].

Я останавлиюсь несколько подробнее на свойствах платинового электрода. Измерения адсорбции, проведенные с платинированной платиной при различных потенциалах [5], показывают, что при обратимом водородном потенциале поверхность платины заряжена отрицательно и адсорбирует катионы; при переходе к более положительным потенциалам адсорбция катионов, как и следовало ожидать, сначала уменьшается, а потом переходит в адсорбцию анионов. В подкисленном норм. растворе Na_2SO_4 , в котором, вероятно, можно пренебречь специфической адсорбцией аниона, нулевая точка заряда лежит при потенциале $\varphi = 0,12$ против нормального водородного электрода. При дальнейшей анодной поляризации адсорбция анионов, а следовательно, и положительный заряд поверхности растут вплоть до некоторого значения (в данном растворе примерно $\varphi = 0,7$), после которого дальнейшее повышение потенциала сопровождается уже уменьшением положительного заряда, который в не слишком кислых растворах вторично меняет свой знак и делается отрицательным. Этот аномальный ход зависимости адсорбции от потенциала, как это следует из сопоставления адсорбционных кривых с кривыми заряжения платинированного электрода [5], определяется появлением при достаточно положительных потенциалах окисной пленки и тем обстоятельством, что связь между металлом и адсорбированным кислородом носит дипольный характер, причем кислород является отрицательным концом диполя. Появление таким образом ориентированного слоя диполей должно при заданном потенциале, как легко сообразить, привести к резкому снижению адсорбции анионов.

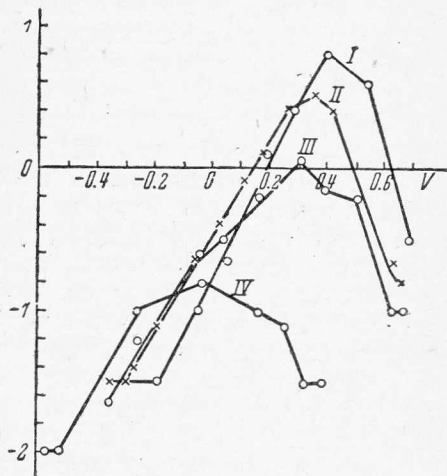
В щелочных растворах область адсорбции катионов на поверхности, покрытой адсорбированным водородом, непрерывно переходит в область адсорбции катионов на окисленной поверхности, без того чтобы появился промежуточный интервал, в котором адсорбируются анионы, так как при тех потенциалах, при которых должна была бы происходить адсорбция анионов, в щелочном растворе поверхность уже окислена; подробнее см. [5].

¹ Результаты, полученные недавно Беннистер и Кинг, J. Chem. Soc., 991 (1938), находятся в противоречии с этими выводами, так как согласно этим авторам уголь, активированный при 850° в кислороде, имеет отрицательный электрокинетический потенциал, несмотря на то, что он адсорбирует анионы преимущественно перед катионами. Нужно, однако, иметь в виду, что в то время, как для углей, которые были использованы в цитированных работах нашей лаборатории, специальными измерениями было доказано, что электрический потенциал имеет идентичные значения в разных точках поверхности угля [Фрумкин, Левина и Зарубина, Ж. физ. хим., 11, 545 (1931)], нагревание угля в кислороде дает уголь с очень неоднородной поверхностью [Брунс, Максимова и Поз, Koll. Z., 63, 290, (1933)], который вряд ли является подходящим объектом для выяснения этих соотношений.

Частицы обычных платиновых зольей при исследовании электрокинетическими методами обнаруживают отрицательный заряд; по условиям получения поверхность этих частичек должна быть окислена, как это и допускалось всегда коллоидными химиками [6], и соответствует, таким образом, последней части вышеописанной адсорбционной кривой.

Из вышеизложенного следовало, что, кроме такого отрицательного кислородного золя платины, должен еще существовать отрицательный водородный золь, соответствующий первому участку адсорбционной кривой, и положительный золь платины, соответствующий ее средней части. Эти соображения были высказаны мной во время фарадеевской дискуссии по коллоидным электролитам в 1935 г. [7], и опыт подтвердил их правильность.

Н. Бах и Балашовой, действительно, удалось получить отрицательные «водородные» платиновые золи [8], а затем, осторожным окислением последних, и положительные платиновые золи [9]. Наблюдение над золями не позволяет, однако, количественно определить положение точки нулевого заряда. В последнее время этот пробел удалось восполнить наблюдениями над отклонением платинированной платиновой проволоочки в электрическом поле [10]. Так как для использования проводящих тел в качестве объектов при электрокинетических измерениях необходима полная поляризуемость поверхности в условиях опыта, то выбор платинированной поверхности вместо гладкой кажется в первый момент нерациональным, в действительности, однако, с неплатинированной поверхностью в большом объеме жидкости нельзя избежать даже при самой тщательной очистке электролита отравления поверхности, которое приводит к полному искажению хода кривой. Результаты этих опытов изображены на фиг. 1; абсциссы выражают потенциал проволоочки против нормального водородного электрода, ординаты — отклонение под действием поля в произвольных единицах. Положительный знак отклонения соответствует положительному заряду поверхности. Концентрация электролитов около $2 \cdot 10^{-5}$ N. Как видно из кривых I и II, относящихся к соляной и серной кислотам, изменение электрокинетического потенциала при поляризации проволоочки в точности соответствует адсорбционным данным. При анодной поляризации отрицательный заряд уменьшается и при φ , равном 0,15—0,18, переходит в положительный; последний достигает при некотором потенциале максимального значения и затем начинает убывать, делаясь затем снова отрицательным. В щелочном растворе (кривая IV), опять-таки в соответствии с адсорбционными данными, не удается наблюдать перезарядку поверхности проволоочки. То же самое получается и в случае электролита, не подвергнутого специальной очистке (кривая III).



Фиг. 1. Отклонение платинированной платиновой проволоочки в электрическом поле (Балашова и Фрумкин). I — HCl, II — H_2SO_4 , III — H_2SO_4 (без специальной очистки), IV — NaOH

Изменение знака заряда поверхности платины подобного же рода наблюдали Кройт и Остерман [11] при исследовании токов течения в платиновых капиллярах; этот метод представляет, однако, повидимому, гораздо большие трудности, чем описанный здесь.

Из приведенных данных видно, что при правильном выборе условий опыта результаты электрокинетических и адсорбционных измерений на платинированной платине полностью совпадают, в частности, оба метода

дают то же самое положение нулевой точки. Каким образом нужно себе представить на основании адсорбционных и поляризационных измерений возникновение полного скачка потенциала на этом же электроде, было подробно разобрано в уже цитированных работах [5], а также в работе Фрумкина и Шлыгина [12].

Особенный интерес представило бы сравнение положений нулевой точки, найденных электрокинетическим и другими методами для случая ртути. Исследования ряда авторов [13] показывают, что знак движения капли ртути в электрическом поле действительно изменяется при потенциале, соответствующем максимуму электрокапиллярной кривой, т. е. нулевой точке заряда. Однако наблюдаемые движения капли ртути вызваны поверхностными течениями, связанными с изменением пограничного натяжения при поляризации капли вследствие прохождения тока, и не могут рассматриваться как электрокинетическое явление в обычном смысле этого слова [14]. Это подтверждается, в частности, и тем обстоятельством, что указанное совпадение сохраняется и в присутствии капиллярно-активных ионов, что не имело бы места для случая настоящего электрокинетического движения; поверхностные же течения, вызванные изменением потенциала для малых поляризаций, конечно, всегда должны исчезать точно в максимуме электрокапиллярной кривой.

Я не предполагаю здесь останавливаться на количественном сравнении дзета-потенциалов, наблюдаемых электрокинетическими методами для случая металлических частиц, с результатами расчета этой же величины из полного скачка потенциала, отсчитанного от соответствующей точки нулевого заряда, с помощью какой-либо теории двойного слоя, так как количественная теория электрокинетических явлений представляет еще слишком много трудностей для случая проводящих частиц. Вместо этого я хочу указать на возможность количественного определения степени диффузности двойного слоя на поверхности металлов иными способами.

2. Электрохимические методы исследования строения двойного слоя

Исходя из установленного на опыте факта, что величина перенапряжения η при разряде иона водорода на ртутном катоде, в зависимости от силы тока i , выражается соотношением Таффеля

$$\eta = \frac{2RT}{F} \ln i + \text{const},$$

и принимая, что разряжаются только те ионы водорода, которые непосредственно соприкасаются с поверхностью ртути, мы без труда приходим к следующему соотношению [15]:

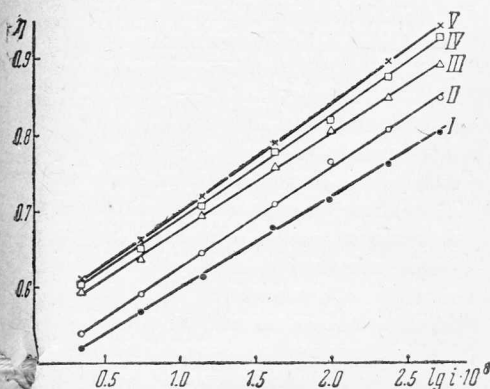
$$\eta - \psi_1 = \frac{2RT}{F} \ln i - \frac{2RT}{F} \ln [H^+] + \text{const}. \quad (1)$$

Величина ψ_1 обозначает здесь среднее значение потенциала на расстоянии одного ионного радиуса от поверхности металла; в теории двойного слоя Штерна [16] эта величина приравнивается электрокинетическому (дзета) потенциалу. Законность этого допущения зависит от предположения, что ближайший к поверхности металла слой растворителя полностью удерживается поверхностью, дальнейшие же слои движутся с тем же коэффициентом внутреннего трения, как в середине жидкости. Если последнее предположение строго не выполнено, то ошибка будет тем меньше, чем раствор более разбавлен, так как при низких концентрациях изменение потенциала по мере удаления от поверхности вне пределов гельмгольцевского слоя происходит медленно. При постоянном i и $[H^+]$ ур-ние (1) переходит в

$$\eta = \psi_1 + \text{const}. \quad (1a)$$

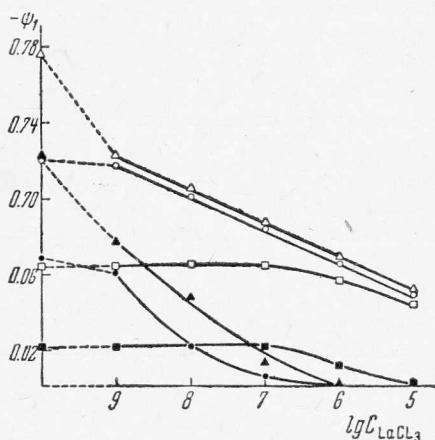
Ур-ние (1a) дает возможность объяснить влияние на величину перенапряжения специфической адсорбции катионов и анионов [17]. Этот вопрос

выходит, однако, за рамки настоящей статьи, в которой мы ограничимся простейшим случаем, когда такой адсорбции не наблюдается. С помощью ур-ния (1а) можно количественно истолковать открытое Герасименко и Шлендик [18] повышение перенапряжения многовалентными катионами как результат снижения отрицательного значения ψ_1 вследствие уменьшения диффузности двойного слоя [19]. При прибавлении поливалентных катионов к раствору кислоты, как видно по фиг. 2, величина η сначала растет, а затем достигает постоянного предельного значения. Если сделать вероятное допущение, что это предельное значение η соответствует $\psi_1 = 0$, т. е. переходу двойного слоя в недиффузное состояние, то из измерений



Фиг. 2. Кривые зависимости перенапряжения от плотности тока в $10^{-3} N HCl + x LaCl_3$ (Левина и Заринский).

I $x = 0$, II $x = 10^{-6} N$; III $x = 10^{-5} N$; IV $x = 10^{-4} N$; V $x = 10^{-3} N$



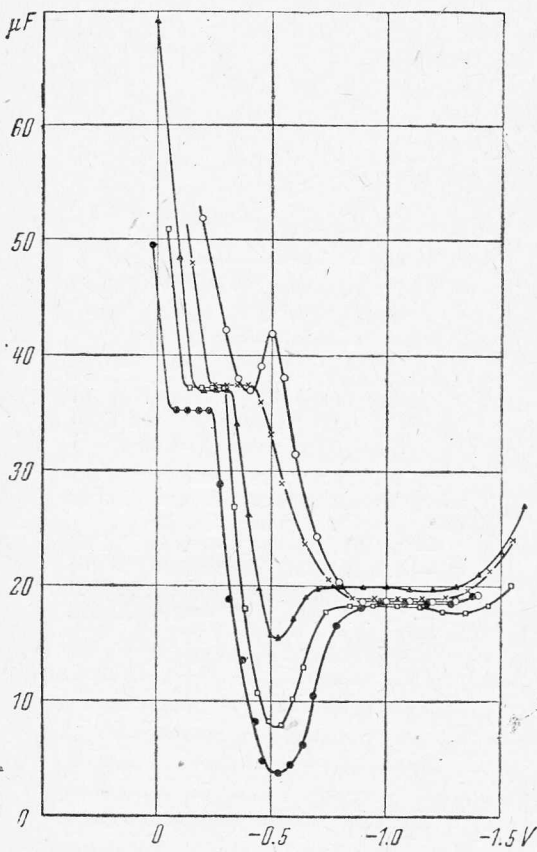
Фиг. 3. Зависимость ψ_1 -потенциала от концентрации ионов лантана (Левина и Заринский).

Δ — $0,001 N HCl$, $\circ$ — $0,01 N HCl$, $\square$ — $0,1 N HCl$ [вычислено по теории Штерна]. $\blacktriangle$ — $0,001 N HCl$, $\bullet$ — $0,01 N HCl$, $\blacksquare$ — $0,1 N HCl$ [по ур-нию (1а)]

перенапряжения можно определить таким путем величину ψ_1 . Найденные этим способом значения ψ_1 были сопоставлены со значениями, вычисленными по теории Штерна, предполагая отсутствие специфической адсорбции и значение емкости гельмгольцевского слоя равное 19 микрофарадам на 1 см^2 ; результаты этого расчета даны на фиг. 3. Как видно, зависимость ψ_1 -потенциала от концентрации в общем удовлетворительно согласуется с теорией Штерна, но опытные значения по своей абсолютной величине всегда меньше вычисленных, т. е. двойной слой имеет менее диффузное строение, чем это требуется по теории Штерна.

Фильпот [20] сравнивал значение заряда поверхности ртути, измеренного на каплю ртути, с величиной, вычисленной по теории Штерна, принимая емкость гельмгольцевского слоя равной 23 микрофарадам на 1 см^2 для катионного слоя и 55 микрофарадам на 1 см^2 для анионного слоя, и нашел удовлетворительное согласие. Ему удалось дойти до $0,001 N$ концентрации растворов, и опытные кривые, полученные им, обнаруживают вблизи точки нулевого заряда уменьшение емкости. Однако количественное определение степени диффузности по этим данным, повидимому, является невозможным. Представлялось весьма желательным получить возможность исследовать строение двойного слоя еще каким-нибудь независимым методом. Такая возможность дается измерениями емкости двойного слоя; однако, как раз для разбавленных растворов, которые представляют наибольший интерес, измерения емкости являются затруднительными из-за большого сопротивления раствора. Эти трудности были преодолены в самое последнее время в работе, выполненной Проскурниным и Ворсиной [21] в Институте

им. Карпова; при этом они пользовались переменным током с одним периодом в секунду и измеряли колебания потенциала непосредственно короткопериодным гальванометром. Применение переменного тока такой низкой частоты позволяет при подходящем расположении электродов производить измерения емкости при концентрациях порядка $10^{-3} N$, а в кислотах даже $10^{-4} N$. Результаты этих измерений, точность которых составляет, примерно, 5%, даны на фиг. 4, взятой из работы Ворсиной. Ординаты выражают емкость в микрофарадах на 1 см^2 , а абсциссы — потенциал φ , измеренный относительно нормального каломельного электрода. Нужно иметь в виду, что измерения переменным током дают непосредственно значение дифференциальной емкости, т. е. $\frac{\partial \epsilon}{\partial \varphi}$, где ϵ — заряд поверхности ртуты.



Фиг. 4. Зависимость емкости ртутного электрода от концентрации электролита (Ворсина).
 ○○○ — 1 N KCl; ××× — 0,1 N KCl,
 ▲▲▲ — 0,01 N KCl, □□□ — 0,001 N KCl,
 ●●● — 0,0001 N HCl

Из теории Гуи и Штерна следует, что двойной слой имеет наиболее диффузное строение вблизи точки нулевого заряда. При возрастании абсолютного значения ϵ происходит подтягивание ионов к поверхности и двойной слой переходит от диффузного к недиффузной структуре. Вследствие этого средняя толщина двойного слоя должна иметь максимальное, а величина емкости — минимальное значение в точке нулевого заряда. Как видно на фиг. 4, экспериментальные кривые не обнаруживают такого минимума ни в случае нормального, ни в случае децинормального раствора KCl. Изменения емкости вблизи нулевой точки, связанные с изменением степени диффузности, при высоких концентрациях полностью перекрываются теми изменениями, которые происходят при замене во внешней обкладке двойного слоя ионов одного знака другим.

Кривая децинормального раствора состоит из двух почти горизонтальных площадок, соответствующих двойному слою, образованному из анионов ($\frac{\partial \epsilon}{\partial \varphi} \sim 36$) и катионов ($\frac{\partial \epsilon}{\partial \varphi} \sim 19$) и соединительной ветви с промежуточными значениями емкости; при более значительных положительных или отрицательных значениях заряда поверхности наблюдается возрастание величины емкости, связанное с деформацией ионов.¹ Никаких указаний на

¹ На кривой нормального раствора наблюдается, кроме того, небольшой максимум величины $\frac{\partial \epsilon}{\partial \varphi}$, уже описанный раньше [22]. Появление этого максимума указывает на быстрое внедрение анионов в поверхностный слой вблизи точки нулевого заряда при уменьшении катодной поляризации, связанное, быть может, с наличием ван-дер-ваальсовых сил взаимодействия между адсорбированными анионами, уменьшающих взаимное электростатическое отталкивание.

диффузную структуру двойного слоя эта кривая не дает. Однако уже на кривой $0,01 N$ раствора появляется вблизи точки нулевого заряда, правда еще слабо выраженный, минимум, а в $0,001 N$ и $0,0001 N$ растворах этот минимум, наблюдаемый при $\varphi = -0,53$ в прекрасном соответствии с определением положения точки нулевого заряда по электрокапиллярным данным, оказывается уже очень сильно выраженным. Представлялось интересным сравнить результаты этих измерений со значениями $\frac{\partial \varepsilon}{\partial \varphi}$, вычисленными по теории Штерна. Если считать, что ионы не адсорбируются специфически, пренебречь влиянием заполнения поверхности на адсорбцию и принять толщину гельмгольцевского слоя равной диаметру молекулы воды, то уравнения теории Штерна могут быть представлены в следующем виде [15]:

$$\varepsilon = K(\varphi - \psi_1) = 2cdF \sin \text{hyp} \frac{\psi_1 F}{RT} + 4c\lambda F \sin \text{hyp} \frac{\psi_1 F}{2RT}, \quad (2)$$

где d — диаметр молекулы воды ($3,1 \cdot 10^{-8}$ см), λ — толщина ионной атмосферы для одно-одновалентного электролита при данной концентрации по Гуи-Дебаю, K — емкость не диффузного слоя и концентрация c выражена в г-эквивалентах на 1 см^3 . Первый член правой части ур-ния (2) выражает, как известно, заряд не диффузной, а второй — диффузной части двойного слоя. Ур-ние (2), однако, не может быть использовано для вычисления $\frac{\partial \varepsilon}{\partial \varphi}$ и сравнения полученной величины с опытными данными во всем доступном измерению интервале потенциалов, так как оно предполагает постоянство величины K при всех значениях φ , в действительности же значения K для положительно и отрицательно заряженной поверхности, несомненно, различны. Я поэтому попробовал модифицировать ур-ние (2), введя два значения емкости гельмгольцевского слоя K_1 и K_2 , характерные соответственно для двойного слоя, образованного из анионов и катионов. При этих условиях величину K в ур-нии (2) нужно рассматривать как переменную, зависящую от концентрации анионов и катионов в гельмгольцевском слое. Так как эти концентрации пропорциональны соответственно $\exp \frac{\psi_1 F}{RT}$ и $\exp \left(-\frac{\psi_1 F}{RT}\right)$, то величину K проще всего принять равной

$$K = \frac{K_1 \exp \frac{\psi_1 F}{RT} + K_2 \exp \left(-\frac{\psi_1 F}{RT}\right)}{\exp \frac{\psi_1 F}{RT} + \exp \left(-\frac{\psi_1 F}{RT}\right)}. \quad (3)$$

Физический смысл ур-ния (3) соответствует гельмгольцевскому слою, состоящему из двух параллельно соединенных конденсаторов, заряженных до того же потенциала $\varphi - \psi_1$. Фильм,от пользовался иным методом сочетания обеих ветвей кривой емкости, которому, однако, повидимому, не отвечает какая-либо физическая картина.

Если подставить это значение K в ур-ние (2), то из него нетрудно получить следующие соотношения:

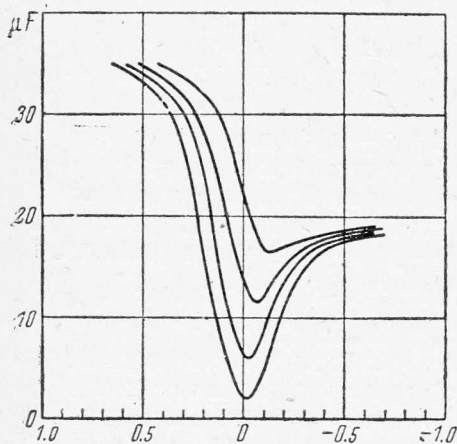
$$\varphi = \psi_1 + \frac{2cdF}{K} \sin \text{hyp} \frac{\psi_1 F}{RT} + \frac{4c\lambda F}{K} \sin \text{hyp} \frac{\psi_1 F}{2RT}; \quad (4)$$

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial \varphi} = KA : \left\{ A + K - \frac{1}{2} (K_1 - K_2) \frac{(\varphi - \psi_1) F}{RT} \cos \text{hyp}^{-2} \frac{\psi_1 F}{RT} \right\}, \quad (5)$$

где

$$A = \frac{2cF^2}{RT} \left(d \cos \text{hyp} \frac{\psi_1 F}{RT} + \lambda \cos \text{hyp} \frac{\psi_1 F}{2RT} \right).$$

С помощью ур-ний (4), (5) и (3) нетрудно вычертить кривую, которая дает величину емкости $\frac{\partial \varepsilon}{\partial \varphi}$ как функцию φ . Таким образом были вычислены кривые фиг. 5, принимая $K_1 = 38$ и $K_2 = 20 \mu\text{F}/\text{см}^2$ (значения на оси абсцисс отсчитаны от точки нулевого заряда). Как видно из сопоставления фиг. 4 и 5, общее расположение и форма кривых, вычисленных по теории Штерна, весьма напоминают собой опытные кривые. Однако вычисленные значения емкости лежат значительно ниже наблюдаемых; так, минимальное наблюдаемое значение емкости для 0,0001 N раствора равно 3,9, между тем как расчет по ур-нию (5) даст $\frac{\partial \varepsilon}{\partial \varphi} = 2,15$, а по теории диффузного слоя Гуи 2,36 микрофарады на 1 см². Таким образом подтверждается вывод,



Фиг. 5. Зависимость емкости от концентрации электролита по теории Штерна. 0,1, 0,01, 0,001 и 0,0001 N растворы

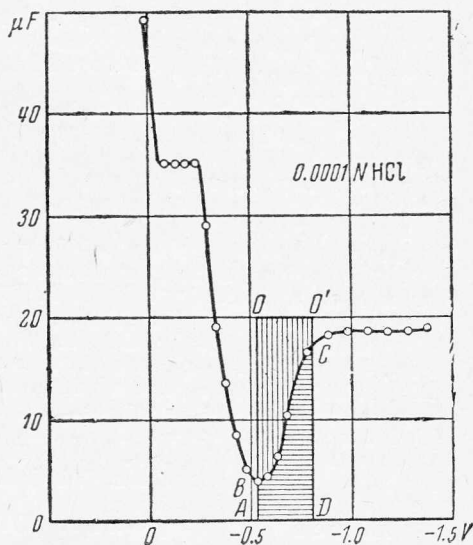
полученный из данных по перенапряжению, согласно которому реальный двойной слой менее диффузен, чем этого следовало бы ожидать по теории. Это отклонение указывает на наличие специфических, т. е. не зависящих от заряда, притягательных сил между поверхностью металла и ионами. Этот адсорбционный эффект, однако, не может быть идентичен с тем, который наблюдается при более высоких концентрациях. Действительно, повышенная емкость наблюдается по обе стороны точки нулевого заряда, т. е. указанное взаимодействие должно быть приписано как катионам, так и анионам, между тем, как это хорошо известно из электрокапиллярных данных, при более высоких концентрациях неорганические катионы обнаруживают отрицательную, а не положительную адсорбцию [23]. Приходится предположить, что мы имеем здесь дело с притяжением, которое на близких расстояниях переходит в отталкивание. Возможно, что на больших расстояниях проявляются те силы изображения, которые были постулированы Герней [24] и которые пока по неизвестным причинам не наблюдаются, когда ионы находятся в непосредственной близости к поверхности ртутного электрода. Из сказанного ясно, что наблюдаемые отклонения от теории Штерна не могут быть устранены введением специфического адсорбционного потенциала для ионов в той форме, в которой это было предложено самим автором этой теории. Мы не можем поэтому непосредственно использовать теорию Штерна для вычисления ψ_1 -потенциалов, которые нас в первую очередь интересуют. Эти значения, однако, могут быть все же получены из опытных значений емкости, если сохранить только одно предположение теории Штерна, а именно, принять, что гельмгольцевский двойной слой имеет постоянное значение емкости. Это предположение, неправильное, как это было указано выше, для всей кривой в целом, несомненно, является законным для значительной части кривой, которая соответствует не слишком большим, но и не слишком малым отрицательным зарядам поверхности (гельмгольцевский слой из недеформированных катионов), так как в этом интервале при более высоких концентрациях, как это видно из фиг. 4, опытные значения $\frac{\partial \varepsilon}{\partial \varphi}$, действительно, обнаруживают удовлетворительное постоянство. В разбавленных растворах в этой части кривой можно, следовательно, использовать первое уравнение теории Штерна

$$\varepsilon = K(\varphi - \psi_1), \quad (6)$$

вывод которого не содержит никаких иных допущений, кроме допущения о постоянстве емкости, нами оговоренного. Поскольку измерения емкости в разбавленных растворах позволяют найти значение потенциала, для которого $\varepsilon = 0$, и величину $\frac{\partial \varepsilon}{\partial \varphi}$, мы можем с их помощью найти величину ε для любого φ ; она определяется площадью $ABCD$ (фиг. 6). Если AO равно K , то площадь $BOO'C$, деленная на K , согласно ур-нию (6), дает величину ψ_1 . Этот простой графический расчет величины ψ_1 требует знания величины K , которую мы можем найти из экспериментальной кривой $\frac{\partial \varepsilon}{\partial \varphi}$ как предел,

к которому эта величина приближается при увеличении φ . При той точности измерений, которая была до сих пор реализована, можно определить величину K только с некоторым приближением; поэтому определение ψ_1 -потенциала описанным методом делается неточным, если наблюдаемые значения $\frac{\partial \varepsilon}{\partial \varphi}$ уже мало изменяются с потенциалом. В той же части кривой, в которой величина $\frac{\partial \varepsilon}{\partial \varphi}$ еще заметно снижена по сравнению со своим предельным значением, некоторый произвол в выборе величины K мало сказывается на результате вычисления ψ_1 .

Так, при концентрации $0,001 N$ и $\varphi = -0,73$ (0,2 катоднее точки нулевого заряда), указанный способ расчета дает $\psi_1 = -0,067$ при $K = 20$ и $\psi_1 = -0,06$ при $K = 19$. По теории Штерна при $K = 20$ при этом потенциале получается $\psi_1 = -0,11$. Представлялось весьма интересным сравнить эти значения ψ_1 со значениями, полученными с помощью ур-ния (1a) из данных по перенапряжению. К сожалению, значение $\varphi = 0,73$ при $c = 0,001 N$ соответствует величине η , равной всего лишь 0,28, между тем как измерения Левиной и Заринского [19] начинаются с $\eta = 0,52$, для более же отрицательных φ наш расчет ψ_1 делается ненадежным. Если проэкстраполировать кривые перенапряжения, полученные Левиной и Заринским, до значения $\eta = 0,28$, то из сравнения перенапряжений, наблюдаемых в чистой HCl и в присутствии избытка $LaCl_3$, получается $\psi_1 = -0,06$ в хорошем согласии с результатами измерений емкости. Ниже приведено еще несколько значений, полученных для ψ_1 по ур-нию (6), в $0,0001 N HCl$, принимая $K = 20$, и соответствующие величины, вычисленные по теории Штерна. Потенциалы φ отсчитаны не от нормального электрода, а от точки нулевого заряда



Фиг. 6. Вычисление ψ_1 -потенциала из экспериментальных значений емкости электрода

$10^{-4} N HCl$		$K = 20$
ψ_1 по ур-нию (6)	ψ_1 по теории Штерна	
-0,1	-0,076	-0,085
-0,2	-0,123	-0,147
-0,3	-0,141	-0,177

Совпадение результатов определения величины ψ_1 по кривым емкости и по перенапряжению, хотя и не проверенное пока на достаточном опытном материале, заставляет нас считать эти значения ψ_1 достаточно надежными.

Приводимые в литературе значения ζ -потенциала, полученные из электрокинетических данных, лежат, обычно, несколько ниже вычисленных нами значений ψ_1 , что можно было бы объяснить недостаточной точностью предположений, лежащих в основе теории электрокинетических явлений; однако значения, полученные в последнее время для стекла Рутгерс, Верленде и Муркенс [25] с учетом поверхностной электропроводности, весьма близки к приведенным здесь значениям.

Физико-химический институт
им. Карпова

ЛИТЕРАТУРА

1. Billitzer, *Drudes Ann.*, **11**, 902 (1903); *Trans. Am. Elektrochem. Soc.*, **57** (1930); *Palmaer, Z. physikal. Ch.*, **59**, 129 (1907); Фрумкин, *Ж. физ. хим.*, **5**, 240 (1934); *Freundlich u. Mäkel, Zeitschr. Elektrochem.*, **15**, 161 (1909).
2. Pauli u. Valko, *Elektrochemie der Kolloide*, с. 346 (1929).
3. Н. Бах, *Koll. Z.*, **64**, 153 (1933); Пилоян, Криворучко и Н. Бах, там же, 287.
4. Брунс, Бурштейн, Федотов и Лившиц, *Ж. физ. хим.*, **11**, 7 (1938) и в особенности еще неопубликованные опыты Бурштейн и Кучинского.
5. Шлыгин, Фрумкин и Медведовский, *Acta Physicochimica*, **4**, 911 (1936); Фрумкин и Шлыгин, там же, **5**, 819 (1936), *ср. Verwey u. de Boer, Rec. Trav. Chim. P. B.* **55**, 675 (1936).
6. Реннусвик, *J. Chem. Soc., London*, 2600 (1927); 551, 2108 (1928); 618, 623 (1929); 1447 (1930); *Koll. Z.*, **49**, 407 (1929); **54**, 21 (1930); *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 4621 (1930); Pauli u. Baczewski, *Monatshefte f. Chemie*, **69**, 204 (1936); Pauli u. Schild, *Koll. Z.*, **72**, 165 (1936).
7. Фрумкин, *Trans. Far. Soc.*, **31**, 69 (1935).
8. Н. Бах и Балашева, *Ж. физ. хим.*, **7**, 43 (1936); Н. Бах и Раков, там же, **10**, 18 (1937); Зимин и Н. Бах, *Acta Physicochimica*, **11**, 1 (1939).
9. Балашева и Н. Бах, *Ж. физ. хим.*, **10**, 575 (1937); *Nature*, **137**, 617 (1936).
10. Балашева и Фрумкин, *ДАН*, **20**, 449 (1938).
11. Kruyt u. Oosterman, *Koll. Beih.*, **48**, 377 (1938).
12. Фрумкин и Шлыгин, *Acta Physicochimica*, **5**, 819 (1936).
13. Фрумкин, *Ж. физ. хим.*, **49**, 207 (1917); Craxford, *Phil. Mag.* (7) **16**, 268 (1933); Craxford, Gatty u. McKay, *Phil. Mag.* (7) **23**, 1079, (1937).
14. Christiansen, *Ann. Phys.* (4), **12**, 1072 (1903).
15. Фрумкин, *Z. physikal. Ch.*, (A), **164**, 121 (1933).
16. Stern, *Z. Elektrochem.*, **30**, 508 (1924).
17. Иофа, Кабанов, Кучинский и Чистяков, *Acta Physicochimica*, **10**, 317 (1939).
18. Herasymenko u. Slendyk, *Z. physikal. Ch.*, (A), **149**, 123 (1930).
19. Левина и Заринский, *Acta Physicochimica*, **7**, 485 (1937).
20. Philpot, *Phil. Mag.* (7), **13**, 775 (1932).
21. Проскурнин и Ворсина, *ДАН*, **24**, 915 (1939); Ворсина и Фрумкин, там же 918.
22. Проскурнин и Борисова, *Acta Physicochimica*, **4**, 819 (1936).
23. Фрумкин, *Sow. Phys.*, **4**, 364 (1933).
24. Gurney, *Proc. Royal Soc.*, (A), **134**, 144 (1931).
25. Rutgers, Verlende u. Moorkens, *Proc. Kon. Ak. Wet. Amsterdam*, **41**, 763 (1938).