

О РАЗНОСТИ ПОТЕНЦИАЛОВ НА ГРАНИЦЕ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ С ВОЗДУХОМ

Р. И. Каганович, А. Н. Фрумкин

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Литературные данные о зависимости поверхностного потенциала на границе раствор/воздух от концентрации электролита в области разбавленных растворов различны.

По данным Геровича [1], при переходе от 0,01 N KCl к более разбавленным растворам электролитов (10^{-6} — 10^{-3} N) наблюдались небольшие сдвиги потенциала в положительную сторону и потенциал «чистой» воды оказывался примерно на 24 мВ положительнее поверхностного потенциала 0,01 N KCl. При повышении концентрации электролита или добавлении многозарядных катионов положительный потенциал воды исчезал. Концентрация электролита, при которой наблюдалось исчезновение потенциала, зависела от природы катиона. Клейн и Ланге [2] нашли, что поверхностный потенциал раствора не изменяется в области концентрации от $7 \cdot 10^{-7}$ до 10^{-1} N. Бюль [3], измеряя величины потенциала раствора с концентрацией от 10^{-4} до 10^{-1} N методом вертикальной струи Кенрикса, нашел, что адсорбированный скачок потенциала на границе вода/воздух равен 5,5 мВ. В работе Эксеровой [4], посвященной исследованию влияния адсорбции поверхностно-активных веществ и состава раствора на потенциал диффузного электрического слоя (ϕ_0) на границе раствор/воздух, ϕ_0 находилось из зависимости толщины равновесной жидкой пленки от приложенного давления [5]. Для разбавленных растворов KCl (10^{-5} N) в отсутствие поверхностно-активных веществ, ϕ_0 оказалось равным 27 мВ; величина ϕ_0 еще более возрастала при дальнейшем разбавлении и зависела от pH.

В связи с этими данными мы вновь вернулись к исследованию зависимости поверхностных потенциалов в разбавленных растворах KCl от концентрации. Особое внимание нами было обращено на очистку реактивов и воды.

Адсорбционный скачок потенциала ($\Delta\chi$) измерялся методом радиоактивного зонда [6], в оформлении, описанном в [7]. В этом варианте источник α -излучения отделен от измерительного электрода (золотой сеточки). В качестве регистрирующего прибора применялся электрометрический усилитель постоянного тока У1—2. Величина $\Delta\chi$ определялась как разность между измеренными ЭДС двух цепей: 1) нас.к.э./нас.KCl/ 10^{-2} N KCl/воздух/зонд и 2) нас.к.э./нас.KCl/исследуемый раствор/воздух/зонд. Экспериментальные значения $\Delta\chi$ были исправлены на величину диффузионного потенциала на границе x N KCl/ 10^{-2} N KCl (x от 10^{-5} до 10^{-3}), рассчитанную по формуле Гендерсона [8], принимая подвижности катиона K⁺ и аниона Cl⁻ равными соответственно 64,5 и 65,3 (при 18° C). Поправка не превышала 1 мВ.

Несмотря на небольшой разброс данных, измерения показали, что адсорбционный скачок потенциала на границе раствор/воздух для разбавленных растворов во всяком случае не превышает 5—6 мВ, что близко к результатам Бюля [3] и в пределах 2—3 мВ не зависит от концентрации электролита в интервале концентраций 10^{-3} — 10^{-5} N. Аналогичные результаты были получены в разбавленных растворах KI и КОН. В указанных пределах концентраций не наблюдается зависимости от pH раствора.

Причина расхождения с выводами Эксеровой остается неясной. Приходится предположить, что разности потенциалов, возникающие на поверхности тонкой пленки, существенно отличаются от скачка потенциала на свободной поверхности воды с обычными геометрическими размерами. Расхождение можно было бы также объяснить, предполагая немонотонный ход потенциала в зависимости от расстояния от границы раздела. В этом случае в наших опытах мог бы измеряться суммарный эффект, а в опытах Эксеровой только часть его. Однако различную зависимость от pH раствора трудно объяснить на основании такой схемы.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Фрумкин, З. А. Иоффа, М. А. Герович, Ж. физ. химии, **30**, 1456 (1956).
2. O. Klein, E. Lange, Z. Elektrochem., **43**, 570 (1937).
3. A. Bühl, Ann. Phys., (4) **84**, 211 (1927).
4. D. Exerowa, Kolloid-Z., **232**, 703 (1969).
5. A. Scheludko, D. Exerowa, Kolloid.-Z., **165**, 148 (1959); **168**, 24 (1960).
6. J. Guyot, Ann. physique, (10) **2**, 501 (1924); А. Н. Фрумкин, Сб. Тр. Химическ. Ин-та им. Л. Я. Карпова, вып. 4, 75 (1925); Z. phys. Chem., **116**, 485 (1925).
7. B. Kamienski, J. Czarnicki, Bull. Acad. Pol. Sc. Ser. Chim., **12**, 407 (1964).
8. L. Henderson, Z. phys. chem., **63**, 325 (1908).