ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXIV 1960 № 9

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОЧЕК НУЛЕВОГО ЗАРЯДА НА АМАЛЬГАМЕ ТАЛЛИЯ МЕТОДОМ ИЗМЕРЕНИЯ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ ЕМКОСТИ

Л. И. Богуславский и Б. Б. Дамаскин

Для исследования строения двойного слоя и для понимания механизма электродных процессов необходимо знание потенциала нулевого заряда электрода. Поэтому определение точек нулевого заряда представляет интерес для электрохимической кинетики. В случае жидких электродов этот процесс не представляет затруднений; подробный обзор известных методов был недавно дан Грэмом и сотрудниками [1]. Однако описанные методы неприменимы для определения точек нулевого заряда на твердых электродах. В этом случае положение точки нулевого заряда может быть установлено либо по максимуму кривой зависимости твердости металла от потенциала [2], либо, точнее, при помощи измерения емкости двойного слоя в разбавленных растворах. Как следует из теории двойного слоя [3], при отсутствии специфической адсорбции вблизи точки нулевого заряда степень диффузности двойного слоя наибольшая, и, следовательно, емкость его наименьшая. Таким образом, точка нулевого заряда может быть найдена по положению минимума на кривой дифференциальной емкости, измеренной в разбавленных растворах неадсорбирующихся электролитов. Этим методом были определены нулевые точки свинца, таллия, кадмия и некоторых других твердых металлов, а также окислов с электронной проводимостью [4—7]. Однако в количественной форме теория двойного слоя до сих пор могла быть применена лишь в случае жидкого ртутного электрода ввиду недостаточной точности измерений на твердых металлах.

В настоящей работе метод измерения дифференциальной емкости был применен для определения точки нулевого заряда на электроде из амальгамы таллия. Потенциалы нулевого заряда на амальгамах таллия были измерены А. Н. Фрумкиным и А. В. Городецкой [8] при помощи электрокапиллярных кривых; А. Н. Фрумкиным и Ф. Дж. Сервисом [9] по методу нулевых растворов, а также А. В. Городецкой и Б. Н. Кабановым [10] при помощи метода краевых углов. Все три метода дали хорошо совпадающие результаты, которые в настоящей работе могли быть использованы для проверки метода дифференциальной емкости применительно к амальгамным электродам.

Известно, что емкость на идеально поляризуемых электродах не зависит от частоты применяемого для измерений переменного тока [11,12]. В то же время в случае твердых электродов обычно наблюдается дисперсия емкости с частотой, мало зависящая от потенциала и в некоторых случаях, по-видимому, уменьшающаяся при выглаживании поверхности металла [4—6, 13]. В связи с этим представляло интерес изучить также влияние частоты переменного тока на абсолютную величину емкости двойного слоя на амальгамном электроде в зависимости от концентрации амальгамы.

Экспериментальная часть

Методика. В настоящей работе для измерения емкости амальгамного капельного электрода использовали схему импедансного моста, описанную в принципе Грэмом [11] и В. И. Мелик-Гайказяном [12] с некоторыми изменениями, внесенными одним из авторов [14]. Спецификой измерения дифференциальной емкости на капельном электроде является изменение емкости двойного слоя и сопротивления раствора с ростом капли. Площадь капли s в момент баланса моста можно найти на формуле

$$s = km^{2/3}\tau^{2/3}, \qquad (1)$$

зная массу амальгамы m, вытекающую из капилляра в единицу времени, и время τ, прошедшее с момента отрыва капли до момента баланса моста. Коэффициент $k = \sqrt[3]{36\pi/\rho^2}$ (где ρ—плотность амальгамы). Для определения времени τ применяли электрические часы с делением в 0,01 сек. Включение и выключение часов производили автоматически при помощи реле, схема которого приведена на рис. 1.

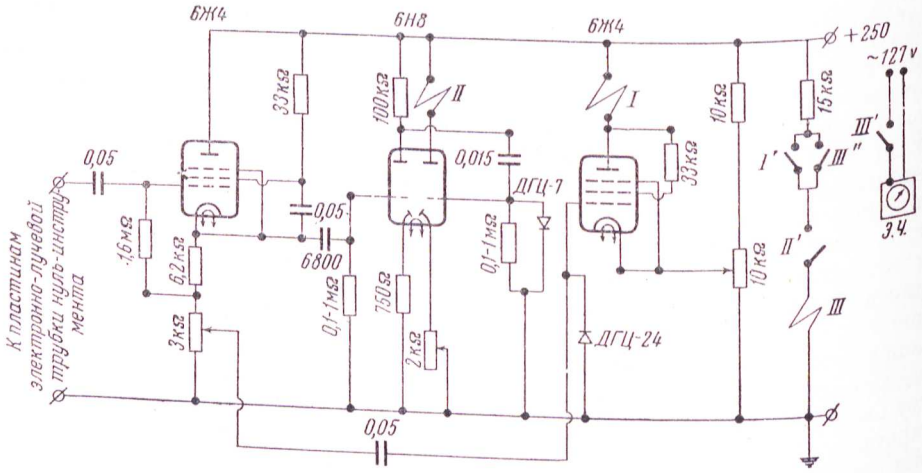

Рис. 1. Схема реле для автоматического включения и выключения электрических часов

Реле работает следующим образом. В момент отрыва капли в измерительной диагонали моста наблюдается импульс напряжения, так как сопротивление системы возрастает, а емкость падает почти до нуля. Этот сигнал с пластин электронно-лучевой трубки нуль-инструмента проходит через катодный повторитель, собранный на первой лампе *6Ж4*, детектируется диодом *Д1 Ц-24* и отпирает вторую лампу *6Ж4*, которая заперта в отсутствие сигнала. Реле *I* замыкает контакты *I'*. Вторая половинка лампы *6Н8* при отсутствии баланса заперта, так как на сетку подается сигнал отрицательной полярности благодаря диоду *ДГЦ-7*. Реле *II*, включенное в анодную цепь этой лампы, не работает, а так как оно имеет нормально-замкнутые контакты *II'*,то реле *III* замыкает контакты *III'* и включает электрочасы.Поскольку реле *III* имеет блокировку *III''*, то часы включены до тех пор, пока не разомкнется реле *II*. Это соответствует моменту баланса моста, когда разность потенциалов в измерительной диагонали моста равна нулю. В этот момент напряжение, запирающее вторую половинку лампы *6Н8*, минимально, лампа отпирается, и через обмотку реле *II* течет ток. Контакты *II'* размыкаются и прерывают ток в обмотке реле *III*, которое таким образом выключает часы.

Исследуемым электродом в настоящей работе служил капельный электрод из амальгамы таллия. Его отличие от обычных полярографических электродов заключалось в том, что для более равномерной поляризации кончик капилляра оттягивали с целью устранения экранировки капли краями капилляра [11]. Вспомогательным электродом служила платиновая сфера, симметрично окружавшая капельный электрод и имевшая два выреза: сверху для ввода капилляра и снизу — для удаления отрывающихся капель амальгамы. В качестве электрода сравнения использовали нормальный каломельный электрод (н. к. э.); все данные по потенциалам приведены в работе в вольтах против н. к. э. Измерения проводили на частотах 50, 400, 2500 и 10 000 *гц*. В растворах с концентрацией ниже 0,01 *N* применение частот выше 400 *гц* было затруднительно из-за малой чувствительности моста, так как емкостное сопротивление в этом случае становится гораздо меньше омического.

Особенностью работы с амальгамными электродами является возможность легкого окисления амальгамы. В результате этого происходит засорение капилляра, и скорость

вытекания амальгамы может меняться, что неизбежно приведет к ошибкам в определении поверхности капли [см. уравнение (1)]. Обычно, чтобы избежать этих нежелательных последствий, через систему, в которой находится амальгама, длительное время продувается водород. В настоящей работе эта трудность была преодолена следующим образом. Используемый в работе капилляр непосредственно припаивали к сосуду, в котором находилась амальгама таллия. Поверх амальгамы наливали слой бидистиллата, и амальгаму подвергали сильной катодной поляризации. В этом случае окисления амальгамы не происходило, и скорость ее вытекания из капилляра оставалась постоянной в пределах ошибок опыта.

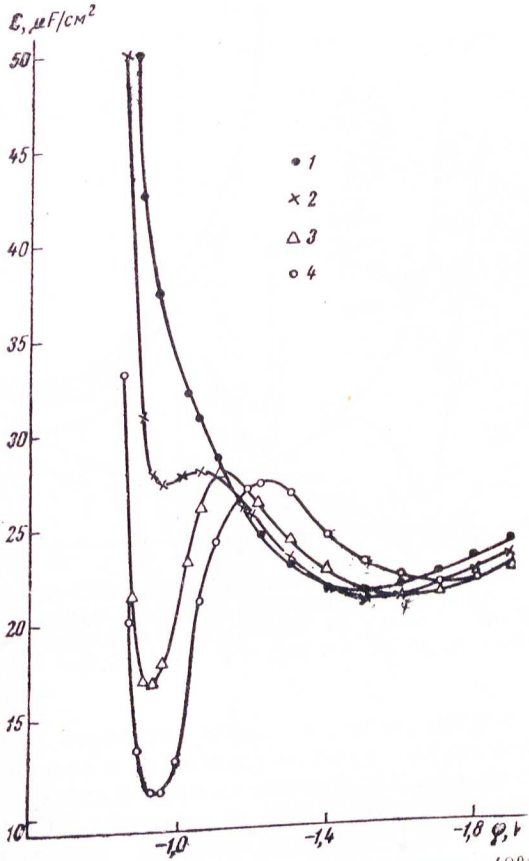

Рис. 2. Кривые дифференциальной емкости 40%-ной амальгамы таллия в растворах NaF при 400 *гц*: *1* — 0,9; *2* — 0,1; *3* — 0,01; *4* — 0,002 *N*

Амальгаму приготовляли из металлического таллия высокой степени чистоты и ртути, предварительно очищенной обычным методом, а затем дважды перегнанной в вакууме. Анализ амальгамы производили по методике Даниэльса [15]. Для этого навеску амальгамы помещали в избыток титрованной серной кислоты и через капилляр, погруженный в амальгаму, просасывали воздух. После разложения амальгамы избыток кислоты оттитровывали. Все соли дважды перекристаллизовывали из бидистиллата и прокаливали. Для приготовления растворов применяли бидистиллат. Перед опытом через исследуемый раствор для удаления растворенного кислорода в течение 1,5 час. пропускали ток очищенного водорода. Все опыты производили при комнатной температуре 18—20°.

Результаты измерений дифференциальной емкости. Нами были измерены кривые емкости 40%-ной амальгамы таллия в 0,9; 0,1; 0,01; и 0,002 *N* растворах NaF на частоте 400 *гц*. Полученные данные приведены на рис. 2. Как видно из рисунка, минимум на кривой емкости наиболее ярко выражен в 0,002 *N* NaF (10,8 μF/*см*²) и постепенно исчезает с увеличением концентрации раствора: 16,8 μF/*см*² в 0,01 *N* и 27,4 μF/*см*² в 0,1 *N*. В 0,9 *N* растворе NaF минимум на кривой

дифференциальной емкости полностью отсутствует, что указывает на связь минимума с диффузностью двойного слоя вблизи точки нулевого заряда. Действительно, потенциал минимума на кривой емкости в 0,01 N NaF, которая измерялась наиболее тщательно, равен — 0,925, а точка нулевого заряда 41,5%-ной амальгамы таллия, определенная в 1 N Na_2SO_4 методом электрокапиллярных кривых, лежит при — 0,930 [8]. Известно,

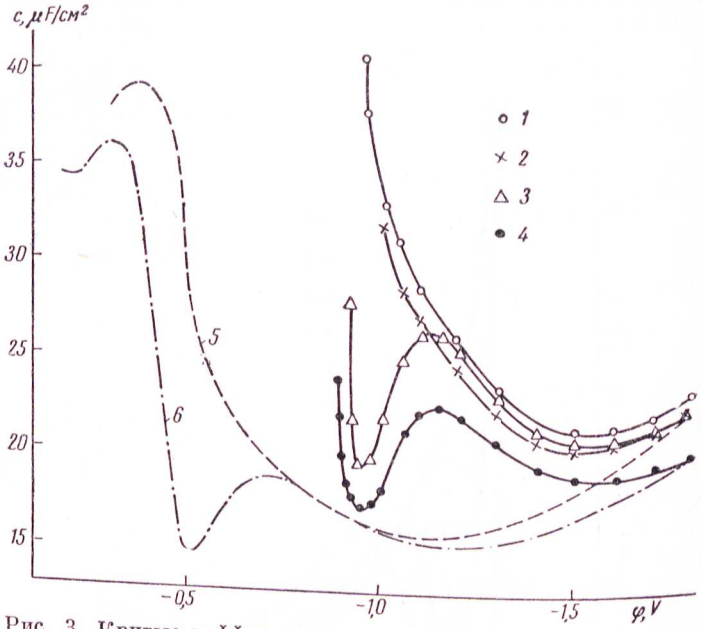

Рис. 3. Кривые дифференциальной емкости 40%-ной амальгамы таллия и ртути в растворах KCl. Амальгама Tl: *1* — ,1N, 400 *гц*; *2* — 0,1 N, 10 000 *гц*; *3* — 0,01 N, 400 *гц*; *4* — 0,01 N, 10 000 *гц*; ртуть: *5* — 0,1 N; *6* — 0,01 N

что минимум на кривых емкости вблизи нулевого заряда в присутствии поверхностно-активных анионов сдвигается в сторону отрицательных потенциалов [16]. На рис. 3 представлены кривые емкости 40%-ной амальгамы таллия, измеренные в 0,1 и 0,01 N растворах KCl при частотах 400 и 10 000 *гц*. В 0,01 N KCl минимум емкости лежит при потенциале —0,950, т. е. на 25 mV отрицательнее, чем в случае 0,01N NaF, не проявляющего специфической адсорбции на поверхности ртути [17]. Интересно отметить, что кривая дифференциальной емкости 40%-ной амальгамы таллия в 0,1 N NaF имеет минимум вблизи точки нулевого заряда, тогда как в случае ртути он отсутствует (рис. 2). Как показали расчеты, этот результат связан с тем, что емкость плотного слоя для 40%-ной амальгамы таллия заметно больше, чем для ртути. Однако при переходе к 0,1 N раствору KCl минимум на кривой емкости исчезает также и в случае 40%-ной амальгамы таллия (рис. 3), что опять-таки связано со специфической адсорбцией аниона Cl^-, уменьшающей диффузность двойного слоя вблизи точки нулевого заряда.

Для изучения зависимости положения точки нулевого заряда от концентрации амальгамы таллия нами были измерены кривые емкости более разбавленных амальгам таллия вплоть до 0,01%. Результаты измерений в 0,01 N NaF представлены на рис. 4. Как видно из рисунка, глубина минимума по мере разбавления амальгамы уменьшается, а сам минимум сдвигается в сторону положительных потенциалов. В случае 0,1%-ной амальгамы таллия минимум полностью исчезает. Резкий подъем кривой емкости слева от минимума вызван псевдоемкостью. Действительно, в случае обратимой электродной реакции, к которой в первом приближении может

быть отнесена реакция ионизации таллия, у поверхности электрода образуется равновесная концентрация ионов металла. Для различных амальгам таллия равновесная концентрация ионов Tl^+ в точке нулевого заряда была определена в работе А. Н. Фрумкина и Ф. Дж. Сервиса [9], причем было показано, что эта концентрация увеличивается с разбавлением амальгамы вплоть до 0,1%. С другой стороны, величина псевдоемкости тем

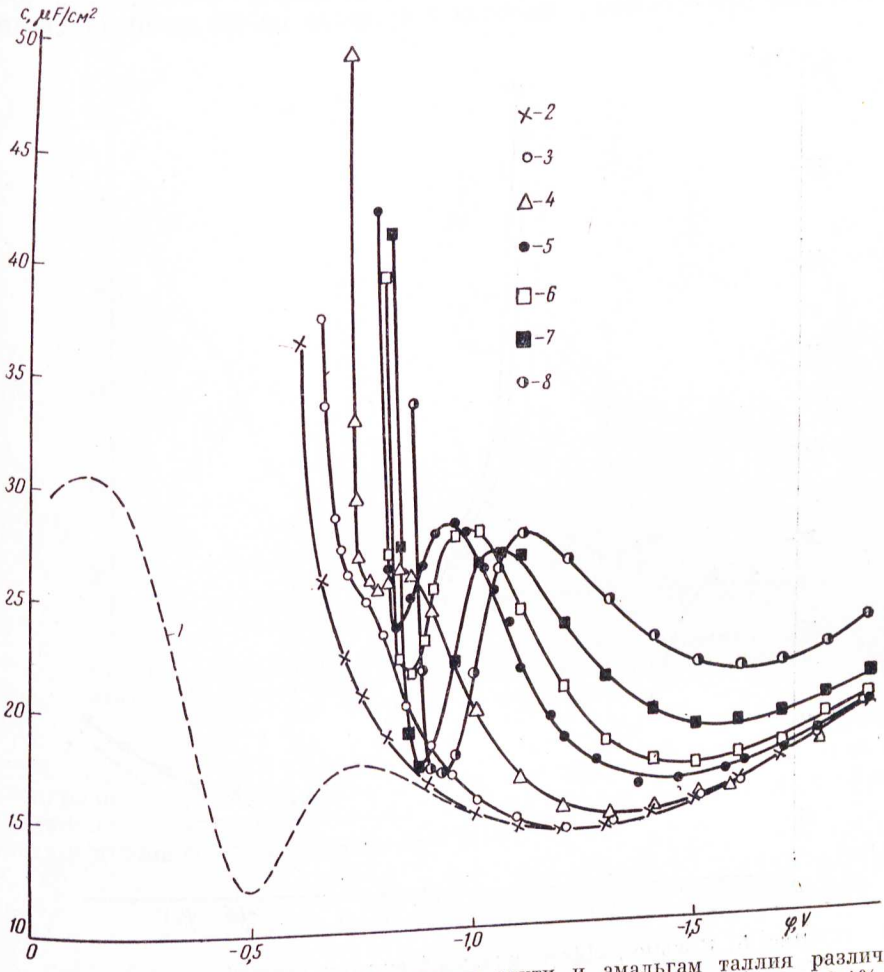

Рис. 4. Кривые дифференциальной емкости ртути и амальгам таллия различных концентраций в 0,01 *N* NaF при 400 *гц*: *1* — ртуть; *2* — 0,01% Tl; *3* — 0,1% Tl; *4* — 1,2% Tl; *5* — 5,0% Tl; *6* — 9,05% Tl; *7* — 19,22% Tl; *8* — 40,0% Tl

больше, чем выше равновесная концентрация ионов металла у поверхности электрода [18]. Таким образом, чем разбавленнее амальгама таллия, тем более сказывается псевдоемкость при определении точки нулевого заряда и тем меньше глубина минимума на кривой емкости. Естественно предположить, что вызванный псевдоемкостью подъем кривой может не только уменьшить глубину минимума, но и сместить его в сторону более отрицательных потенциалов. Действительно, сравнивая результаты, полученные для точки нулевого заряда на амальгамах таллия А. Н. Фрумкиным и А. В. Городецкой [8], а также А. Н. Фрумкиным и Ф. Дж. Сервисом [9], с потенциалами минимума емкости (рис. 4), нетрудно заметить, что в случае разбавленных амальгам потенциалы минимума лежат на 70—80 mV отрицательнее точек нулевого заряда, полученных при помощи электрокапиллярных кривых и методом нулевых растворов. Таким обра-

зом определение точки нулевого заряда по положению минимума на кривых емкости в разбавленных растворах приводит к правильным результатам лишь в случае концентрированной амальгамы таллия, когда равновесная концентрация ионов Tl^+ у поверхности электрода достаточно мала.

В настоящей работе исследовалась также зависимость емкости двойного слоя на амальгаме таллия от частоты переменного тока. Оказалось, что в случае разбавленных амальгам в пределах от 400 до 10 000 *гц* дис-

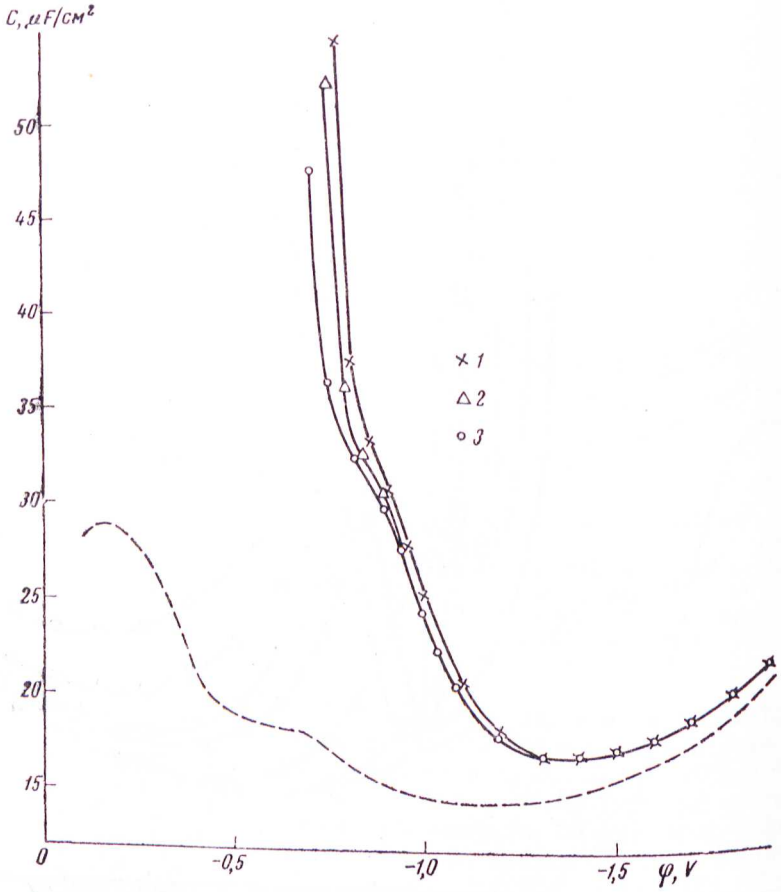

Рис. 5. Кривые дифференциальной емкости ртути (пунктирная кривая) и 4,6%-ной амальгамы таллия в 0,1 *N* NaF при частотах: *1* — 50; *2* — 400 и *3* — 10 000 *гц*

персия емкости с частотой отсутствует, за исключением самой положительной области потенциалов, где дисперсия связана с псевдоемкостью (рис. 5). Однако в случае 40%-ной амальгамы таллия дисперсия емкости с частотой наблюдается при всех потенциалах. На рис. 6 приведены кривые емкости 40%-ной амальгамы таллия в 0,1 *N* растворе NaF при частотах 50, 400 и 10 000 *гц*. Как видно из рисунка, в интервале потенциалов от — 1,9 и до — 1,4 разница в величинах емкости, измеренных при частотах 50 и 10 000 *гц*, составляет в пределах ошибок опыта 2 μF/см². При более положительных потенциалах наблюдается резкое возрастание дисперсии, связанное с влиянием псевдоемкости. Аналогичная зависимость емкости от частоты переменного тока была получена нами в случае 40%-ной амальгамы таллия в 0,9 и 0,01 *N* растворах NaF, а также в 0,1 и 0,01 *N* растворах хлористого калия (рис. 3).

Обсуждение результатов

Для подтверждения вывода о том, что минимум на кривых дифференциальной емкости в разбавленных растворах 40%-ной амальгамы таллия связан с диффузностью двойного слоя и, следовательно, определяет точку нулевого заряда, нами был произведен расчет кривых емкости для 40%-ной амальгамы таллия в 0,1; 0,01 и 0,002 N растворах, исходя из экспериментальной кривой в 0,9 N NaF. Дифференциальная емкость

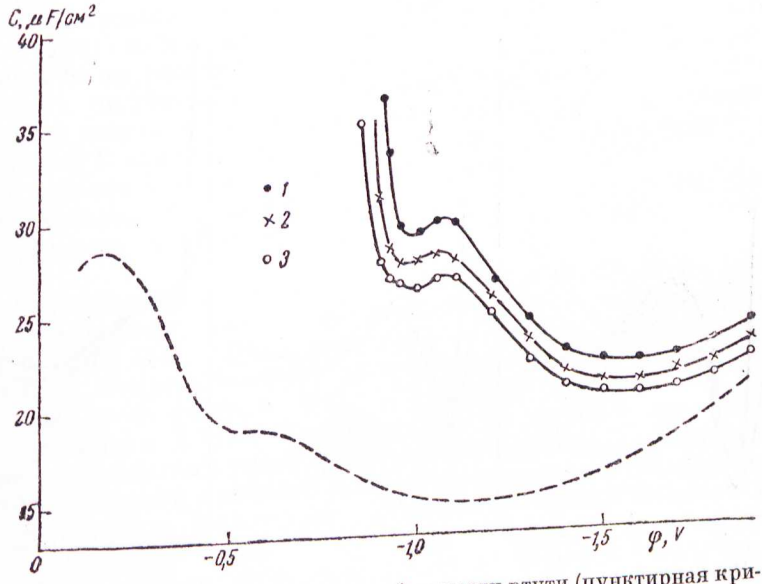

Рис. 6. Кривые дифференциальной емкости ртути (пунктирная кривая) и 40,0%-ной амальгамы таллия в 0,1 N NaF при частотах: 1 — 50; 2 — 400 и 4 — 10 000 *гц*

электрода может быть представлена как результат последовательного соединения двух конденсаторов, эквивалентных плотной и диффузной частям двойного слоя. Таким образом

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_г} + \frac{1}{C_д}, \tag{2}$$

где C — общая измеряемая емкость двойного слоя; $C_г$ — емкость плотной части двойного слоя, которая в случае отсутствия специфической адсорбции, согласно предположению Грэма [19], является функцией плотности заряда q и не зависит от концентрации раствора, и $C_д$ — емкость диффузного слоя, которую для 1-1-валентного электролита нетрудно рассчитать по уравнению [20]:

$$C_д = 19{,}49\,(137\,c + q^2)^{1/2}, \tag{3}$$

где q—заряд поверхности в μ кул/$см^2$ и c — концентрация раствора в *моль/л*. Расчет производился следующим образом. Сначала емкость в 0,9 N NaF, измеренная при 50 *гц*, представлялась в зависимости от заряда поверхности; причем заряд, соответствующий данному потенциалу, находился численным интегрированием по формуле:

$$q = \int_0^{\varphi_a} C d\varphi, \tag{4}$$

где φ_a — потенциал, измеренный относительно точки нулевого заряда 40%-ной амальгамы таллия. Затем по уравнению (2) из экспериментальных величин емкости и рассчитанных значений $C_д$ [уравнение (3)] определялась емкость плотного слоя $C_г$ в функции заряда электрода q. Используя найденные величины $C_г$ и рассчитанные значения $C_д$ для 0,1; 0,01 и 0,002 N растворов, по уравнению (2) рассчитывалась общая дифференциальная емкость для соответствующих растворов в зависимости от q.

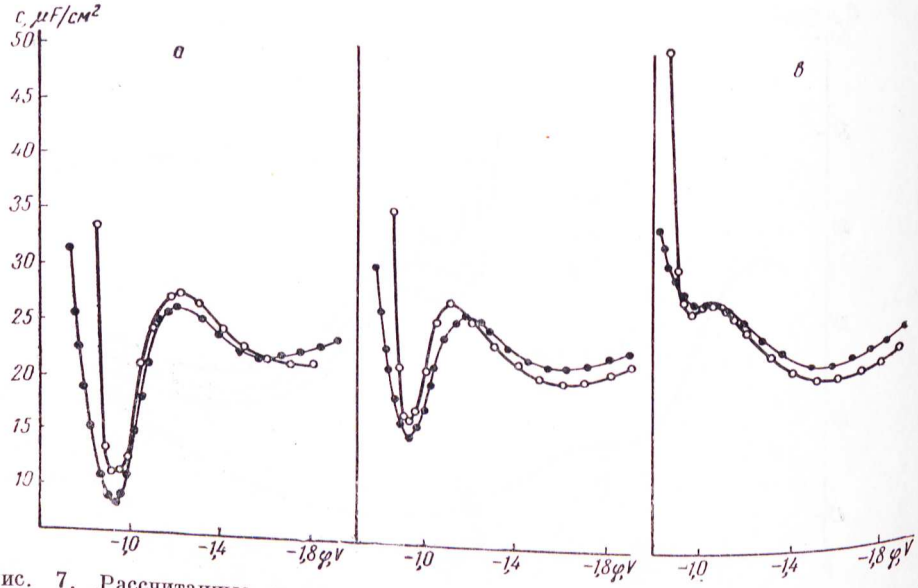

Рис. 7. Рассчитанные и экспериментальные кривые дифференциальной емкости 40%-ной амальгамы таллия в растворах NaF: *а* — 0,002 N; *б* — 0,01 N и *в* — 0,1 N; черные точки — расчет; светлые — эксперимент

Величины потенциалов, соответствующих данному заряду, определялись численным интегрированием по уравнению:

$$\varphi_a = \int_0^q \frac{1}{C}\, dq. \tag{5}$$

Результаты расчета представлены на рис. 7 (*а*, *б*, *в*), где для сравнения изображены также экспериментальные кривые емкости 40%-ной амальгамы таллия, измеренные в соответствующих растворах NaF при 400 *гц*. Как видно из рисунка, форма и расположение опытных и расчетных кривых оказываются аналогичными, что указывает на применимость теории двойного слоя для электродов из 40%-ной амальгамы таллия. Однако полное совпадение отсутствует, причем расхождения превышают ошибки измерений. В области положительных потенциалов расхождение вызвано псевдоемкостью. С другой стороны, использованный в работе метод расчета Грэма [19] предполагает, что при одинаковом заряде поверхности емкость плотного слоя не зависит от концентрации электролита, что возможно только при отсутствии специфической адсорбции ионов, входящих в состав электролита и образующих обкладку двойного слоя. По-видимому, это предположение хуже выполняется в случае амальгамы таллия, чем в случае ртути. Для того чтобы объяснить такое отклонение, нет необходимости прибегать к предположению о специфической адсорбции ионов F^- или Na^+ на поверхности амальгамы таллия. Достаточно, что-

бы условия адсорбции ионов, определяемые их эффективными радиусами, были несколько различны для обеих металлических систем. В этом случае изменение концентрации атомов таллия при постоянном заряде должно оказывать влияние на строение двойного слоя. Но поскольку состав поверхности амальгамы таллия меняется с потенциалом [8], то изменение концентрации электролита должно влиять на адсорбцию атомов таллия и, следовательно, на емкость плотного слоя при постоянном заряде поверхности.

Другим заслуживающим внимания результатом является наличие постоянной дисперсии емкости двойного слоя при отрицательных потенциалах в случае 40%-ной амальгамы таллия. Эту дисперсию емкости нельзя объяснить ни реакцией ионизации таллия при столь отрицательных потенциалах, ни реакцией разряда ионов Tl^+, возможно, присутствующих в растворе в результате разложения накопляющейся на дне ячейки амальгамы таллия. В самом деле, как было установлено нами, кривые емкости в случае добавок в раствор ионов Tl^+ имеют такой же вид, как и при отсутствии добавок. Кроме того, для более разбавленных амальгам дисперсия емкости с частотой отсутствует в этой области потенциалов (рис. 5).

Если предположить, что теплота адсорбции воды на поверхности 40%-ной амальгамы таллия больше, чем на поверхности ртути, то, согласно Боксрису и Конуэю [13], дисперсию емкости с частотой при отрицательных потенциалах можно объяснить замедленной релаксацией находящихся в двойном слое молекул H_2O. С другой стороны, как показали А. Н. Фрумкин и А. В. Городецкая [8], на отрицательно заряженной поверхности амальгамы имеет место отрицательная адсорбция атомов таллия; поэтому второй причиной дисперсии емкости в этой области потенциалов может быть замедленное установление адсорбционного равновесия.

Выяснение причин дисперсии емкости на 40%-ной амальгаме таллия, мало зависящей от потенциала, требует дальнейшего исследования. Тем не менее, интересно было установить, при каких частотах результаты измерений соответствуют истинным значениям емкости двойного слоя. Для этого было проведено сравнение разности зарядов на 40%-ной амальгаме таллия и ртути при потенциале — 1,85, определенной из электрокапиллярных кривых в 1 N Na_2SO_4 [8] и путем интегрирования кривых емкости в 0,9 N NaF, измеренных при различных частотах.

Как показали расчеты, совпадение разностей зарядов, определенных обоими методами, наблюдается лишь при низких частотах переменного тока. В самом деле, разность зарядов, найденная из электрокапиллярных кривых, составляет 1,20 $\mu кул/см^2$, а из кривой емкости при 50 $гц$ — 1,0 $\mu кул/см^2$. Таким образом истинные значения емкости двойного слоя 40%-ной амальгамы таллия в области отрицательных потенциалов соответствуют результатам измерений при малых частотах переменного тока.

Выражаем искреннюю благодарность акад. А. Н. Фрумкину за предложение темы и исключительное внимание к работе. Выражаем благодарность Б. С. Секованову за ценные советы при конструировании реле.

Выводы

1. Разработана методика получения кривых дифференциальной емкости на амальгамном капельном электроде.

2. Измерены кривые емкости амальгам таллия (от 0,01 до 40%) в растворах NaF и KCl различных концентраций при частотах переменного тока от 50 до 10 000 $гц$. Минимум на кривой дифференциальной емкости в разбавленных растворах совпадает с точкой нулевого заряда в случае

40%-ной амальгамы таллия и лежит отрицательнее нее, в случае более разбавленных амальгам.

3. По значениям дифференциальной емкости 40%-ной амальгамы таллия в 0,9 N NaF при 50 *гц* рассчитаны кривые емкости в 0,1; 0,01 и 0,002 N растворах. Форма и расположение опытных и расчетных кривых оказываются аналогичными, что указывает на применимость теории двойного слоя для электродов из 40%-ной амальгамы таллия.

4. Показано, что в случае 40%-ной амальгамы таллия на кривых дифференциальной емкости при отрицательной поляризации наблюдается дисперсия с частотой, мало зависящая от потенциала; причем истинные значения емкости двойного слоя определяются при низких частотах переменного тока.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
12.I.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. D. C. Grahame, R. P. Larsen, M. A. Poth, J. Amer. Chem. Soc., 71, 2978, 1949; D. C. Grahame, E. M. Coffin, J. I. Cummings a. M. A. Poth, J. Amer. Chem. Soc., 74, 1207, 1952.
2. П. А. Ребиндер, Е. К. Венстрем, Ж. физ. химии, 19, 1, 1945.
3. O. Stern, Z. Elektrochem., 30, 508, 1924.
4. Т. И. Борисова, Б. В. Эршлер, А. Н. Фрумкин, Ж. физ. химии, 22, 925, 1948; 24, 337, 1950.
5. Д. И. Лейкис, Б. Н. Кабанов, Тр. Ин-та физ. химии АН СССР, вып. 6, стр. 5, 1957.
6. В. Л. Хейфец, Б. С. Красиков, В. В. Сысоева, Докл. АН СССР, 109, 586, 1956; Ж. физ. химии, 31, 1992, 1957; Докл. АН СССР, 114, 826, 1957.
7. Б. Н. Кабанов, И. Г. Киселева, Д. И. Лейкис, Докл. АН СССР, 99, 805, 1954.
8. А. Н. Фрумкин, А. В. Городецкая, Z. phys. Chem., 136, 451, 1928.
9. А. Н. Фрумкин, Ф. Дж. Сервис, Ж. физ. химии, 1, 52, 1930.
10. А. В. Городецкая, Б. Н. Кабанов, Ж. физ. химии, 4, 529, 1933.
11. D. C. Grahame, J. Amer. Chem. Soc., 68, 301, 1946.
12. В. И. Мелик-Гайказян, Ж. физ. химии, 26, 560, 1952.
13. J. O'M. Bockris, B. E. Conway, J. Chem. Phys., 28, 707, 1958.
14. Б. Б. Дамаскин, Ж. физ. химии, 32, 2199, 1958.
15. R. Daniels, J. Amer. Chem. Soc., 45, 1745, 1919.
16. М. А. Ворсина, А. Н. Фрумкин, Ж. физ. химии, 19, 171, 1945.
17. D. C. Grahame, J. Amer. Chem. Soc., 76, 4819, 1954.
18. F. Krüger, Z. phys. Chem., 45, 1, 1903.
19. D. C. Grahame, Chem. Rev., 41, 441, 1947.
20. M. A. V. Devanathan, Trans. Faraday Soc., 50, 373, 1954.

DETERMINATION OF ZERO CHARGE POINTS ON THALLIUM AMALGAM BY DIFFERENTIAL CAPACITY MEASUREMENTS

L. I. Bogustavskiĭ* and *B. B. Damaskin *(Moscow)*

Summary

A procedure has been developed for determining differential capacity curves on an amalgamated dropping electrode. Capacity curves of thallium amalgam (from 0.01% to 40%) in NaF and KCl solutions of various concentration have been obtained at alternating current frequencies of 50 to 10000 Hz. The minimum on the differential capacity

curves in dilute solutions coincides with the zero charge point in the case of 40% thallium amalgam and is more negative than the zero charge point in the case of more dilute amalgams. The capacity curves for 0.1 N, 0.01 N and 0.002 N solutions of NaF have been plotted from values for the differential capacity of 40% thallium amalgam in 0.9 N. NaF at 50 Hz. The shape and position of the experimental and theoretical curves have been found to be similar, indicating the applicability of the double layer theory to electrodes of 40% thallium amalgam. It has been shown that in the case of the 40% amalgam, during negative polarization, dispersion on the differential capacity curves with frequency occurs, little dependent upon the potential, the true values of the double layer capacity being obtained at low frequencies.