

М. И. ТЕМКИН

ПРОБЛЕМА ВОЛЬТА В ЭЛЕКТРОХИМИИ¹

Сто пятьдесят лет назад, вскоре после того как Гальвани открыл существование явлений, получивших впоследствии название гальванических, Вольта обратил внимание на то, что для возникновения электрического тока в цепи проводников существенно наличие в цепи двух различных металлов. Вслед за этим Вольта нашел, что если привести в соприкосновение две изолированные пластинки различных металлов, а затем раздвинуть их, то испытание с помощью электроскопа показывает, что одна из пластинок зарядилась положительно, а другая — отрицательно. Так, например, если пластинки сделаны из цинка и меди, то цинк приобретает положительный заряд, а медь — отрицательный. Далее Вольта показал, что металлы располагаются в определенный ряд, так что металл, предшествующий любому другому в этом ряду, заряжается в опыте Вольта при контакте с этим другим металлом положительно. Наконец, Вольта высказал известный закон, объясняющий тот факт, что, несмотря на существование эффекта Вольта, в замкнутой цепи, состоящей только из металлов, благодаря компенсации эффектов электрический ток не возникает.

Вольта считал открытый им эффект источником электродвижущей силы гальванического элемента. Контакт металлов с раствором он приписывал подчиненное значение; первенствующее значение, согласно Вольта, имеет контакт между металлами.

Взглядам Вольта вскоре была противопоставлена так называемая «химическая» теория. Риттер обнаружил, что функционирование гальванического элемента связано с химическими реакциями на границах между металлами и раствором. Отсюда делался вывод, что электродвижущая сила возникает именно на этих границах, а контакт между металлами значения не имеет. Сторонники химической теории объясняли основной опыт Вольта наличием пленок влаги и кислорода на металлах, приводящих к тому, что при контакте металлов фактически образуется гальванический элемент; при этом указывали, что ряд Вольта отвечает электрохимическому ряду напряжений металлов (что, впрочем, с равным правом могло бы рассматриваться как аргумент в пользу взглядов Вольта). Считалось, что опыт Вольта, если бы он был произведен с совершенно чистыми металлами в вакууме, должен был бы дать нулевой эффект.

В течение всего XIX столетия шла борьба между «контактной» и «химической» теориями. Выяснение того факта, что работа, которую может произвести гальванический элемент, имеет своим источником энергию химической реакции, является важной заслугой химической теории. У Вольта не было ясности в этом вопросе. Однако сторонники химической теории шли дальше и заявляли, что возникновение зарядов на металлах при их контакте противоречит закону сохранения энергии. На это Гельмгольц

¹ (Доклад на заседании Отделения химических наук АН СССР, посвященном 50-летию академика А. Н. Фрумкина, 22/XI 1945 г.)

справедливо возражал, что такого противоречия нет—достаточно предположить, что различные металлы обладают различным сродством к электричеству, тогда при соприкосновении металлов электричество будет переходить от одного металла к другому до тех пор, пока возникающая разность электрических потенциалов не уравнивает разницу в сродстве металлов к электричеству.

Мы не будем здесь рассматривать более подробно эти споры, в частности аргументацию противников реальности эффекта Вольта, основывающуюся на термоэлектрических явлениях, хотя с этой аргументацией, ошибочность которой давно уже была показана Томсоном, можно встретиться и в учебниках, изданных совсем недавно. (В действительности термоэлектрические явления не дают возможности определить не только величину скачка потенциала на границе металлов, но и температурный коэффициент этой величины.)

К концу XIX века и в начале XX века в электрохимии безраздельно господствовала химическая теория в форме, которую ей придал Нернст. Согласно этой известной теории, различные металлы характеризуются различной «упругостью растворения». Металл, приведенный в соприкосновение с раствором его соли, посылает ионы в раствор или, наоборот, ионы металла из раствора разряжаются на металле в зависимости от того, что больше—упругость растворения или осмотическое давление ионов в растворе. Таким образом, возникает ионный двойной слой. Этот процесс является, по Нернсту, единственным источником электродвижущей силы. Назовем нулевым раствором раствор, концентрация которого такова, что металл, погруженный в него, не посылает в раствор ионов и ионы из раствора не разряжаются на металле; по терминологии Нернста это значит, что осмотическое давление ионов в растворе равно упругости растворения металла. Согласно теории Нернста, между металлами, погруженными в нулевые растворы, не должно быть разности потенциалов. Их потенциал есть абсолютный нуль потенциала электрохимии Нернста. Реальность эффекта Вольта в этом круге идей, естественно, должна была отрицаться. Оствальд писал в «Истории электрохимии» об опыте Вольта, что «критика новейшего времени показала его неправильность» [1]. Успех теории Нернста определялся тем, что она давала количественное выражение для зависимости электродвижущей силы от концентраций ионов, чего не в состоянии была дать контактная теория.

Положение изменилось коренным образом, когда исследования Эйнштейна по фото-электрическому эффекту и исследования Ричардсона по термоэлектронной эмиссии привели к понятию о работе выхода электрона из металла как величине, характерной для данного металла. Вместе с тем развитие вакуумной экспериментальной техники Лангмюром и другими позволило однозначно показать существование эффекта Вольта между чистыми металлами в вакууме, причем контактный потенциал, или вольта-потенциал, металлов оказался равным разности соответствующих работ выхода электрона, как это было предположено впервые Эйнштейном в 1906 г. Лангмюр в 1916 г. в докладе, озаглавленном «О соотношении между контактными потенциалами и электрохимическим действием» [2], основываясь на найденных к тому времени работах выхода электрона из металлов, вновь обратил внимание на приблизительное соответствие между рядом металлов по работам выхода, т. е. рядом Вольта и электрохимическим рядом напряжений, и в духе старой контактной теории выставил положение, что контактные потенциалы металлов являются главным источником разностей потенциалов, даваемых гальваническими элементами.

В такой форме, однако, это положение неудовлетворительно, так как не учитывает зависимость потенциала электрода от концентрации ионов. Далее, металлы, имеющие различные степени окисления, занимают в ряду напряжений различное место, в зависимости от того, равновесие с каким ионом рассматривается; например, для меди мы имеем два значения нормаль-

ного электродного потенциала, отвечающие ионам Cu^{++} и Cu^+ ; уже одно это обстоятельство лишает в значительной степени смысла сопоставление ряда Вольта с рядом напряжений. В то же время нельзя отрицать того, что наименее благородные в электрохимическом смысле металлы,—такие, как цезий, или калий, имеют и наименьшую работу выхода электрона, а наиболее благородные, как платина,—наибольшую, причем разница работ выхода того же порядка, что и разница электродных потенциалов.

Таким образом, проблема Вольта, т. е. вопрос о соотношении между контактными потенциалами металлов и электродвижущими силами гальванических элементов, оставалась нерешенной. Наиболее удовлетворительное, по моему мнению, решение этой проблемы было дано Фрумкиным на основе экспериментального изучения электрокапиллярных явлений. Прежде чем изложить это решение, нужно, однако, более точно сформулировать понятия, с которыми мы здесь имеем дело.

Уже Гиббс подчеркивал, что, измеряя электродвижущую силу гальванического элемента, мы фактически измеряем разность потенциалов двух кусков одинакового металла, присоединенных к электродам [3]. Мы не имеем возможности измерить разность потенциалов точек, расположенных в различных фазах, потому что электрические заряды дискретны и связаны с веществом, т. е. мы всегда имеем дело с ионами или электронами, так что электрическая работа при переходе заряженной частицы из одной точки в другую всегда сопровождается химической работой, равной разности химических потенциалов частицы в двух фазах. Лишь в том случае, когда точки лежат в одной и той же фазе, может быть определена разность электрических потенциалов, потому что разность химических потенциалов равна нулю.

Что же такое контактный потенциал, обнаруживаемый в опыте Вольта? Вообразим пластинки из меди и цинка, помещенные в вакууме на некотором расстоянии друг от друга. Благодаря термоэлектронной эмиссии, которая в какой-то степени происходит при всех температурах, над каждым металлом создается некоторое давление электронного газа. Так как работа выхода электрона из цинка меньше, чем соответствующая величина для меди, давление электронного газа над цинком будет больше; следовательно, начнется перегонка электронов от цинка к меди. Электроны будут испускаться цинком, переходить к меди и поглощаться ею. При этом цинк будет заряжаться положительно, а медь—отрицательно и в пространстве между пластинками будет возникать электрическое поле. Когда разность потенциалов точек вакуума, находящихся у поверхности цинка и у поверхности меди, уравновесит разницу работ выхода, перегонка электронов прекратится и наступит равновесие. Это равновесие не должно нарушиться, если мы приведем металлы в соприкосновение, иначе мы получили бы *regretium mobile*. Напротив, при соприкосновении металлов равновесие должно устанавливаться быстрее, практически мгновенно.

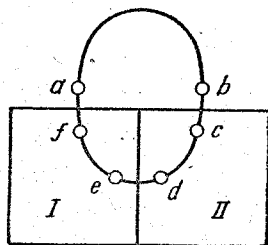
Таким образом, если пластинки меди и цинка приведены в соприкосновение, между любой точкой у поверхности меди и любой точкой у поверхности цинка существует разница потенциалов, равная разности работ выхода электрона из этих металлов. Заметим, что мы говорим здесь о разностях потенциалов точек в одной и той же фазе—в вакууме. Эта величина и есть контактный потенциал металлов в вакууме, который может быть измерен непосредственно различными способами или вычислен из работ выхода электрона. Его необходимо отличать от скачка потенциала на границе металлов, недоступного измерению.

Соотношение между этими величинами легко усмотреть из фиг. 1, на которой изображены соприкасающиеся бруски двух металлов I и II в вакууме (или другом изоляторе, например воздухе) O. Контактный потенциал $V_{I,II}$ есть разность потенциалов точек a и b в вакууме у поверхности металлов. Скачок потенциала на границе металлов $\phi_{I,II}$ есть разность потенциалов точек e и d. Разность потенциалов точек f и a есть скачок потенциала на

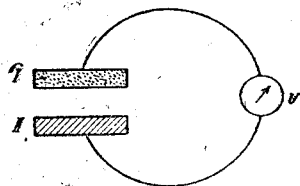
границе: металл I —вакуум: φ_{I0} . Разность потенциалов точек c и b есть соответствующая величина для металла II : φ_{II0} . Точки f и e , очевидно, имеют одинаковый потенциал; также точки c и d . Требование однозначности потенциала (т. е. требование, чтобы, проходя по замкнутому контуру, показанному на фиг. 1, и возвращаясь в исходную точку, мы вернулись к прежнему значению потенциала) приводит к соотношению:

$$V_{I II} = \varphi_{I II} - \varphi_{I0} + \varphi_{II0}$$

Было бы ошибкой считать φ_{I0} и φ_{II0} равными нулю, что дало бы $V_{I II} = \varphi_{I II}$. Как показал Френкель [4], на границе металл—вакуум должен существовать скачок потенциала. Действительно, электронный газ в металле обладает большой нулевой кинетической энергией и стремится расширяться. Благодаря этому электронный газ выходит за границу решетки положительных ионов металла, тогда возникает сила, возвращающая электронный газ в металл, которая уравнивает стремление электронного



Фиг. 1.



Фиг. 2.

газа расширяться. Таким образом, на поверхности металла возникает двойной слой, отрицательная обкладка которого обращена наружу, и, следовательно, — скачок потенциала. Величина этого скачка зависит от природы металла, а в случае монокристалла металла — также от вида кристаллической грани. Адсорбция различных атомов и молекул на поверхности металла меняет величину скачка потенциала металл—вакуум, как хорошо известно из влияния адсорбированных слоев на работу выхода электрона.

В равной степени было бы ошибочно отождествлять φ_{I0} и φ_{II0} с работами выхода электрона из металлов I и II , что привело бы к равенству $\varphi_{I II} = 0$. Изменение энергии при выходе электрона из металла, деленное на его заряд (т. е. работа выхода электрона), не совпадает с таким же отношением для воображаемого бесконечно малого заряда, дающим величину скачка потенциала φ_{I0} , грубо говоря, потому, что на электрон, удаляющийся от металла, действуют силы электрического изображения и, кроме того, электрон в металле обладает нулевой кинетической энергией.

Отметим, что обе указанные ошибки встречаются в литературе при обсуждении контактных потенциалов (наряду с другими, на которых мы не останавливаемся). Правильно будет сказать, что в настоящее время мы не знаем в точности, каким образом контактный потенциал V складывается из отдельных скачков потенциала ϕ . Противоречия при обсуждении проблемы Вольта в значительной степени были связаны с тем, что эта проблема постоянно смешивалась с другой проблемой, которую можно назвать проблемой абсолютных потенциалов, т. е. с вопросом о том, каким образом электродвижущая сила гальванического элемента складывается из отдельных скачков потенциала на границах фаз, в частности, какую роль в электродвижущей силе играет скачок потенциала на границе металлов. Особенностью фрумкинского решения проблемы Вольта является то, что это решение не зависит от величин отдельных скачков потенциала ϕ

и оперирует только доступными измерению величинами контактных потенциалов V .

Чтобы подойти к этому решению, рассмотрим принципиальную схему одного из методов измерения контактных потенциалов—ионизационного метода. Пусть пластинки двух металлов помещены в воздухе (или другом газе) и соединены через вольтметр с весьма большим сопротивлением (фактически применяется электрометр), как это показано на фиг. 2. В пространстве между пластинками возникает электрическое поле, определяемое контактным потенциалом металлов. Создадим некоторую ионизацию газа в пространстве между пластинками, например, с помощью радиоактивного вещества; тогда газовые ионы под действием поля придут в движение и будут разряжаться на пластинках, сообщая им заряд, до тех пор, пока поле в пространстве между пластинками не будет уничтожено. При этом вольтметр отклонится и покажет разность потенциалов, равную по величине и противоположную по знаку той разности потенциалов, которая была раньше в пространстве между пластинками, т. е. контактному потенциалу V_{II} .

Легко заметить аналогию этой схемы и схемы измерения электродвижущей силы гальванического элемента, которая получилась бы, если бы мы погрузили металлы I и II в растворы их солей, соединенные солевым мостиком, элиминирующим диффузионный потенциал. При погружении металлов в растворы их солей произойдут, однако, новые явления—те, которые рассматривал Нернст, т. е. переход ионов из металла в раствор или обратно с образованием ионных двойных слоев, дающих новые добавочные скачки потенциала. Но предположим, что взяты нулевые растворы, так что эти процессы не происходят. Тогда при переносе металлов из вакуума в раствор ничего существенно не изменится, и показание вольтметра останется тем же, каким оно было в ионизированном газе. Таким образом, металлы, погруженные в нулевые растворы, вовсе не имеют одинакового потенциала, как думал Нернст; вольтметр, присоединенный к ним, покажет разность потенциалов, равную контактному потенциалу этих металлов.

Соответствие между электродвижущей силой и контактным потенциалом, может быть, станет еще яснее, если мы предположим, что гальванический элемент замкнут накоротко, а раствор имеет весьма большое сопротивление. Тогда в растворе будет иметь место падение потенциала, равное по величине и противоположное по знаку тому падению потенциала, которое было бы во внешней цепи, если бы внешнее сопротивление было весьма велико, а внутреннее—мало. Таким образом, при короткозамкнутом элементе точки в растворе у поверхности одного из металлов будут иметь потенциал, отличающийся от потенциала точек у поверхности второго металла на величину электродвижущей силы. Если при этом концентрации ионов таковы, что ионные двойные соли отсутствуют, эта разность потенциалов вполне отвечает контактному потенциалу.

Это утверждение нуждается, однако, в уточнении. Адсорбция молекул воды на поверхностях металлов I и II приведет к тому, что скачок потенциала на границе металл—вода в отсутствие ионного двойного слоя (т. е. в нулевом растворе) не будет равен скачку на границе металл—вакуум. Этот эффект аналогичен влиянию адсорбированных слоев на работу выхода электрона и обусловлен ориентацией дипольных молекул воды на поверхности металла, а также, возможно, изменением электронного двойного слоя на поверхности металла под действием адсорбированных молекул воды. Аналогичный эффект мы имели бы, если бы погрузили наши металлы I и II в какой-нибудь изолятор, например, минеральное масло. Контактный потенциал (т. е. разница потенциалов точек в изоляторе у поверхности металла I и у поверхности металла II) не совпадал бы с соответствующей величиной в вакууме. Электродвижущая сила элемента, составленного из металлов, погруженных в нулевые растворы, соединенные через солевой мостик, отвечает контактному потенциалу, который имел бы место при

погружении металлов в воду, если бы вода была изолятором. Эта величина, таким образом, не совпадает точно с контактным потенциалом металлов в вакууме, но вполне аналогична ему и имеет ту же природу [5].

В случае других концентраций растворов электродвижущая сила будет отличаться от указанной на величину, определяемую скачками потенциала в ионных двойных слоях, рассматривавшимися в теории Нернста. Мы, таким образом, приходим к синтезу контактной и химической теории. Электродвижущая сила гальванического элемента складывается из контактного потенциала металлов в воде, как изоляторе, и разностей потенциалов в ионных двойных слоях, обусловленных обменом ионов между металлами и растворами. При этом ионные двойные слои на электродах всегда таковы, что электродвижущая сила отвечает требованиям термодинамики. Так, например, адсорбция каких-либо полярных молекул на электроде изменяет контактный потенциал между электродами, но при этом также изменяется ионный слой на электроде, так что электродвижущая сила остается прежней.

Но тогда не достаточно ли ограничиться положением, что энергия, даваемая гальваническим элементом, имеет своим источником химические реакции на электродах? Это положение недостаточно, поскольку речь идет о механизме превращения химической энергии в электрическую. Человек, интересующийся устройством паровоза, не был бы удовлетворен, если бы ему сообщили лишь, что паровоз движется за счет энергии, освобождающейся при сгорании угля. Прибор, изображенный на фиг. 2, дает электрический ток за счет энергии радиоактивного распада, однако одно это указание еще не объясняет действия прибора. Термодинамические соображения в применении к процессам, происходящим в гальваническом элементе, не дают возможности судить о скорости этих процессов, — для теории скоростей электрохимических процессов нужно знание их механизма. Изменения строения двойного слоя на электродах, не сказывающиеся на равновесных значениях электродных потенциалов, проявляются, как показал Фрумкин, в кинетике электродных процессов [6].

Потенциал электрода в нулевом растворе, отнесенный к стандартному электроду сравнения, например нормальному водородному электроду, называется, по Фрумкину, потенциалом нулевого заряда или нулевой точкой данного металла (здесь речь идет о разности электродных потенциалов в обычном смысле, т. е., словами Гиббса, о разности потенциалов кусков одинакового металла, присоединенных к электродам). Чтобы понять, каким образом эта величина может быть измерена, рассмотрим следующий опыт. Пластинка серебра погружается в раствор, содержащий соль серебра, например, AgNO_3 , в определенной концентрации c и избыток нейтральной соли, например, KNO_3 . Обозначим концентрацию нулевого раствора через c_0 . Тогда, если $c > c_0$, ионы Ag^+ будут высаживаться на пластинке, она будет заряжаться положительно и притянет ионы NO_3^- в количестве, эквивалентном количеству разрядившихся ионов Ag^+ . Таким образом, в растворе исчезнет некоторое количество соли AgNO_3 , и явление будет протекать так, как будто у нас имеет место адсорбция AgNO_3 . Этот своеобразный вид адсорбции был впервые рассмотрен Фрумкиным и Обручевой [7], впоследствии он получил название потенциал-определяющей адсорбции. Если $c < c_0$, серебро будет превращаться в ионы Ag^+ и заряжаться отрицательно. Этот заряд, при избытке KNO_3 , будет компенсироваться притянутыми к серебру ионами K^+ и количество AgNO_3 в растворе возрастет, т. е. будет наблюдаться как бы отрицательная адсорбция AgNO_3 . При $c = c_0$ пластинка серебра при погружении в раствор не будет заряжаться и концентрация раствора останется неизменной. Таким образом может быть найдена величина c_0 , а из нее по обычной формуле Нернста подсчитан потенциал нулевого заряда.

Описанный метод определения нулевой точки (адсорбционный метод) прост в принципе, но его реализация в ряде случаев связана с трудностями.

ми. Он может быть весьма успешно применен в случае металлов, функционирующих как водородные электроды (платина, уголь). Опыты такого рода были проведены Фрумкиным совместно с его сотрудниками Н. А. Бах, А. Шлыгиным, Р. Х. Бурштейн и др. [8].

Значительно легче определение положения нулевой точки у жидких металлов. Известное уравнение Гиббса связывает адсорбцию с поверхностным натяжением, поэтому измерения адсорбции могут быть заменены измерениями поверхностного натяжения. Если мы в формуле Гиббса

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \frac{d\sigma}{d \ln c},$$

где Γ —адсорбция, σ —поверхностное натяжение, выразим концентрацию через электродный потенциал E по формуле Нернста

$$dE = \frac{RT}{zF} d \ln c$$

(z —валентность иона, F —число Фарадея), мы получим, учитывая, что $zF\Gamma$ есть заряд поверхности e ,

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

т. е. формулу Липпмана—Гельмгольца. Электрокапиллярная кривая, т. е. зависимость σ от E , проходит через максимум; в максимуме $\frac{d\sigma}{dE} = 0$, следовательно $e = 0$ или $\Gamma = 0$. Потенциал электрокапиллярного максимума есть, таким образом, потенциал нулевой точки данного металла. Приведенный вывод уравнения Липпмана—Гельмгольца ясно показывает связь между адсорбционным и электрокапиллярным методами определения нулевой точки.

По теории Нернста нулевые точки всех металлов должны совпадать. Согласно этой теории, при заряде поверхности, равном нулю, равен нулю также скачок потенциала между металлом и раствором. Поэтому потенциал максимума электрокапиллярной кривой ртути принимался в старой электрохимии за абсолютный нуль потенциала. Считалось само собой разумеющимся, что измерения с другим жидким металлом дали бы ту же величину абсолютного нуля потенциала.

Гуи, основываясь на наблюдавшихся им сдвигах положения электрокапиллярного максимума ртути при адсорбции полярных органических веществ, высказал предположение, что молекулы воды также могут быть в какой-то мере ориентированы на границе ртуть—раствор и поэтому электрокапиллярный максимум может не совпадать с абсолютным нулем потенциала [9]. Мы видели, что эффект, возможность которого заподозрил Гуи, действительно играет роль, но его роль подчиненная; наиболее важно то, что и в отсутствии ориентации молекул воды нулевые точки разных металлов не должны совпадать, а должны различаться в этом случае на величину контактного потенциала этих металлов в вакууме.

Фрумкин и Городецкая получили электрокапиллярные кривые жидкого галлия—металла, плавящегося при 30°C, и концентрированной амальгамы таллия [10]. В обоих случаях положение электрокапиллярного максимума весьма значительно отличалось от его положения для ртути. Так, например, для 41,5% амальгамы таллия разница составляет 0,45 вольта. Впоследствии Карпачев и Стромберг [11] измерили контактный потенциал между ртутью и амальгамой таллия в вакууме и показали, что он совпадает по знаку и величине с разностью нулевых точек, найденной Фрумкиным и Городецкой.

Естественно предположить, что эффекты, обусловленные адсорбцией воды на ртути и на амальгаме, весьма близки, поэтому они взаимно ком-

пенсироваться, и в этом случае естественно ожидать особенно близкого соответствия между контактным потенциалом в вакууме и разностью нулевых точек. Такая компенсация, хотя бы и в меньшей степени, должна, однако, иметь место и в других случаях. Поэтому можно ожидать, что ряд нулевых точек металлов должен сравнительно мало зависеть от природы растворителя. В недавней работе Карпачев и Стромберг получили электрокапиллярные кривые большого числа расплавленных металлов (теллур, сурьма, ртуть, олово, алюминий, висмут, серебро, галлий, свинец, цинк, кадмий, таллий), применяя в качестве электролита смесь расплавленных хлоридов калия и лития эвтектического состава [12]. Они нашли весьма большие различия в положении максимума электрокапиллярных кривых; так, для теллура и таллия эта разность составляет 1,25 вольта. В ряде случаев разности нулевых точек близки к полученным в водных растворах. Это делается особенно ясно при сопоставлении результатов Карпачева и Стромберга с результатами работы Ребиндера и Венстрем [13], в которой показано, что можно получить аналог электрокапиллярных кривых для твердых металлов в воде по изменению твердости металла с поляризацией. Такое сопоставление было сделано Фрумкиным [14].

Мы не будем здесь рассматривать другие методы определения потенциала нулевой точки, разработанные преимущественно Фрумкиным и его сотрудниками, и результаты определений, а также значение понятия о нулевой точке как величине, характерной для данного электрода, при решении многочисленных разнообразных проблем электрохимии. Остановимся еще, однако, на одном вопросе, имеющем принципиальное значение.

Наряду с измерением контактных потенциалов металлов возможно измерение контактных потенциалов металл—раствор. Пусть пластинка металла частично погружена в раствор его соли и находится в равновесии с ним, частично выступает над раствором; тогда разность потенциалов точки в газовой фазе у поверхности металла и точки у поверхности раствора есть контактный потенциал рассматриваемого типа. Измерения таких потенциалов проводились Гюйо [15], Фрумкиными и Донде [16], Клейном и Ланге [17].

Предположим, что раствор, о котором идет речь, является нулевым раствором. Чтобы выяснить природу контактного потенциала металл—раствор в этом случае, воспользуемся приводившимся уже соотношением

$$V_{II} = \varphi_{II} - \varphi_{I0} + \varphi_{I0},$$

причем I теперь будет обозначать металл, II раствор и 0 —газ. Скачок потенциала на границе раствор—газ, φ_{I0} , определяется ориентацией молекул воды на поверхности раствора. Поскольку ионный двойной слой отсутствует, разность $\varphi_{II} - \varphi_{I0}$ есть изменение скачка потенциала на поверхности металла, производимое водой; она также обусловлена ориентацией молекул воды и, возможно, изменением электронного двойного слоя. Условно пренебрегая этим последним эффектом, поскольку о нем нам ничего не известно, мы можем сказать, что контактный потенциал между металлом и нулевым раствором определяется различием в ориентации молекул воды на границах раствор—металл и раствор—газ. Эта интерпретация контактного потенциала в нулевой точке была дана Фрумкиным [18]; он вычислил из данных Клейна и Ланге, что для ртути в атмосфере инертного газа (аргона) точки у поверхности металла отрицательнее точек у поверхности нулевого раствора на 0,33 вольта.

Как уже указывалось, непосредственное экспериментальное определение отдельных скачков потенциала невозможно. На основании ряда соображений Фрумкин предполагает, что молекулы воды ориентированы на ее поверхности положительным концом диполя к воде, причем степень ориентации невелика; скачок потенциала составляет, примерно, 0,1 вольта. В сопоставлении с приведенным выше значением контактного потенциала в нулевой точке это дает, что у поверхности ртути молекулы воды

ориентированы также положительным концом диполя к воде, причем степень ориентации больше, чем на границе вода—газ, и создает скачок потенциала около 0,4 вольт.

Предположение, что $\varphi_{\text{вода, газ}} \cong +0,1\text{V}$, относится к кругу вопросов проблемы абсолютных потенциалов, а не проблемы Вольты. В литературе высказывалось мнение, что проблема абсолютных потенциалов вообще лишена смысла, так как не имеет смысла самое понятие «разность потенциалов точек в различных фазах», поскольку эта величина недоступна измерению. Фрумкин не разделяет этой точки зрения. Определение скачка потенциала на границе фаз невозможно, если ограничиваться теми выводами, которые можно сделать из результатов измерений, без знания молекулярного строения фаз. Напротив, детальная молекулярная теория дает возможность определения отдельных скачков потенциала; так, например, полная теория металлов и металлических поверхностей должна дать величину скачка потенциала на границе металл—вакуум. Такие расчеты, действительно, делались рядом авторов. Современное состояние теории таково, однако, что проблема абсолютных потенциалов не может считаться решенной. К счастью, для решения большинства вопросов электрохимии достаточно знания нулевых точек электродов и нет надобности знать величины скачков потенциала на границах электрод—раствор.

Резюмируя, можно сказать: решение проблемы Вольты заключается в том, что ряд Вольты должен сопоставляться не с рядом напряжений, а с рядом нулевых точек. При этом мы сопоставляем два ряда доступных измерению величин, оставляя открытой проблему абсолютных потенциалов.

Работы Фрумкина не были достаточно учтены иностранными авторами. Теория Гэрни [19], являясь шагом вперед по сравнению с теорией Нернста, в то же время в некоторых отношениях менее удовлетворительна, чем концепция Фрумкина, сформулированная им в ряде работ ранее работ Гэрни. Гэрни отождествляет контактный потенциал металлов со скачком потенциала на границе металлов и поэтому понимает роль контактного потенциала в электродвижущей силе упрощенно (в полном согласии с трактовкой Лангмюра 1916 г.). Кроме того, он систематически игнорирует двойные слои, возникающие за счет ориентации молекул воды как на границе вода—газ, так и на границе вода—металл. Для Гэрни вообще не существует разницы между разностью нулевых точек металлов и их контактным потенциалом; понятием о нулевой точке он не пользуется. Система взглядов Батлера [20] весьма сходна. По его представлениям контактный потенциал между металлом и нулевым раствором должен быть равен нулю. Поэтому, перечисляя в своей книге «Электрокапиллярность» методы определения нулевой точки, Батлер включает в их число «ионизационный метод» (Клейн и Ланге пользовались ионизационным методом при измерении контактного потенциала ртути—раствор). При этом он замечает, что результаты «ионизационного метода» не совпадают с результатами измерений электрокапиллярной кривой.

В Советском Союзе идеи Фрумкина в области электрокапиллярных явлений успешно развиваются рядом ученых. Примером могут служить прекрасные работы Карпачева и Ребиндера, о которых упоминалось выше. Дальнейшая популяризация этих идей составляет цель настоящего сообщения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вильгельм Оствальд, История электрохимии, СПб. 1911. стр. 56
2. J. Langmuir, Trans. Amer. Electrochem. Soc. 29, 125, 1916.
3. J. W. Gibbs, Collected works. Vol. 1, New York, London, Toronto, 1928, p. 429.
4. J. Frenkel. ZS. f. Physik 51, 232, 1928.
5. А. И. Фрумкин, Доклад на второй конференции по физико-химическим вопросам в 1927 г., опубликованный в сборнике «Электрические и электрохимические свойства металлов», Л., 1928, 116 стр.; A. Frumkin, Colloid Symposium Ann., 1930, p. 89.

6. A. Frumkin, ZS. physik. Chem. 164, 121, 1933.
7. A. Frumkin, A. Obrutschewa, ZS. anorg. Chem. 158, 84, 1926.
8. А. Фрумкин, ЖФХ 5, 240, 1934; А. Фрумкин, А. Шлыгин, Изв. АН. СССР, отд. матем. и естеств. наук, 1936; стр. 773; E. Kuchinsky; R. Burstein, A. Frumkin, Acta Physicochimica URSS 12, 795, 1940.
9. G. Gouy, Ann. phys. (9), 71, 176, 1917.
10. A. Frumkin, A. Gorodetzkaia, ZS. physik. Chem. 136, 215, 451, 1928.
11. С. Карпачев, А. Стромберг, ЖФХ, 17, 1, 1943.
12. С. Карпачев и А. Стромберг, ЖФХ 18, 47, 1944.
13. П. А. Ребиндер, Е. К. Венстрем, ЖФХ 19, 1, 1945.
14. А. И. Фрумкин, Изв. АН, ОХН, № 3, 223, 1945.
15. J. Guyot, Ann. phys. (10), 2, 537, 1924.
16. A. Frumkin, A. Donde, ZS. physik. Chem. 123, 339, 1926.
17. O. Klein, E. Lange, ZS. f. Electrochem. 43, 570, 1937.
18. A. Frumkin, Journ. Chem. Phys. 7, 552, 1939.
19. Р. Гэрни, Ионы в растворах, Л.—М., 1938.
20. J. A. V. Butler, Electrocapillarity. London, 1940.