

ПОТЕНЦИАЛЫ ЦИНКА И КАДМИЯ В РАСТВОРАХ ЧУЖИХ ИОНОВ

Ю. А. Болтунов

Лаборатория физической химии Химического Института при Ленинградском гос. университете

Впервые в 1926 г. Н. Изгарышев¹ высказал предположение о том, что потенциал металла в растворе определяется адсорбцией ионов из раствора. Комбинируя уравнение изотермы адсорбции Фрейндлиха с формулой Нернста, он предложил уравнение, содержащее ряд констант и описывающее изменение потенциала металла с изменением концентрации раствора. К. С. Евстропьев и Н. В. Суйковская² исследуя поведение стеклянного электрода при титровании кислот и щелочей, также пришли к заключению о решающей роли адсорбции при образовании потенциала на границе раствор/стекло. Эти авторы развили идеи Ногоwitz'a³ и предложили формулу, аналогичную формуле Изгарышева; они также комбинировали изотерму адсорбции Фрейндлиха с формулой Нернста.

О. Есин с сотрудниками⁴, изучая потенциалы Au и Ag в растворах чужих ионов, разработали адсорбционную теорию возникновения потенциалов на границе раствор/металл. Они исходили из представлений Гун о диффузном адсорбированном слое. Из изотермы адсорбции Фрейндлиха и формулы Гун эти авторы вывели формулу, формально весьма близкую к формуле Нернста. В этой формуле коэффициент RT/nF не постоянен (при $T = \text{const.}$), а содержит множитель $(2m - 1)$, где m — показатель степени из уравнения адсорбции Фрейндлиха. Erdey-Grúz с сотрудниками⁵, на основании исследования ртутного и амальгамных электродов в растворах чужих ионов, разделяют точку зрения Есина. Эти исследования обнаружили очень большое влияние анионов на потенциал ртути; капиллярно-активные анионы (Br' , J' , S'' , и т. д.) образуют на границе ртуть/раствор весьма устойчивый потенциал, в растворах слабо капиллярно-активных анионов (ClO_4 , NO_3 , SO_4'' , и т. д.) потенциал менее устойчив и, наконец, в растворах не капиллярно-активных анионов, вроде SO_4'' , потенциал является весьма мало устойчивым. Катионы щелочных металлов, практически, не влияют на величину потенциала. К подобным же выводам пришел и А. Schmidt с сотрудниками⁶.

Акад. Фрумкин⁷ считает, что адсорбцией потенциал однозначно определяется только для случая границы газ/раствор, для границы же металл/раствор потенциал определяется различного рода электрохимическими реакциями, причем для каждого металла эти реакции различны.

Из этого обзора видно, что единого взгляда на механизм образования скачка потенциала на границе металл/раствор нет. Повидимому требуются дополнительные исследования в этом направлении. Изучение потенциалов металлов в растворах чужих ионов представляет известный интерес, так как на основании результатов таких исследований можно сделать некоторые заключения о механизме возникновения потенциалов на границе металл/раствор. До сих пор исследовались главным образом потенциалы благородных металлов в растворах чужих ионов.

Мы изучили поведение металлов Zn и Cd в растворах чужих ионов; потенциалы этих двух металлов хорошо воспроизводимы, устойчивы; эти металлы не пассивируются. Zn и Cd сравнительно легко растворяются в воде и растворах, но количества собственных ионов, образовавшихся при растворении металлов, чрезвычайно мало по сравнению с количеством чужих ионов в растворе. Это обстоятельство было обнаружено нами при первых же наблюдениях над потенциалами Cd и Zn; например потенциал Zn в 0,1 н. растворе NaNO_3 значительно отличается от потенциала в растворе своих ионов той же концентрации (см. ниже). Так же,

как и в случае благородных металлов, потенциалы Cd и Zn в растворах чужих ионов устойчивы и воспроизводимы. Одновременно исследовались 4 или 6 электродов, погруженных в данный раствор. Величина потенциала каждого электрода отличалась от других на 3—4 mV максимум. Потенциал устанавливался в течение 1—2 часов; эта цифра справедлива для всех исследованных солей независимо от их валентности и капиллярной активности.

Все измерения производились в атмосфере азота; при доступе воздуха потенциал электрода не отличался от такового в атмосфере азота, в течение 1—1½ часа после погружения его в испытуемый раствор. Все измерения производились в термостате при 25°. Измерение электродвижущей силы производилось при помощи потенциометра Hartmann & Braun; в качестве нуль-инструмента служил зеркальный гальванометр чувствительностью около 10^{-9} А. Стандартным полуюэлементом служил насыщенный каломелевый электрод. Приведенные ниже величины потенциалов электродов отнесены к нормальному водородному электроду.

Металлы были марки „Kahlbaum“, „für analyt. Zwecke“. Ниже приводятся таблицы потенциалов кадмия в растворах солей одно- и двухвалентных металлов, стоящих в ряду напряжений выше кадмия. В таблицах приведены средние значения потенциалов для 4 или 6 электродов в одном и том же растворе.

ТАБЛИЦА 1

Потенциалы Cd в растворах NaCl, Na ₂ SO ₄ , NaNO ₃ (в mV)				Потенциалы Cd в растворах NaCl, Na ₂ SO ₄ , NaNO ₃ (в mV)			
Концентр. соли в 2-эквив. на 1 л	NaCl	Na ₂ SO ₄	NaNO ₃	Концентр. соли в 2-эквив. на 1 л	NaCl	Na ₂ SO ₄	NaNO ₃
1,0	500	—	435	0,01	463	445	408
0,1	486	469	420	0,002	—	426	—
0,02	—	450	411	0,001	439	416	395

ТАБЛИЦА 2

Потенциалы Cd в растворах CaCl ₂ , Ca(NO ₃) ₂ (в mV)		
Концентр. соли в 2 г/мол. на 1 л.	CaCl ₂	Ca(NO ₃) ₂
1,0	551	490
0,1	534	475
0,02	527	—
0,01	519	450
0,001	504	428

ТАБЛИЦА 3

Потенциалы Cd в растворах MnCl ₂ , MnSO ₄ , Mn(NO ₃) ₂ (в mV)			
Концентр. соли в 2 г/мол. на 1 л	MnCl ₂	MnSO ₄	Mn(NO ₃) ₂
1,0	551	512	481
0,1	525	503	464
0,02	510	494	—
0,01	505	490	452
0,001	481	477	436

Приведенные величины потенциалов кадмиевого электрода показывают, что потенциал электрода уменьшается с уменьшением концентрации соли; для электроотрицательных же металлов в растворах своих солей наблюдается обратная закономерность. Потенциал кадмия зависит от природы катиона и аниона. Обнаружить зависимость величины потенциала от степени капиллярной активности аниона не удалось. В растворе более капиллярно-активного аниона NO₃ потенциал Cd меньше, чем в растворе менее капиллярно-активного иона SO₄²⁻ (табл. 5). Нельзя было обнаружить и зависимость устойчивости потенциала от степени капиллярной активности аниона, как это обнаружил Erdéy-Grúz (loc. cit.); все эти потенциалы

одинаково устойчивы. Трудно обнаружить в этих величинах какие-либо признаки, указывающие на то, что потенциал металла создается исключительно адсорбционными явлениями.

При изменении концентрации солей двух- и трехвалентных металлов происходит резкое изменение концентрации водородных ионов, обусловленное гидролизом соли. Так например, pH молярного раствора $ZnSO_4$ равно 4,31; а для м/1000

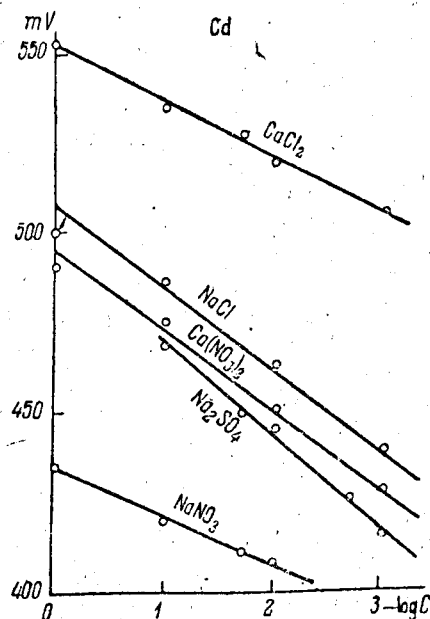


Рис. 1.

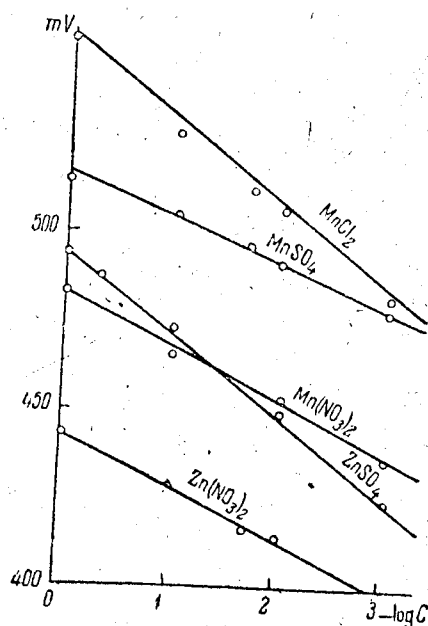


Рис. 2.

раствора $pH = 6,19$. Концентрация водородных ионов изменяется почти в 100 раз при изменении концентрации соли в 1000 раз. Несомненно, что водородные ионы оказывают влияние на потенциал металлов и, в особенности, на потенциал неблагоприятных металлов. Это влияние водородных ионов конечно будет сказываться на потенциале металла как в растворе своих, так и в растворе чужих ионов.

ТАБЛИЦА 4

Потенциалы Cd в растворах $ZnSO_4$, $Zn(NO_3)_2$ (в мВ)		
Концентр. соли в г/мол. на 1 л	$ZnSO_4$	$Zn(NO_3)_2$
1,0	492	442
0,5	486	—
0,1	471	427
0,02	—	416
0,01	448	413
0,001	424	397

ТАБЛИЦА 5

Потенциалы Zn в растворах NaCl, $NaNO_3$, Na_2SO_4 (в мВ)			
Концентр. соли в г/экв. на 1 л	NaCl	$NaNO_3$	Na_2SO_4
1,0	783	490	794
0,1	758	480	777
0,01	724	470	767
0,001	698	453	741

Измерение потенциалов цинка в растворах чужих ионов показало те же, только что описанные закономерности (см. таблицы, приведенные ниже).

Потенциалы Zn в растворах $Ca(NO_3)_2$ весьма неустойчивы и потому не могли

быть измерены. Все эти измерения показывают, что потенциал электрода является линейной функцией от логарифма концентрации соли. Однако наклон прямых зависит от природы электролита и не является постоянной величиной, равной RT/nF . (см. рис. 1, 2, 3, 4).

Экспериментальные данные величин потенциалов металлов в растворах чужих ионов не дают прямых доказательств справедливости адсорбционной теории возникновения потенциалов на границе металл/раствор. Для случая потенциала на границе металл/раствор мы не располагаем достаточными сведениями для создания определенной теории возникновения потенциалов. Изучение потенциалов электродов 2-го рода, PbS и $AgCl$, дает определенное указание на то, что в этом

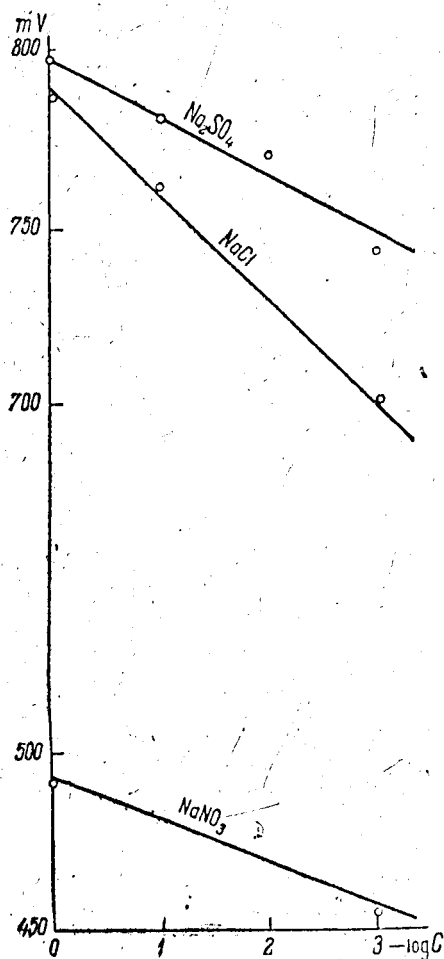


Рис. 3.

ТАБЛИЦА 6

Потенциалы Zn в растворах $MnCl_2$, $MnSO_4$, $Mn(NO_3)_2$ (в мВ)			
Концентр. соли в г/мол. на 1 л	$MnCl_2$	$MnSO_4$	$Mn(NO_3)_2$
1,0	798	854	734
0,1	787	841	705
0,01	769	826	680
0,002	753	—	—
0,001	747	810	651

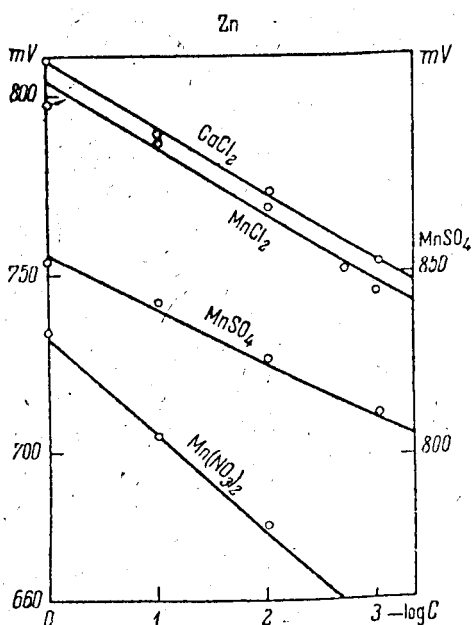


Рис. 4.

ТАБЛИЦА 7

Потенциалы Zn в растворах $CaCl_2$ (в мВ)	
Концентр. соли в г/мол. на 1 л	$CaCl_2$
1,0	810
0,1	790
0,01	773
0,001	754

случае возможна большая роль адсорбции при образовании потенциала на границе электрод/раствор. Согласно известному правилу Панета Фаянса, поверхность гете-

рополярного кристалла адсорбирует те ионы, которые образуют нерастворимые соли с одним из ионов кристалла. С этой точки зрения можно ожидать, что электрод PbS, изготовленный из чистого образца природного галленита, будет обладать положительным потенциалом в растворах $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, вследствие адсорбции Pb^{++} -ионов, и отрицательным потенциалом в растворах H_2S благодаря адсорбции S^{--} -ионов. Эти предположения оправдались (табл. 8 и рис. 5). В растворах $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ электрод PbS был положительным по отношению к нормальному водородному электроду и в растворах H_2S — отрицательным.

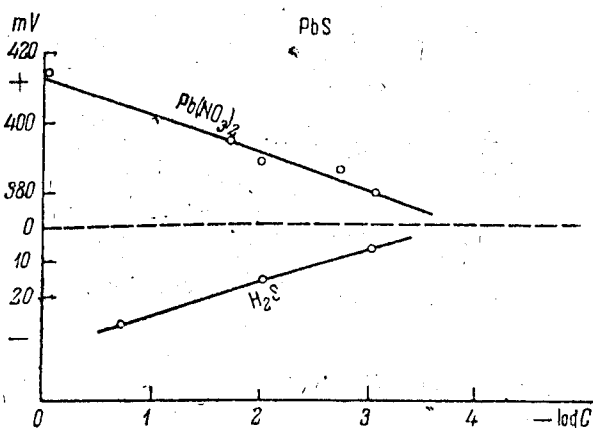


Рис. 5.

Попытка измерить величину потенциала PbS-электрода в растворах K_2CrO_4 и Na_2CO_3 не увенчалась успехом; потенциал в этих растворах был чрезвычайно неустойчивым и не поддавался измерению. Однако и в этих случаях потенциал был отрицателен и достигал 100 — 200 мВ, приблизительно.

ТАБЛИЦА 8

Потенциалы PbS- электрода в растворах $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и H_2S (в мВ)

Концентр. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ в г/эквив. на 1 л	PbS + в растворах $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	PbS — в растворах H_2S	Концентр. H_2S в г/мол. на 1 л
1,0	414	28	0,108
0,1	400	16	0,01
0,02	394	7	0,001
0,01	389		
0,002	384		
0,001	379		

PbS-электрод, приготовленный путем электролитического осаждения серы из растворов H_2S и Na_2S на свинец, в растворах $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ обладал отрицательным потенциалом того же порядка, что и в растворах H_2S . Весьма вероятно, что в этом случае, при электролизе, поверхность Pb, покрытая PbS, адсорбировала S^{--} -ионы так, что изменение потенциала в дальнейшем не было возможно.

Аналогичные результаты были получены и для AgCl-электрода (табл. 9, рис. 6). В этом случае потенциал электрода остается положительным как в растворе AgNO_3 ,

так и в растворе HCl . В растворе HCl потенциал электрода становится значительно электроотрицательнее.

Мы не можем определить абсолютное значение потенциала, и, с точки зрения Guggenheim'a⁸, понятия абсолютного потенциала не существует, поэтому положительная величина потенциала в обоих этих растворах не противоречит высказываемому предположению.

Потенциалы PbS - и AgCl -электродов становятся более электроотрицательными при уменьшении концентрации положительного адсорбируемого иона (рис. 5 и 6) и более электроположительными при уменьшении концентрации отрицательного адсорбируемого иона.

Для AgCl -электрода были изучены потенциалы в растворах K_2CrO_4 но эти потенциалы были слишком неустойчивы, и из-

ТАБЛИЦА 9

Потенциалы AgCl -электрода в растворах AgNO_3 и HCl (в mV)

Концентр. в г/экв. на 1 л	AgNO_3	HCl
0,1	747	288
0,02	709	329
0,01	694	350
0,002	653	393
0,001	635	416

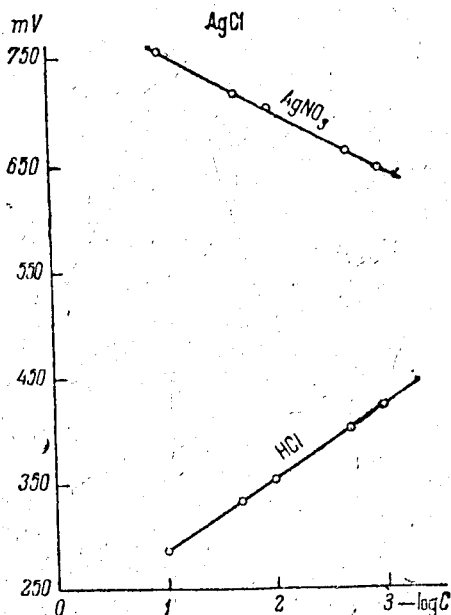


Рис. 6.

мерить их не удалось; однако величина потенциала была того же порядка, что и в растворах HCl 300 — 400 mV , приблизительно. Таким образом есть основание предполагать, что для электродов 2-го рода адсорбционные процессы играют ведущую роль при образовании потенциала на границе электрод/раствор.

Выводы

1. Исследованы потенциалы Cd и Zn в растворах NaCl , NaNO_3 , Na_2SO_4 , CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, ZnSO_4 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, MnCl_2 , MnSO_4 , $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$.
2. Найдено, что потенциалы Cd и Zn в указанных растворах хорошо воспроизводимы и устойчивы.
3. Полученные результаты не поддаются трактовке с точки зрения адсорбционной теории возникновения потенциалов на границе металл/раствор.
4. Исследовано поведение электродов PbS в растворах $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и H_2S , и электрода AgCl в растворах AgNO_3 и HCl . Указана возможность применения адсорбционной теории возникновения гальванических потенциалов в этом случае.

ЛИТЕРАТУРА

1. N. Isgarischew, Zt. Elektrochem. 32, 281 (1926); 34, 128 (1928). — 2. К. С. Евстроньев и Н. В. Суйковская, Труды Гос. Оптич. Ин-та X, 23 (1934); Доклады А. Н. СССР IV, № 8 — 9, 421 (1934). — 3. Horowitz, Sitzungsber. Acad. Wissen. Wien. Abt. IIa. 134, 335 (1925); Zt. phys. 15, 369 (1923). — 4. О. Есин и М. Лоцманова, Zt. phys. Chem. A. 167, 209 (1933); Ж. О. Х. 4, 1138 (1934); О. Есин и Т. Беклемышева, Ж. О. Х. 4, 1394 (1934); Journ. phys. Chem. 39, 371 (1935). — 5. T. Erdey-Grúz und P. Szarvas,

Zt. phys. Chem. A. 177, 277 (1936); ib. A. 177, 292 (1936). — 6. A. Schmidt, Helv. Chim. Acta. 13, 304 (1930); 15, 1393 (1932); 16, 20, 22 (1933); 16, 366 (1933). — 7. А. Фрумкин и А. Обручева, Доклады АН СССР. Новая серия, IV, № 1, 11 (1936). — 8. Guggenheim, Journ. phys. Chem. 33, 842 (1927).

Поступило в Редакцию
13 июля 1937 г.

POTENTIELS DE ZINC ET DE CADMIUM DANS LES SOLUTIONS DES IONS ÉTRANGERS

J. A. Boltounow

1. On a étudié les potentiels de Zn et Cd dans les solution de NaCl, NaNO₃, Na₂SO₄, CaCl₂, Ca(NO₃)₂, ZnSO₄, Zn(NO₃)₂, MnCl₂, MnSO₄, Mn(NO₃)₂.
2. On a trouvé que les potentiels de Cd et Zn dans les solutions indiquées peuvent bien être reproduits et qu'ils sont stables.
3. Les résultats obtenus ne peuvent être traités du point de vue de la théorie adsorptionnelle de la formation des potentiels sur la limite métal-solution.
4. On a étudié la conduite des électrodes PbS dans les solutions Pb(NO₃)₂ et H₂S et des électrodes AgCl dans les solutions AgNO₃ et HCl. On a indiqué la possibilité de l'application de la théorie d'adsorption de la formation des potentiels galvaniques dans ce cas.