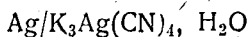


К ВОПРОСУ О ПОТЕНЦИАЛЕ МЕТАЛЛОВ В РАСТВОРАХ НЕ ИХ ИОНОВ

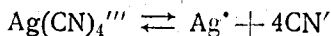
О. Есин и М. Лоцманова

Электрохим. сектор Уральского ФХИ, Свердловск

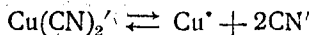
Осмотическая теория скачка потенциала на границе металл — электролит дает известное представление о механизме возникновения потенциала и методах подсчета его (по формуле Нернста) в том случае, когда металл погружен в раствор, содержащий его ионы. Основанная на известной селективности осмотического проявления ионов при образовании потенциала (потенциал определяется осмотическим давлением только одноименных металлу ионов) теория натолкнулась прежде всего на затруднения, связанные с механизмом образования потенциала металла, погруженного в раствор его комплексной соли. Еще Габбером¹ на основании измерений Бодлендера и Эберлейна² потенциалов в системе:



было показано, что концентрация серебряных ионов в таких растворах настолько мала (например в растворе 0,05 н. $\text{AgNO}_3 + 1$ н. KCN она составляет всего лишь 5—8 отдельных ионов в л, т. е. около $8 \cdot 10^{-24}$ грамм-иона/л), что она вряд ли, даже кинетически, может определять потенциал, а тем более обуславливать его устойчивость и воспроизводимость. Скорость диссоциации и ассоциации комплексного аниона



должна для этого значительно превосходить скорость света, в то время как опытами Ле Блана и Шика³ было установлено; что скорость ассоциации, например, медного комплексного иона:



имеет значительно меньшую, далеко отстоящую от скорости света величину. Габбером было предложено, поэтому, считать, что такого рода скачки потенциалов определяются другими ионами раствора, в частности анионами.

Рядом дальнейших исследований⁴ было показано сильное влияние на потенциал добавок так называемых „нейтральных“ солей, т. е. электролитов, не содержащих общих ионов с металлом. При этом оказалось, что нейтральные соли не только уменьшают (делают более электроотрицательным) потенциал электрода, но при известных условиях и увеличивают его.

¹ F. Haber, Zts. El. Ch. 10, 433, 773 (1904).

² G. Bodländer и W. Eberlein, Zts. anorg. Chem. 39, 197 (1904).

³ Le Blanc и Schick, Zts. phys. Chem. 46, 213 (1903).

⁴ Harned, Journ. Am. Chem. Soc. 37, 2460 (1915); 38, 1986 (1916), 42, 1808 (1920); Zts. phys. Chem. 117, 1 (1925); Michaelis и Mizutani, ibid. 112, 68 (1924); А. Саханов, Исследования в области электрохимии, Одесса, 1916 г., стр. 187; Рома и Patroni, Zts. phys. Chem. 87, 196 (1914); Я. Пржеборовский, Zts. phys. Chem. 107, 276 (1923); Н. Изгарышев, Zts. El. Ch. 32, 281 (1926); 34, 128 (1928).

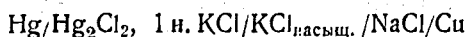
Работами в области электрокапиллярных явлений установлено, что структура двойного электролитического слоя, а тем самым в известной мере и потенциал электрода, зависит не только от добавок „нейтральных“ солей — электролитов, но также и от других капиллярно-активных веществ.¹

Если „посторонние“ ионы оказывают влияние на потенциал металла не только путем изменения активности одноименного ему иона, то естественно возникает стремление изучить это явление в чистом виде, т. е. измерить потенциалы металлов в растворах только нейтральных солей без присутствия одноименных металлу ионов.

„Führt man die osmotische Theorie der Potentiale konsequent bis zu Ende, so müsste man annehmen, dass das Potential eines Metalles nicht nur von der Anzahl der gleichnamigen Ionen abhängen sollte, sondern von der Anzahl aller vorhandenen Ionen und Moleküle, welche vermöge ihrer kinetischen Energie ja ebenfalls einen osmotischen Druck ausüben müssten.“²

До последнего времени господствовало мнение, что измерение подобного рода потенциалов вряд ли возможно, так как при замерах получались случайные плохо воспроизводимые результаты. Однако работами А. Шмида³ и его сотрудников было установлено, что в некоторых случаях, применяя обычный компенсационный метод, можно получить вполне воспроизводимые цифры. Исследовав потенциал металлической меди в водных растворах солей калия и натрия при различных концентрациях последних, они установили, что с увеличением концентрации электролита (чужих ионов) потенциал меди становится более отрицательным; при этом влияние природы аниона на величину потенциала более значительно, нежели природы катиона.

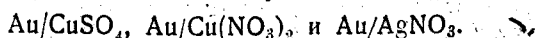
Опыты, проведенные нами с системой:



при $t = 16^\circ$ дали результаты, близко стоящие к цифрам А. Шмида и В. Винкельманна.³

Более сложные соотношения имеют место для потенциалов электроотрицательных металлов, погруженных в раствор, не содержащий одноименных ионов, как это следует из работы А. Аулея, Г. Уайта и Е. Спунера⁴. Последние, поставив перед собой общий вопрос о том, какой потенциал имеет металл в растворе соли, не имеющий с ним общих ионов и какие факторы его определяют, пришли к заключению, что в этом случае большую роль играет рН раствора, а также кислород воздуха. Кроме того особое значение приобретает величина сверхнапряжения водорода на данном металле. Так оказалось, что если металл обладает небольшим сверхнапряжением для водорода, то его потенциал определяется, главным образом, рН раствора и не зависит от природы аниона (т. е. металл ведет себя подобно водородному электроду) и обратно. Во всех случаях, когда было исключено влияние воздуха, имел место постоянный и повторимый потенциал (за исключением алюминия и стали).

Исходя из изложенного, наиболее простым объектом исследования должны быть, по видимому, электроположительные металлы (золото, серебро, медь и т. п.), погруженные в растворы также электроположительных („чужих“) катионов. В соответствии с этим нами были проведены измерения потенциалов в системах:



Для измерения потенциалов этих систем применялся обычный компенсационный метод, а в качестве стандартного полуэлемента обычный каломельный электрод

¹ Gouy, Ann. d. Phys. 7, 125 (1917); Freundlich и Wreschner, Koll. Zts. 28, 250 (1921); A. Frumkin, Zts. phys. Ch. 111, 203 (1921); 116, 493 (1925); Zts. Phys. 35, 792 (1926).

² R. Kremann и Rob. Müller, „Elektromotorische Kräfte, Elektrolyse und Polarisation“ Bd. I, 321 (1930).

³ A. Schmid и W. Winkelmann, Hel. Chim. Acta, 13, 304 (1930); A. Schmid, P. Vögele и W. Winkelmann, ibid., 15, 1393 (1932); 16, 20, 22 (1933).

⁴ A. Mc. Aulay, G. White и E. Spooner, Nature 126, 914 (1931), Cbl. I, 907 (1931).

(с 1 н. KCl). Особое внимание было уделено изоляции испытуемого полупроводника от воздуха. Система была погружена в термостат, поддерживающий определенную температуру. Для каждой концентрации электролита потенциал исследовался (обычно одновременно) на трех золотых проволочках. Как металлы, так и электролиты были гарантированной чистоты, например $\text{Au} = 99,99\%$, CuSO_4 и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ хим. чистые, дважды перекристаллизованные препараты и т. п.

1) Система $+\text{Au}/\text{CuSO}_4/\text{NH}_4\text{NO}_3$ насыщ./1 н. KCl, $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$ —

Как показали ориентировочные опыты, потенциал золота в этих растворах (равно как и в последующих) требует известного времени для того, чтобы прийти к некоторой постоянной и повторимой величине. Время, в течение которого достигается постоянный и воспроизводимый потенциал, весьма различно для разных условий и часто меняется даже и для одних и тех же условий от одного электрода к другому. Поэтому для каждой концентрации медного купороса исследовался на трех золотых проволочках ход потенциала по времени; при этом оказалось, как это видно из табл. 2, что потенциал с течением времени становится более положительным, пока не установится на некоторой, характерной для данной концентрации величине. В табл. 1 приведено изменение потенциала $\text{Au}/2\text{n. CuSO}_4$ для двух проволочек (цифры даны в мм линейки).

ТАБЛИЦА 1

Дата	1-я проволо- лочка мм	2-я проволо- лочка мм	Дата	1-я проволо- лочка мм	2-я проволо- лочка мм
1/II.			18 ч. 00 м.	—	187
16 ч. 10 м.	174	—	18 " 14 "	190	—
16 " 20 "	—	177	18 " 30 "	—	189
16 " 25 "	178	—	18 " 45 "	190	—
16 " 40 "	182	—	18 " 50 "	—	190
16 " 45 "	—	180			
16 " 55 "	185	—	3/II.		
17 " 00 "	—	183	13 ч. 15 м.	190	—
17 " 10 "	185	—	13 " 17 м.	—	190
17 " 30 "	—	185	15 " 50 "	190	—
17 " 45 "	—	186	16 " 00 "	—	190
2/II.					
17 ч. 56 м.	190	—		—	—

Установившиеся значения пересчитывались на водородную шкалу потенциалов, при этом обычно для каждой концентрации бралось среднее значение из трех установившихся потенциалов. Полученный таким путем ряд цифр приведен в табл. 2.

В противоположность системе Cu/NaCl потенциал золота становится с уменьшением концентрации медного купороса более отрицательным. Получается впечатление, что он выражает собой потенциал катиона, в то время как изменение потенциала меди с концентрацией NaCl имеет как бы анионный характер. Поэтому представляло известный интерес проследить, в каком отношении находится потенциал золота к потенциалу меди в тех же концентрациях CuSO_4 , т. е. не имеет ли здесь места явление, аналогичное габеровскому стеклянному электроду,¹ являющемуся в зависимости от условий водородным, натриевым, калиевым² и т. д. электродом. С этой целью были измерены потенциалы меди в растворах CuSO_4 указанных выше концентраций. Полученные значения приведены в табл. 3.

Если теперь нанести на оси абсцисс потенциалы меди, а на оси ординат потенциалы золота в соответствующих концентрациях медного купороса, то получится

¹ F. Haber и Z. Klemensiewicz, Zts. phys. Chem. 67, 385 (1909).

² См., напр., K. Horovitz, Zts. phys. Chem. 115, 424 (1925).

прямолинейная зависимость $E_{\text{Au/CuSO}_4}$ от $E_{\text{Cu/CuSO}_4}$; потенциал золота может быть представлен таким образом следующим уравнением:

$$E_{\text{Au/CuSO}_4} = a + bE_{\text{Cu/CuSO}_4}.$$

Константы a и b были определены как графически, так и аналитически. Результаты этих подсчетов сведены в табл. 4.

ТАБЛИЦА 2

Концентрация CuSO_4	Потенция золота $E_{\text{Au/CuSO}_4}$ ($t^\circ = 12^\circ$)
2 н.	+ 0,632 V
1,5	+ 0,619
1,0	+ 0,616
0,75	+ 0,604
0,50	+ 0,596
0,25	+ 0,568
0,125	+ 0,557
0,0125	+ 0,513

ТАБЛИЦА 3

Концентрация CuSO_4	Потенциал меди $E_{\text{Cu/CuSO}_4}$ ($t^\circ = 12^\circ$)
2 н.	+ 0,3215 V
1,5	+ 0,3185
1,0	+ 0,3150
0,75	+ 0,3120
0,50	+ 0,3095
0,25	+ 0,3030
0,125	+ 0,2990
0,0125	+ 0,2820

Таким образом:

$$E_{\text{Au/CuSO}_4} = -0,335 + 3,04 \cdot E_{\text{Cu/CuSO}_4},$$

или, так как

$$E_{\text{Cu/CuSO}_4} = E^0_{\text{Cu}} + \frac{RT}{2F} \ln f_{\text{Cu}} m_{\text{Cu}},$$

то

$$E_{\text{Au/CuSO}_4} = (3E^0_{\text{Cu}} - 0,335) + \frac{3RT}{2F} \ln f_{\text{Cu}} m_{\text{Cu}},$$

т. е. наш золотой электрод является своего рода медным электродом, который, однако, меняется с концентрацией CuSO_4 в три раза сильнее, чем действительный медный электрод.

По полученным значениям потенциала $E_{\text{Cu/CuSO}_4}$ нами были подсчитаны коэффициенты активности ионов меди (f_{Cu}) и рассмотрена их подчиняемость формуле

ТАБЛИЦА 4

Концентр. CuSO_4	$E_{\text{Au/CuSO}_4}$	$E_{\text{Cu/CuSO}_4}$	$E_{\text{Au/CuSO}_4} -$ - 0,490	$E_{\text{Cu/CuSO}_4} -$ - 0,275	$\frac{E_{\text{Au/CuSO}_4} - 0,490}{E_{\text{Cu/CuSO}_4} - 0,275} = b$
2 н.	0,632	0,3215	0,142	0,0465	3,05
1,5	0,619	0,3185	0,129	0,0430	3,00
1,0	0,616	0,3150	0,126	0,0400	3,15
0,75	0,604	0,3120	0,114	0,0370	3,08
0,50	0,596	0,3095	0,106	0,0340	3,12
0,25	0,568	0,3030	0,078	0,0280	2,88
0,125	0,557	0,2990	0,067	0,0240	2,88
0,0125	0,513	0,2820	0,023	0,0070	3,30
Среднее . .					$b = 3,04$ $a = 0,335$

Дебая и Гюккеля.¹ Расчеты были проведены тем же путем, как и в работе М. Квинтэн.²

Согласно Нернсту:

$$E_{\text{Cu/CuSO}_4} = E_0 + 0,0001 T \lg f_{\text{Cu}} + 0,0001 T \lg m_{\text{Cu}}.$$

Обозначив

$$E_0' = (E_0 + 0,0001 T \lg f_{\text{Cu}})$$

и построив графически кривую $E_0' = \varphi(\sqrt{m})$, находим E_0 экстраполяцией как предел E_0' при $m = 0$ (Lewis), равным $E_0 = +0,3522$ (при 12°); после чего определяем $\lg f_{\text{Cu}}$.

ТАБЛИЦА 5

m	$E_{\text{Cu/CuSO}_4}$	$\lg f_{\text{Cu}}$	$\alpha \cdot 10^8$
1	+0,3215	-1,0771	4,1
0,75	+0,3185	-1,0596	4,0
0,50	+0,3150	-1,0035	3,9
0,375	+0,3120	-0,9894	3,7
0,25	+0,3095	-0,8947	3,7
0,125	+0,3030	-0,8245	3,1
0,0625	+0,2990	-0,6631	3,1
0,00625	+0,2810	-0,2596	4,1
		Среднее	3,7

Согласно теории Дебая и Гюккеля:

$$\lg f = - \frac{hz^2 \sqrt{\Gamma}}{1 + g \cdot z \sqrt{\Gamma}},$$

где

$$h = \frac{1}{2,303} \frac{\varepsilon^2}{2DkT} g,$$

$$g = \sqrt{\frac{8\pi e^2 N}{DkT 1000}},$$

$$\Gamma = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2.$$

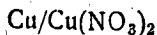
Для нашего случая, принимая по Друде $D = 88,23 - 0,4044t - 0,001035 t^2$, получим

$$\lg f_{\text{Cu}} = - \frac{3,975 \sqrt{m}}{1 + 0,65 \sqrt{m} \cdot \alpha \cdot 10^8}.$$

Полученные для различных концентраций величины α даны в табл. 5. По данным М. Квинтэн (при $t^\circ = 17^\circ$) $\alpha \cdot 10^8 = 3,8$.

2) Система $+\text{Au/Cu(NO}_3)_2/\text{NH}_4\text{NO}_3 \text{ насыщ.}/1 \text{ н. KCl, Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg} -$

Измерения в этой системе производились точно так же, как и в предыдущей. Потенциал золота в растворах $\text{Cu(NO}_3)_2$ аналогично растворам CuSO_4 становился более положительным с течением времени в процессе своего установления. Для сравнения его с медным потенциалом были проведены измерения в системе



Как показывает табл. 6, в этом случае также имеет место прямолинейная зависимость между $E_{\text{Au/Cu(NO}_3)_2}$ и $E_{\text{Cu/Cu(NO}_3)_2}$:

$$E_{\text{Au/Cu(NO}_3)_2} = a + b E_{\text{Cu/Cu(NO}_3)_2}$$

с коэффициентами a и b близкими к коэффициентам для CuSO_4 .

Таким образом:

$$E_{\text{Au/Cu(NO}_3)_2} = -0,291 + 2,76 E_{\text{Cu/Cu(NO}_3)_2}$$

или

$$E_{\text{Au/Cu(NO}_3)_2} = (2,76 E_0^{\text{Cu/Cu(NO}_3)_2} - 0,291) + 2,76 \frac{RT}{2F} \ln f_{\text{Cu}} m_{\text{Cu}}.$$

3) Система $+\text{Au/AgNO}_3/\text{NH}_4\text{NO}_3 \text{ насыщ.}/1 \text{ н. KCl, Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg} -$

В опытах с азотнокислым серебром необходимо было, помимо вышеуказанных предосторожностей, тщательно изолировать испытуемую систему от действия света.

¹ P. Debye и E. Hückel, Phys. Zts. 24, 185 (1923).

² M. Quintin, C. R. 193, 846 (1931).

ТАБЛИЦА 6

$t^\circ = 16^\circ$

Концентр. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	$E_{\text{Au}/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2}$	$E_{\text{Cu}/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2}$	$E_{\text{Au}/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2} -$ — 0,400	$E_{\text{Cu}/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2} -$ — 0,250	$b =$ $\frac{E_{\text{Au}/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2} - 0,400}{E_{\text{Cu}/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2} - 0,250}$
7 н.	+ 0,8834	+ 0,4298	0,4834	0,1798	2,68
5	+ 0,8334	+ 0,4082	0,4334	0,1582	2,74
3	+ 0,7752	+ 0,3820	0,3752	0,1320	2,83
2	+ 0,7160	+ 0,3658	0,3160	0,1158	2,72
1,5	+ 0,6987	+ 0,3569	0,2987	0,1069	2,79
1,0	+ 0,6702	+ 0,3468	0,2702	0,0968	2,79
0,75	+ 0,6576	+ 0,3402	0,2576	0,0902	2,86
0,50	+ 0,6340	+ 0,3331	0,2340	0,0831	2,82
0,25	+ 0,6105	+ 0,3254	0,2105	0,0754	2,79
0,125	+ 0,5771	+ 0,3197	0,1771	0,0697	2,54
0,0125	+ 0,5631	+ 0,3079	0,1631	0,0579	2,81
0,00125	+ 0,5325	+ 0,2979	0,1325	0,0479	2,77
Среднее				$b = 2,76$ $a = - 0,2915$	

В противоположность предыдущим системам потенциал золота в AgNO_3 при своем установлении становится с течением времени более отрицательным, пока так же, как и в предыдущем случае, не достигает определенного, характерного для данной концентрации, постоянного и воспроизводимого значения (см. табл. 7).

Для сравнения $E_{\text{Au}/\text{AgNO}_3}$ с потенциалом серебра в AgNO_3 были проведены соответствующие измерения. Как и в предыдущих системах, здесь имеет место прямолинейная зависимость обоих потенциалов:

$$E_{\text{Au}/\text{AgNO}_3} = a + b E_{\text{Ag}/\text{AgNO}_3}$$

Соответствующие расчеты и данные собраны в табл. 8.

Таким образом

$$E_{\text{Au}/\text{AgNO}_3} = 0,037 + 0,96 E_{\text{Ag}/\text{AgNO}_3}$$

или

$$E_{\text{Au}/\text{AgNO}_3} = (0,96 E^0_{\text{Ag}/\text{AgNO}_3} + 0,037) + 0,96 \frac{RT}{F} \ln f_{\text{Ag}} \cdot m_{\text{Ag}}$$

Вышеприведенные таблицы показывают, что потенциал золотого электрода, погруженного в растворы солей электроположительных металлов, является прямолинейной функцией потенциалов соответствующих металлов:

$$E_{\text{Au}/\text{MeX}} = a + b E_{\text{Me}/\text{MeX}}$$

Константы a и b зависят как от природы металла (Me), так и в известной мере от природы электролита (MeX):

Так для

$$\begin{array}{lll} \text{CuSO}_4 & a = - 0,335, & b = 3,04 \\ \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 & a = - 0,291, & b = 2,76 \\ \text{AgNO}_3 & a = + 0,037, & b = 0,96 \end{array}$$

ТАБЛИЦА 7

Дата	Потенциал Au в 2 н. AgNO_3	
	1-я проволочка	2-я проволочка
11/IV	+ 0,865	+ 0,821
12/IV	+ 0,836	+ 0,813
13/IV	+ 0,810	+ 0,810
14/IV	+ 0,810	+ 0,810

ТАБЛИЦА 8

 $t^{\circ} = 14^{\circ}$

Концентр. AgNO_3	$E_{\text{Au/AgNO}_3}$	$E_{\text{Ag/AgNO}_3}$	$E_{\text{Au/AgNO}_3} -$ $- 0,037$	$b = \frac{E_{\text{Au/AgNO}_3} - 0,037}{E_{\text{Ag/AgNO}_3}}$
7 н.	+ 0,820	+ 0,824	0,783	0,95
5	+ 0,819	+ 0,819	0,782	0,96
3	+ 0,816	+ 0,810	0,779	0,96
2	+ 0,810	+ 0,803	0,773	0,96
1,5	+ 0,808	+ 0,799	0,771	0,96
1,0	+ 0,802	+ 0,792	0,765	0,96
0,75	+ 0,793	+ 0,787	0,756	0,96
0,50	+ 0,777	+ 0,779	0,740	0,96
0,25	+ 0,776	+ 0,765	0,739	0,95
0,125	+ 0,751	+ 0,752	0,714	0,96
0,0125	+ 0,713	+ 0,708	0,676	0,95
0,00125	+ 0,675	+ 0,665	0,638	0,95
			Среднее	$b = 0,96$ $a = + 0,037$

Главное значение, определяющее в основном величину констант a и b , имеет, повидимому, катион электролита (MeX), что позволяет рассматривать золотой электрод, погруженный в растворы „чужих“ электроположительных катионов, как электрод соответствующего металла (меди, серебра и т. п.) в широком смысле слова. Представляется поэтому целесообразным выразить потенциал золотого электрода как функцию активности катионов соответствующего металла:

$$E_{\text{Au/MeX}} = E^{\circ}_{\text{Au/MeX}} + b \frac{RT}{nF} \ln f_{\text{Me}} C_{\text{Me}}.$$

Исследования последних лет показали, что стеклянный электрод в зависимости от состава электролита является водородным электродом в кислых растворах, натриевым в растворах солей натрия и серебряным в растворах солей серебра.¹ Таким образом золотой электрод является известной аналогией стеклянному и кварцевому² электродам. Работами М. Доль³ установлено, что стекло является не всегда идеальным водородным электродом, т. е. имеющее здесь место изменение потенциала с изменением активности ионов водорода не происходит в точном согласии с формулой Нернста. Так М. Доль экспериментально установлено, что различие потенциала стеклянного электрода от водородного в присутствии в электролите различных солей Li, Na и K может быть выражено следующей формулой:

$$e^{(E_{\text{ст.}} - E_{\text{H}}) / RT} - 1 = \frac{B}{a_{\text{H}}^n}.$$

Это уравнение, точно так же, как и найденное нами для золотого электрода, требует поправочного множителя перед логарифмом активности иона.

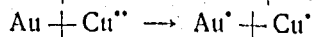
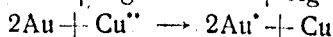
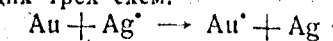
Однако случай золотого электрода (точнее — более широкий случай потенциалов металлов в растворе не их ионов) является все же принципиально отличным от случая стеклянного электрода. Если стекло по своему составу (как показывает его ионная электропроводность) содержит, как фаза, ионы, присутствующие в электролите (Na^+ , H^+ и т. д.), то золотой электрод их не содержит. В нем нет

¹ См. K. Horovitz, Zts. phys. Chem. 115, 424 (1925).

² Bela v. Lengyel, Zts. phys. Chem. 153, 425 (1931).

³ M. Dole, Journ. Am. Chem. Soc. 53, 4260 (1931); 54, 3095 (1932).

заранее данных активностей Cu^{++} , Ag^+ и т. п. Они должны, повидимому, в нем как-то возникнуть. Например, можно было бы допустить, оставаясь в рамках классических представлений, что установление скачка потенциала на границе золото/раствор чужих ионов протекает за счет взаимодействия Au, как металла, с катионами раствора по одной из следующих трех схем:



и аналогично для трехвалентной формы Au.

Процессы такого рода должны иметь место в этом случае, так как золото, не имеющее в растворе своих ионов, должно, согласно Нернсту, иметь высоко отрицательный потенциал:

$$E_{\text{Au}/\text{Au}^+} = -\frac{RT}{F} \ln \frac{P_{\text{Au}^+}}{k c_{\text{Au}^+}}$$

(при $c_{\text{Au}^+} = 0$, $E_{\text{Au}/\text{Au}^+} = \sim -\infty$), а ионы металла, находящиеся в растворе и не имеющие соответствующей величины P_{Me} , будут иметь высоко положительный потенциал:

$$E_{\text{Me}/\text{Me}^+} = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{P_{\text{Me}}}{k c_{\text{Me}^+}}$$

(при $P_{\text{Me}} = 0$, $E_{\text{Me}/\text{Me}^+} = \sim +\infty$), что вызовет частичное растворение (переход в ионную форму) золота и осаждение катиона металла, т. е. вышеуказанные процессы. Установившийся потенциал в этом случае будет, например, для раствора AgNO_3 , характеризоваться следующими уравнениями:

$$E_{\text{Au}/\text{AgNO}_3} = E_{\text{Au}/\text{Au}^+} = E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+},$$

откуда:

$$\frac{P_{\text{Au}^+}}{k_1 c_{\text{Au}^+}} = \frac{P_{\text{Ag}}}{k_2 c_{\text{Ag}^+}}$$

При этом согласно стехиометрическим соотношениям протекающего процесса

$$c_{\text{Au}^+} = k_3 P_{\text{Ag}^+},$$

тогда

$$c_{\text{Au}^+} = k_4 P_{\text{Au}^+}^{1/2} c^{1/2},$$

т. е.

$$E_{\text{Au}/\text{AgNO}_3} = -\frac{RT}{F} \ln k_5 P_{\text{Au}^+}^{1/2} + \frac{1}{2} \frac{RT}{F} \ln c_{\text{Ag}}.$$

Однако это не отвечает эксперименту, так как b равно в этом случае не $1/2$, а 0,96. Подобное же несоответствие получается и для Cu^{++} и еще большее при рассмотрении перехода Au в раствор в виде Au^{+++} .

Несмотря на то, что эти процессы должны иметь место, создаваемые ими величины c_{Au^+} и P_{Me} , благодаря весьма электроположительному характеру Au, вероятно очень малы, чтобы создать устойчивый и воспроизводимый скачок потенциала. Они, повидимому, уступают место адсорбционным силам поверхности.

Катионы электролита, адсорбируясь поверхностью золота, создают положительную обкладку двойного электрического слоя, исчерпывая тем самым в основном адсорбционные силы поверхности. Поэтому отрицательную обкладку двойного слоя, составленную избытком отрицательных ионов раствора, можно считать в основном диффузной. Строение образованного таким образом двойного слоя будет в известной мере аналогичным строению его в максимуме асимметричной ($\Phi \neq \Phi_-$) электрокапиллярной кривой¹.

Заряд единицы поверхности положительной обкладки двойного слоя (η_+) пропорционален количеству адсорбированных ею катионов, которые в свою очередь, согласно уравнению Фрейндлиха,¹ пропорциональны концентрации электролита, т. е.

$$\eta_+ = k_1 c^m.$$

С другой стороны заряд диффузной отрицательной обкладки нашего двойного слоя, согласно Гюи,² равен:

$$\eta_- = k_2 \sqrt{c} \left(e^{+\frac{nFE}{2RT}} - e^{-\frac{nFE}{2RT}} \right).$$

Так как $(\eta_+) = (\eta_-)$, то

$$k_1 c^m = k_2 \sqrt{c} \left(e^{+\frac{nFE}{2RT}} - e^{-\frac{nFE}{2RT}} \right).$$

Поскольку наши потенциалы имеют достаточно большие положительные значения, вторым членом в скобках можно пренебречь, тогда

$$k_1 c^{m-\frac{1}{2}} = e^{+\frac{nFE}{2RT}}$$

или

$$E = \frac{2RT}{nF} \ln k + (2m-1) \cdot \frac{RT}{nF} \ln c.$$

Сравнивая это уравнение с опытным, находим, что

$$b = (2m-1),$$

т. е. для случая Au/AgNO_3 , где $b \approx 1$, $m = 1$, для Cu^{++} -ионов, где $b \approx 3$, $m = 2$

Выводы

1. Измерены скачки потенциала на границах Au/CuSO_4 , $\text{Au}/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, Au/AgNO_3 и соответствующие им потенциалы Cu/CuSO_4 , $\text{Cu}/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, Ag/AgNO_3 при различных концентрациях электролитов.

2. Показано, что потенциал золота является во всех этих случаях прямолинейной функцией потенциала металла, имеющего общий ион с электролитом:

$$E_{\text{Au/MeX}} = a + bE_{\text{Me/MeX}}$$

и может быть представлен логарифмической функцией от активности катиона электролита:

$$E_{\text{Au/MeX}} = E^0_{\text{Au/MeX}} + b \frac{RT}{nF} \ln f_{\text{Me}} c_{\text{Me}}.$$

3. Рассмотрены причины возникновения подобного рода скачков потенциала и показана возможность адсорбционного объяснения их.

Поступило в Редакцию
12 сентября 1934 г.

¹ H. Freundlich, Kapillarchemie; vgl. S. Mokruschin und O. Essin, Koll.-Zts. 41, 106 (1927).

² A. Gouy, C. R. 149, 654 (1909); J. Physique 9, 459 (1910); Ann. d. Phys., 7, 129 (1917); D. Chapman, Phil. Mag. 25, 475 (1913).

Отв. редакторы: А. Е. Фаворский и Л. И. Лещенко.

Технический редактор: А. Соловейчик.

ОНТИ № 323. Индекс Т-Т-60. Тираж 2185 + 50 отд. отт. Сдано в набор 8/VIII 1934 г. Подп. в печ. 21/XII 1934 г. Формат бумаги 72 × 105. Авторск. лист. 13. Бум. лист. 3 1/4. Печати. знак. в бум. листе 140 0.0. Заказ № 1195. Ленгортит № 29721. Выход в свет декабрь 1934 г.

3-я тип. ОНТИ им. Бухарина. Ленинград, ул. Моисеева, 10.