

О МЕХАНИЗМЕ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ПОТЕНЦИАЛА В ЧУЖЕИОННЫХ РАСТВОРАХ

О. Есин и Т. Беклемышева

Уральский физико-химический институт, Свердловск

Согласно теории Нернста причиной образования двойного электролитического слоя на границе металл — электролит является различие между величиной электролитической упругости растворения металла (P) и величиной осмотического давления одноименных металлу ионов (p).¹ Осмотическое же давление остальных частиц раствора, т. е. молекул растворителя, частиц неэлектролитов и всех других неоднородных металлу ионов, проявляется при образовании скачка потенциала лишь косвенно, оказывая то или иное влияние на величину P и p .²

Такое преимущественное влияние одноименных ионов, особенно с точки зрения осмотической теории возникновения потенциала, не вполне обосновано³ и может быть объяснено лишь тем, что в большинстве исследованных случаев участие одноименных ионов в образовании скачка потенциала являлось наиболее сильным, превалирующим над влиянием остальных частиц раствора. Поскольку это так, то для заметного проявления влияния осмотического давления других частиц раствора в непосредственном образовании потенциала необходимо свести к минимуму влияние величин P и p . Это может быть осуществлено, например, в следующих двух случаях: 1) когда $P = p$; т. е. когда двойной слой не может возникнуть за счет различия энергетических уровней одноименных ионов в металле и в растворе, и 2) когда электроположительный металл (очень малое P) погружен в раствор, не содержащий совсем ($p = 0$) или содержащий очень мало одноименных металлу ионов, т. е. когда осмотическое проявление других частиц раствора может превалировать над влиянием одноименных ионов.

Первый случай экспериментально реализуется, как известно, в точке максимума электрокапиллярной кривой. В этих условиях, как показывают наблюдения ряда исследователей, в особенности Гюи,⁴ Фрейндлиха и Врешнера,⁵ а также А. Фрумкина⁶ действительно образуется двойной слой, обязанный своим

¹ Точнее различие энергетических уровней одноименных ионов в металле и в растворе, как фазах, см., например, Gurney, Proc. Roy. Soc. 136, 378 (1932).

² Так, величина P зависит от энергии взаимодействия металлических ионов с растворителем (энергия сольватации); см., напр., Н. Изгарышев, Zts. Elektroth. 32, 281 (1926); 34, 123 (1928), J. Heyrovsky, Proc. Roy. Soc. 102, 628 (1923); J. phys. Chem. 29 344 (1925), Brodsky, Zts. phys. Ch. 121, 1, 26 (1926); значение p определяется электростатическим взаимодействием одноименных ионов со всеми остальными присутствующими в растворе ионами и зависит также от электрической постоянной растворителя; см., напр., Debye и Hückel, Phys. Zts. 24, 185 (1923).

³ См. напр., R. Kremann и Rob. Müller, Elektromot. Kräfte, Elektrolyse und Polarisation, Bd I, S. 321 (1933).

⁴ M. Gouy, C. R. 114, 211 (1892); Ann. (9), 7, 125 (1917).

⁵ Freundlich и Wreschner, Koll. Zts. 28, 250 (1921).

⁶ A. Frumkin, Zts. phys. Ch. 103, 43, 55 (1922); 111, 203 (1924); 116, 493 (1925); Phil. Mag. 40, 375 (1920); Zts. Phys. 35, 792 (1926); Ergebn. exakt. Naturwiss. 7, 251 (1928).

происхождением либо преимущественной адсорбции одного из неоднородных ионов в раствора (количественная теория этого явления дана О. Штерном,⁷ либо адсорбции и ориентации дипольных молекул неэлектролитов (количественная теория последнего дана А. Фрумкин⁸). Таким образом в этой точке электрокапиллярной кривой, в которой отсутствует переход одноименных ионов из раствора в металл и обратно, осмотическое давление остальных частиц раствора приводит к адсорбции и ориентации их на поверхности металла и заставляет принимать непосредственное участие в образовании двойного слоя. Особенность структуры последнего состоит в том, что металлическая поверхность, как таковая, остается незатянутой, а двойной слой сдвинутым в направлении к раствору на размер порядка одной молекулы.

Что касается второго случая, то еще Габером⁸ было указано на невозможность того, чтобы потенциал электроположительного металла (например Ag) мог быть, даже кинетически, обусловлен тем ничтожным количеством одноименных ионов, которые имеются в растворах комплексных солей (например $K_3Ag(CN)_4$). Наблюдения А. Шмида и его сотрудников⁹ также показали заметные отклонения потенциала металла от формулы Нернста в растворах простых солей при весьма малых концентрациях одноименных ионов.

На электроположительном металле, погруженном в раствор, совершенно не содержащий его ионов, двойной слой может возникнуть либо вследствие адсорбции дипольных молекул растворителя, либо благодаря преимущественной адсорбции одного сорта неоднородных ионов. Экспериментально изученными случаями последнего типа являются, повидимому, наблюдаемые А. Шмидом и его сотрудниками¹⁰ потенциалы меди в растворах KCl , KBr , $NaCl$, Na_2SO_4 и NaF , в которых резко выражена зависимость потенциала от природы и концентрации аниона, работа Аулея, Уайта и Спунера,¹¹ где показана связь потенциала с pH раствора, и наши исследования¹² потенциалов золота в растворах $CuSO_4$, $Cu(NO_3)_2$ и $AgNO_3$, в которых установлена ясно выраженная зависимость потенциала от природы и концентрации катиона. Во всех этих случаях двойной слой имеет то же строение, что и в точке максимума, не симметричный электрокапиллярной кривой.

Как нам было показано ранее,¹² в этих простейших случаях резко выраженной, преимущественной адсорбции одного из неоднородных ионов металлом связь между потенциалом и концентрацией (точнее активностью) иона может быть найдена из следующих соображений: ионы какого-либо знака, ударяясь о поверхность металла и адсорбируясь на ней, создают одну из обкладок двойного слоя, заряд которой (если пользоваться уравнением Фрейндлиха) равен:

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

Адсорбция ионов этого знака (например $+$) в основном исчерпывает адсорбционные силы поверхности, и вторая обкладка принимает поэтому диффузный характер. Согласно Гюи¹³ ее заряд будет:

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

⁷ O. Stern, Zts. Elektroch. 30, 508 (1924).

⁸ F. Haber, Zts. Elektroch. 10, 433, 733 (1904).

⁹ A. Schmid, W. Winkelmann и P. Vögele, Helv. Chim. Acta 15, 1393 (1932).

¹⁰ A. Schmid и W. Winkelmann, ibid. 13, 304 (1930); A. Schmid, W. Winkelmann и P. Vögele, ibid. 16, 20, 22, 398 (1933); A. Schmid и P. Vögele, ibid. 16, 366 (1933).

¹¹ A. Mc. Aulay, G. White и Spooner, Nature 126, 914 (1931).

¹² O. Essin и M. Lozmanowa, Zts. phys. Ch. 167, 209 (1933).

¹³ A. Gouy, C. R. 149, 654 (1909); J. Phys. Chem. 9, 459 (1910); Ann. 7, 129 (1917); D. Chapman, Phil. Mag. 25, 475 (1913).

откуда, пренебрегая, в зависимости от положительного или отрицательного значения величины E , тем или иным экспонентом, имеем

$$E = \pm \frac{2RT}{nF} \ln \frac{k_1}{k_2} \pm (2m-1) \frac{RT}{nF} \ln c$$

или точнее

$$E = \text{const} \pm (2m-1) \frac{RT}{nF} \ln c \cdot f. \quad (1)$$

Опыты с золотом, проведенные нами в предыдущей работе,¹² дали следующие зависимости потенциала Au от концентрации катиона:

для Au/CuSO_4 :

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

т. е. $m = 2$;

для $\text{Au/Cu(NO}_3)_2$:

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

т. е. $m = 1,88$;

для Au/AgNO_3 :

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

т. е. $m = 0,98$.

В настоящем исследовании нами были проведены дальнейшие опыты по изучению потенциалов металлического серебра в растворах медных солей. С этой целью тем же что и ранее методом были измерены Э. Д. С. цепей:

$\text{Ag/CuSO}_4/\text{NH}_4\text{NO}_3$ насыщ./1 н. KCl, $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$

и

$\text{Ag/Cu(NO}_3)_2/\text{NH}_4\text{NO}_3$ насыщ./1 н. KCl, $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$,

по величинам которых были подсчитаны потенциалы серебра в соответствующих концентрациях растворов. Одновременно были измерены потенциалы меди в тех же электролитах. Графическое и аналитическое сравнение названных потенциалов показывает, что между ними существует прямолинейная зависимость, т. е.

$$\left. \begin{aligned} E_{\text{Ag/CuSO}_4} &= a + b E_{\text{Cu/CuSO}_4} \\ E_{\text{Ag/Cu(NO}_3)_2} &= a + b E_{\text{Cu/Cu(NO}_3)_2} \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

В табл. 1 и 2 приведены экспериментально найденные значения потенциалов серебра и меди, а также величина констант a и b .

ТАБЛИЦА 1

Норм. CuSO_4	$E_{\text{Ag/CuSO}_4}$ (20°)	$E_{\text{Cu/CuSO}_4}$	$\Delta_1 =$ $= E_{\text{Ag/CuSO}_4} - 0,420$	$\Delta_2 =$ $= E_{\text{Cu/CuSO}_4} - 0,2725$	$b = \frac{\Delta_1}{\Delta_2}$
2	+0,5430	+0,3215	+0,1230	+0,0490	2,53
1,5	0,5351	0,3185	0,1151	0,0460	2,50
1	0,5313	0,3150	0,1113	0,0425	2,61
0,75	0,5284	0,3120	0,1084	0,0395	2,74
0,5	0,5145	0,3095	0,0945	0,0370	2,55
0,25	0,4933	0,3030	0,0733	0,0305	2,40
0,125	0,4831	0,2990	0,0631	0,0265	2,38
0,0125	0,4440	0,2820	0,0240	0,0095	2,52
Среднее					$b = 2,54$ $a = -0,296$

ТАБЛИЦА 2

Норм. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	$E_{\text{Ag}/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2}$ (17°)	$E_{\text{Cu}/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2}$	$\Delta_1 =$ $= E_{\text{Ag}/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2} - 0,320$	$\Delta_2 =$ $= E_{\text{Cu}/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2} - 0,182$	$b = \frac{\Delta_1}{\Delta_2}$
7	+0,5609	+0,4298	+0,2409	+0,2478	0,97
5	0,5312	+0,4082	0,2112	0,2262	0,93
3	0,5127	0,3820	0,1927	0,2000	0,96
2	0,5060	0,3658	0,1860	0,1838	1,01
1,5	0,4934	0,3569	0,1734	0,1749	0,99
1	0,4868	0,3468	0,1668	0,1648	1,01
0,75	0,4800	0,3402	0,1600	0,1582	1,01
0,5	0,4770	0,3331	0,1570	0,1511	1,04
0,0125	0,4365	0,3079	0,1165	0,1259	0,92
0,00125	0,4240	0,2979	0,1040	0,1159	0,90
				Среднее	$b=0,97$ $a=+0,1431$

Так как потенциал меди в растворах медных солей может быть представлен формулой Нернста, т. е.:

$$E_{\text{Cu}/\text{CuSO}_4} = E^\circ_{\text{Cu}/\text{CuSO}_4} + \frac{RT}{2F} \ln c_{\text{Cu}^{++}} f_{\text{Cu}^{++}}$$

и

$$E_{\text{Cu}/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2} = E^\circ_{\text{Cu}/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2} + \frac{RT}{2F} \ln c_{\text{Cu}^{++}} f_{\text{Cu}^{++}},$$

то, заменяя его в уравнении (2) и подставляя цифровые значения констант a и b , получим, что

$$E_{\text{Ag}/\text{CuSO}_4} = (2,54 E^\circ_{\text{Cu}/\text{CuSO}_4} - 0,296) + 2,54 \frac{RT}{2F} \ln c_{\text{Cu}^{++}} f_{\text{Cu}^{++}},$$

т. е. $m = 1,77$ и

$$E_{\text{Ag}/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2} = (0,97 E^\circ_{\text{Cu}/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2} + 0,143) + 0,97 \frac{RT}{2F} \ln c_{\text{Cu}^{++}} f_{\text{Cu}^{++}}$$

т. е. $m = 0,987$.

Таким образом потенциал серебра в растворах медных солей, точно так же, как и потенциал золота, обусловлен преимущественной адсорбцией катионов электролита (Cu^{++}) поверхностью металла и подчиняется уравнению (1).

Для проверки выдвигаемой здесь теории на измерениях А. Шмида и его сотрудников было поступлено следующим образом: поскольку потенциалы меди в растворах галоидных солей калия и натрия становятся более отрицательными с увеличением концентрации раствора, т. е. имеют как бы анионный характер, можно предполагать, что они вызваны преимущественной адсорбцией аниона. Поэтому были подсчитаны величины потенциалов хлора и брома (по формуле Нернста) для соответствующих концентраций растворов NaCl , KCl и KBr . При этом величины коэффициентов активности для этих электролитов были взяты из двух источников: „средние“ коэффициенты активности ионов по таблицам Ландольта¹⁴ и „истинные“ из работы Хааса и Еллинека.¹⁵

Сравнение потенциалов меди с потенциалами хлора и брома показало, что и в этих случаях имеет место прямолинейная зависимость типа:

$$E_{\text{Cu}/\text{MeX}} = a + b E_{\text{X}_2/\text{MeX}},$$

¹⁴ Landolt, *Ergänzungsband*. II, 224.

¹⁵ Haas и Jellinek, *Zts. phys. Ch.* **162**, 158 (1932).

правда с отдельными выпадающими точками, в особенности для NaCl. В табл. 3—6 приведены данные из работ А. Шмида — потенциалы хлора и брома, рассчитанные по „средним“ и „истинным“ коэффициентам активности, и величины констант a и b .

ТАБЛИЦА 3

Норм. KBr	$E_{\text{Cu/KBr}} (18^\circ)$ (по A. Schmid)	$f_{\text{Br}^+/\text{KBr}} (25^\circ)$ (по Landolt)	$E_{\text{Br}_2/\text{KBr}} = 1,087 -$ $-0,058 \lg cf$	$\Delta_2 =$ $= E_{\text{Br}_2/\text{KBr}} - 1,138$	$b = \frac{E_{\text{Cu/KBr}}}{\Delta_2}$
0,01	+0,144	0,90	+1,2056	+0,0676	2,13
0,1	-0,034	0,776	+1,1514	+0,0134	(-2,53 ?)
1	-0,087	0,630	+1,098	-0,0400	2,17
2	-0,121	0,614	+1,0818	-0,0562	2,15
3	-0,144	0,616	+1,0715	-0,0665	2,16
4	-0,171	0,626	+1,0639	-0,0741	2,30
Среднее					$b = 2,18$ $a = -2,484$

ТАБЛИЦА 4

Норм. KBr	$E_{\text{Cu/KBr}} (18^\circ)$ (по Schmid)	$f_{\text{Br}^+/\text{KBr}} (25^\circ)$ (по Haas-Jellinek)	$E_{\text{Br}_2/\text{KBr}} = 1,087 -$ $-0,058 \lg cf$	$\Delta_2 =$ $= E_{\text{Br}_2/\text{KBr}} - 1,14$	$b = \frac{E_{\text{Cu/KBr}}}{\Delta_2}$
0,01	+0,144	0,895	+1,2057	+0,0657	2,19
0,1	-0,034	0,720	1,1533	+0,0133	(-2,55 ?)
1	-0,087	0,590	1,1002	-0,0398	2,18
2	-0,121	0,584	1,0832	-0,0569	2,12
3	-0,144	0,577	1,0732	-0,0668	2,15
4	-0,171	0,570	1,0663	-0,0737	2,32
Среднее					$b = 2,19$ $a = -2,500$

Поскольку заметных отличий в a и b для KBr в обоих случаях нет, в дальнейшем f взяты только из Landolt'a.

ТАБЛИЦА 5

норм. NaCl	$E_1 = E_{\text{Cu/NaCl}} (18^\circ)$ (по Schmid)	$f_{\text{Cl}^-/\text{NaCl}} (25^\circ)$ (по Landolt)	$E_2 = E_{\text{Cl}_2/\text{NaCl}} =$ $= 1,36 - 0,058 \lg cf$	$\Delta_1 = E_1 +$ $+0,130$	$\Delta_2 = E_2 -$ $-1,30$	$b = \frac{\Delta_1}{\Delta_2}$
0,01	+0,123	0,904	+1,4785	+0,253	0,1785	1,4 (?)
0,1	+0,076	0,789	1,4240	0,206	0,1240	1,6 (?)
1	+0,002	0,659	1,3705	0,132	0,0705	1,9
2	-0,026	0,667	1,3528	0,104	0,0528	1,9
3	-0,052	0,709	1,3410	0,078	0,0410	1,9
4	-0,087	0,767	1,3318	0,043	0,0318	1,3 (?)
5	-0,096	0,860	1,3233	0,034	0,0233	1,4 (?)
Среднее						$b = 1,63$ $a = -2,245$

ТАБЛИЦА 6

Норм. KCl	$E_1 = E_{\text{Cu/KCl}} (18^\circ)$ (по Schmid)	$f_{\text{Cl}^-/\text{KCl}} (25^\circ)$ (L andolt)	$E_2 = E_{\text{Cl}_2/\text{KCl}} =$ $= 1,36 - 0,058 \lg cf$	$\Delta_1 = E_1 +$ $+ 0,130$	$\Delta_2 = E_2 -$ $- 1,138$	$b = \frac{\Delta_1}{\Delta_2}$
0,01	+0,123	0,899	+1,4787	+0,253	+0,1620	1,6 (?)
0,1	+0,086	0,764	1,4248	0,216	0,1081	2,0
1	-0,008	0,597	1,3730	0,122	0,0563	2,1
2	-0,043	0,569	1,3573	0,087	0,0406	2,1
3	-0,070	0,570	1,3465	0,060	0,0298	2,0
4	-0,087	0,581	1,3398	0,043	0,0231	1,9
Среднее						$b = 2,0$ $a = -2,78$

Таким образом измеренные А. Шмидом и его сотрудниками потенциалы меди в растворах галоидных солей щелочных металлов вызваны преимущественной адсорбцией анионов электролита и подчиняются уравнению (1), взятому в этом случае для анионной адсорбции, т. е. со знаком минус перед логарифмом активности. Согласно приведенным в таблицах значениям a и b оно напишется:

$$\text{для Cu/KBr:} \quad E_{\text{Cu/KBr}} = (2,18 E^\circ_{\text{Br}_2/\text{KBr}} - 2,484) - 2,18 \frac{RT}{F} \ln c_{\text{Br}^-} f_{\text{Br}^-},$$

т. е. $m = 1,59$,
для Cu/NaCl:

$$E_{\text{Cu/NaCl}} = (1,63 E^\circ_{\text{Cl}_2/\text{NaCl}} - 2,245) - 1,63 \frac{RT}{F} \ln c_{\text{Cl}^-} f_{\text{Cl}^-},$$

$m = 1,31$,
для Cu/KCl:

$$E_{\text{Cu/KCl}} (2 \cdot E^\circ_{\text{Cl}_2/\text{KCl}} - 2,78) - 2 \frac{RT}{F} \ln c_{\text{Cl}^-} f_{\text{Cl}^-},$$

т. е. $m = 1,5$.

Принимая во внимание несовершенство подобного рода подсчетов (потенциалы хлора и брома не определены экспериментально, а лишь рассчитаны), можно считать согласие уравнения (1) с опытными данными А. Шмидта удовлетворительным.

Выводы

1. Рассмотрены случаи непосредственного участия в образовании потенциала неоднородных металлу ионов раствора. Показано, что одним из таких случаев является скачок потенциала на границе электроположительный металл — чужеионный электролит.

2. В дополнение к предыдущим измерениям потенциала золота в растворах серебряных и медных солей проведены измерения потенциала серебра в растворах CuSO_4 и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

3. Выведенная ранее (на основе адсорбционной теории такого рода скачков потенциала) зависимость между потенциалом и активностью преимущественно адсорбируемого иона, проверенная на потенциалах золота, подтверждена на потенциалах серебра и на экспериментальных данных А. Шмидта и его сотрудников (потенциалы меди в растворах галоидных солей щелочных металлов).

Поступило в Редакцию
7 марта 1934 г.