

ПРОБЛЕМА АБСОЛЮТНОГО ПОТЕНЦИАЛА В ЭЛЕКТРОХИМИИ И НУЛЕВЫЕ ТОЧКИ МЕТАЛЛОВ

Б. В. Эршлер

Задача измерения потенциала отдельного электрода издавна привлекала внимание электрохимиков. Точные значения этих потенциалов найти не удалось, однако многочисленные попытки их измерения и вычисления достаточно выяснили существо проблемы, ее трудности и пути ее решения.

В настоящее время накопился обширный материал, позволяющий с новых позиций рассмотреть эту проблему. Цель доклада — уточнить содержание проблемы абсолютного потенциала, перечислить бесспорно выясненные факты и оценить значение этой проблемы с точки зрения современной теории электродных процессов.

Понятие об абсолютном потенциале электрода исторически связано с определенной теорией электродвижущих сил (эдс), наиболее ясно сформулированной Нернстом—Оствальдом, принимавшими, что эдс цепи возникает только за счет двух скачков потенциалов ε_1 и ε_2 на границе электродов с раствором

$$\text{э. д. с.} = \varepsilon_1 - \varepsilon_2. \quad (1)$$

В рамках этой теории естественно рассматривать эдс цепи как потенциал ее электродов относительно друг друга, а отдельные скачки ε_1 и ε_2 — как абсолютные потенциалы этих электродов.

Поскольку скачки потенциалов ε_1 и ε_2 согласно этой теории возникают на металлах только при появлении заряда в месте соприкосновения их с растворами (рис. 1,а), то, естественно, предполагалось, что потенциал электрода, не имеющего заряда, равен нулю.

Постепенно выявлялись недостатки этой теории. Вначале было отвергнуто предположение о том, что потенциал электрода обращается в нуль при отсутствии на нем заряда. Теперь известно, что и при отсутствии заряда у металла скачок потенциала на его границе с раствором не должен равняться нулю вследствие образования на этой границе двойных слоев совершенно иного типа, чем предполагавшийся в теории Нернста. Эти слои, изученные главным образом советскими электрохимиками, располагаются целиком в одной фазе, например в жидкости или в металле, так что обе контактирующие фазы остаются незаряженными, хотя между ними и создается разность потенциалов.

Типичными представителями двойных слоев, обе обкладки которых находятся в жидкости, могут служить ориентированные слои адсорбированных на электроде дипольных молекул воды, а также молекул органических веществ, присутствующих в растворе (рис. 1,б). С другой стороны, существуют и двойные слои, обе обкладки которых расположены в металле, как, например, двойной слой из положительных ядер на

поверхности металлической решетки и электронов, выступающих за эту решетку. К этому же типу принадлежат дипольные слои, образованные при адсорбции электрохимически активных газов на металлах. Таким образом, потенциал на границе металл — раствор оказался суммой ряда скачков потенциалов, обусловливаемых различными по своей природе двойными слоями, и нуль потенциала, в противоречии с теорией, не должен совпадать с нулем заряда.

Другой существенной ошибкой рассматриваемой теории оказалось ее основное уравнение (1), т. е. предположение о том, что эдс равна разности двух скачков потенциалов, существующих на границе металлов

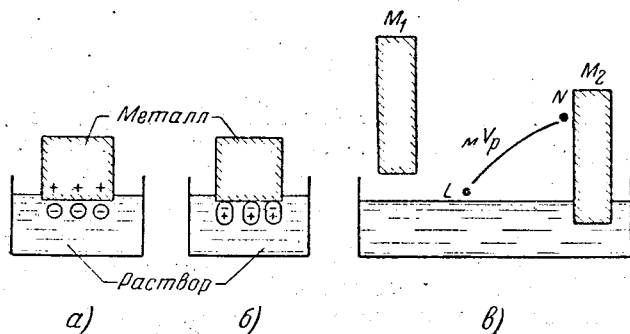


Рис. 1

с раствором. Действительно, рассматривая схему правильно разомкнутой гальванической цепи (рис. 2, схема б), т. е. такой цепи, на концах которой расположены куски одинакового металла, мы видим, что помимо двух границ электродов с раствором, учтенных в уравнении (1), в этой цепи существует еще граница соприкосновения двух металлов цепи; скачок потенциала ϵ_2 на этой границе должен также войти в величину эдс и мы вместо (1) имеем

$$\text{эдс} = \epsilon_1 - \epsilon_2 + \epsilon_2. \quad (2)$$

Между обоими уравнениями имеется существенное различие. Уравнение (2) достоверно априори, так как оно включает в эдс все скачки потенциалов в гальванической цепи. Поэтому уравнение (1) теории Нерста может оказаться верным только при допущении, что $\epsilon_2 = 0$. Поскольку ошибочность аргументов, приводившихся в пользу этого допущения, основанных на измерении теплот Пельтье и других данных, достаточно выяснилась [1], то сейчас нет оснований принимать это допущение. Более того, современная теория э. д. с., а также теория металлического состояния заставляют считать, что $\epsilon_2 \neq 0$ *. Таким образом, сама постановка задачи о разложении э. д. с. на два составляющих ее абсолютных потенциала, вытекавшая из уравнения (1), оказалась неверной — таких составляющих должно быть три. Е. А. Каневский пытался совместить уравнения (1) и (2), предложив величинам ϵ уравнения (1) в уравнении (2) придать другой физический смысл и называть эти новые величины абсолютными электрод-

* Легко видеть, что равенство $\epsilon_2 = 0$ было бы верным, если бы работа выхода электрона из металла была тождественна с работой переноса электрона через поверхностный скачок потенциала металл — вакуум. Однако современная теория металлического состояния указывает, что барьер для выхода электронов на поверхности металла обусловлен в значительной части обменными и поляризационными, а не электростатическими силами [2].

ными потенциалами [3]. Но такие величины не позволяют вычислить отдельные скачки потенциала, которым посвящен доклад. Назвав эти величины, по предложению Е. А. Каневского, абсолютными потенциалами, мы не решим, а только переименуем нашу задачу, т. е. будем называть ее не проблемой абсолютных потенциалов, а, например, проблемой отдельных скачков потенциала. Не видя в этом необходимости, мы сохранили обычную терминологию, т. е. называем абсолютным электродным потенциалом скачок потенциала на границе металл—раствор, а относительным электродным потенциалом — электродвижущую силу цепи из данного и вспомогательного электродов. Эта терминология не противоречит современным взглядам на природу э.д.с.

Итак, резюмируя, можно утверждать, что скачок потенциала между металлом и раствором, или абсолютный потенциал, имеет значительно более сложную структуру, чем предполагалось в теории Нернста — Оствальда, и что разность двух таких скачков не дает еще э.д.с.

Рассмотрим факты, установленные при попытках измерения абсолютного потенциала.

Экспериментально удалось точно измерить некоторые составляющие межфазового потенциала, обусловленные отдельными двойными слоями на межфазовой границе. Для этого вначале определяли потенциал электрода при отсутствии интересующего нас слоя, а затем после его образования. Обнаруженное изменение потенциала равно скачку, возникающему в данном двойном слое. Так были найдены прежде всего скачки потенциала в двойном ионном слое, затем в адсорбированных слоях органических дипольных молекул, а в некоторых случаях и в адсорбированных окисных и гидридных слоях. Такой подход к проблеме оказался, следовательно, весьма плодотворным. Но, пользуясь только этим методом, нельзя найти полный межфазовый потенциал, так как для этого нужно создать границу, на которой отсутствовали бы какие бы то ни было двойные электрические слои.

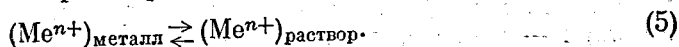
Другой весьма заманчивый путь решения состоял в попытках игнорировать сложную структуру межфазового скачка и найти его сразу посредством термодинамических расчетов. Казалось, что подобно тому, как по свободной энергии A реакции, идущей в гальванической цепи, можно вычислить э.д.с. цепи

$$\text{эдс} = \frac{A}{nE}, \quad (3)$$

где nE — электрический эквивалент реакции, так и по свободной энергии A_1 процесса, идущего на отдельной межфазовой границе, можно найти скачок потенциала на этой границе:

$$\epsilon_1 = \frac{A_1}{nE}. \quad (4)$$

Непонимание физического смысла величин ϵ_1 , получаемых при таких расчетах, характерно для работ этого направления [4]. А. Н. Фрумкин давно указал, что ϵ_1 не является межфазовым потенциалом, а только вольтовой разностью потенциалов металл — раствор. Попытаемся выяснить физический смысл величины ϵ_1 , воспользовавшись для этого рассуждениями, применявшимися в статье моей и В. А. Плесскова [5]. Рассмотрим процесс, идущий на границе металл — раствор и состоящий, например, в переходе иона из металла в раствор:



Его свободной энергией является работа переноса иона из металла в раствор в условиях, когда обе фазы находятся в своем стандартном состоянии. Это состояние для процесса с участием заряженных частиц удобно выбрать так, чтобы на поверхностях фаз отсутствовали избыточные электрические заряды, а, следовательно, вообще говоря, чтобы между фазами не было контакта. Перемещая ион из такого стандартного металла M_1 (рис. 1, а) в вакуум, мы затратим работу выхода иона из металла $m\alpha_B$, а затем, внося ион в стандартный раствор, приобретем работу выхода иона из раствора $p\alpha_B$. Суммируя затраченные работы, найдем свободную энергию A_1 нашего процесса, которая, таким образом, равна

$$A_1 = m\alpha_B - p\alpha_B. \quad (6)$$

Теперь выясним, как связана A_1 с потенциалами, возникающими при контакте металла с раствором. Для этого рассмотрим другой кусок металла M_2 , контактирующий с раствором (рис. 1, б). Здесь обе фазы, обменявшись ионами, придут в равновесие. В результате этого, в частности между их свободными поверхностями в вакууме (между точками N и L), возникнет вольтова разность потенциалов V . Перемещая теперь ион из одной фазы в другую через вакуум, мы затратим, помимо работы A_1 , связанной с выносом иона из металла и внесением его в раствор, еще работу $-nEV$ из-за прохождения иона в вакууме при разности потенциалов V . Вследствие равновесия вся затраченная нами при этом работа $A_1 - nEV$ должна равняться нулю:

$$A_1 - nEV = 0$$

и

$$\frac{A_1}{nE} = V. \quad (7)$$

Таким образом, вычисляемая нами из A_1 величина оказалась не скачком на границе металл — раствор, а вольтовой разностью, т. е. потенциалом между точками N и L .

Для общности рассмотрим другую границу, встречающуюся в гальванической цепи — границу контакта двух металлов.

Процессом, протекающим на этой границе, является переход электрона из одного металла в другой. Аналогичные рассуждения показывают нам, что свободная энергия этого процесса, равная разности работ выхода электрона из металлов, связана с вольтовым потенциалом двух металлов тем же соотношением (7). Таким образом, разность потенциалов, вычисляемая из свободной энергии процесса на отдельной границе по уравнению (4), оказывается расположенной не на границе соприкосновения металла и раствора, а в газе, между свободными, т. е. не контактирующими, поверхностями обеих фаз.

Заметим, что экспериментальное измерение вольтовых разностей легко осуществимо, и, поскольку они дают свободную энергию процесса, идущего на отдельной границе, можно пользоваться этими измерениями и расчетами для проверки величин свободных энергий A_1 таких процессов, найденных независимыми путями, например из термодинамических данных. Расчеты эти, однако, не имеют отношения к решению проблемы абсолютного потенциала. Стоит также отметить простую связь термодинамически вычисляемых величин V с величиной эдс. Действительно, процесс в гальванической цепи состоит из трех процессов, протекающих на границах металл I — раствор, металл II — раствор и металл I — металл II, по-

этому его свободная энергия или, что эквивалентно, его эдс равна сумме свободных энергий (сумме вольтовых разностей) отдельных процессов, т. е.

$$\text{э. д. с.} = I V_p - II V_p + I V_{II}. \quad (7a)$$

Из уравнения (7a) видно, что по свободным энергиям частичных процессов, идущих на отдельных границах цепи, можно вычислить ее эдс. Например, э. д. с. можно найти по энергиям гидратации ионов, работам выхода электронов и другим данным. И наоборот, при помощи термодинамических расчетов э. д. с. можно разложить на ее составляющие, связанные с межфазовыми границами. Но итоги этих расчетов всегда тривиальны, т. е. расчеты эти дают нам либо эдс, либо вольтовые разности, но не абсолютные потенциалы.

Для вычисления межфазового потенциала по уравнению (4) нужно иметь дело не с реальными значениями свободной энергии, измеряемыми экспериментально, а с некоторыми идеальными значениями, в которые не входит величина работы, совершаемой при переносе заряда через межфазовые скачки потенциала. Такие идеальные величины могут быть найдены при помощи определенных моделей структуры изучаемых систем. Очевидно, что вычисления, проведенные на основе таких моделей, не имеют обязательной силы термодинамических расчетов, так как их результаты зависят от выбора моделей и будут меняться по мере уточнения последних.

Неудачи попыток строго термодинамического вычисления и прямого измерения межфазовых потенциалов были идеалистически истолкованы некоторыми западными учеными, утверждавшими, что величины эти принципиально не могут быть найдены и само понятие о них лишено физического смысла. Ошибочность такого мнения очевидна, так как сомнение в реальном существовании межфазового скачка равносильно сомнению в существовании эдс, являющейся суммой таких скачков. Несостоятельность же термодинамических методов может свидетельствовать только о том, что перед нами задача, решение которой связано с выяснением молекулярной структуры вещества. И поэтому-то термодинамические методы исследования, по самой своей сути игнорирующие такую структуру, естественно, не пригодны в этом случае.

В самом деле, мы видим, что все успехи, достигнутые к настоящему моменту в проблеме абсолютного потенциала, связаны именно с молекулярно-структурными исследованиями межфазовой границы, а не с термодинамическими расчетами, которые совсем не продвинули нас вперед в этом вопросе. Перечислим эти успехи. Сейчас выяснилось, что абсолютный потенциал на границе водный раствор — металл содержит три слагаемых, а именно: 1 — скачок в двойном ионном слое, 2 — ориентационный скачок в поверхностности воды, 3 — скачок в поверхностности металла. Кое-что известно и о величинах этих составляющих. Так, измерение скачка в двойном ионном слое не представляет сейчас трудностей. Скачок в поверхностном слое воды был приблизительно оценен А. Н. Фрумкиным на основе учета степени ориентации поверхностных молекул воды. Наконец, теоретические расчеты для скачка в металле дают величину порядка 1 в. Последнюю величину, при современном состоянии теории металлов, нужно рассматривать как весьма грубое приближение. Следовательно, в результате изучения молекулярной структуры межфазовой границы, все слагаемые абсолютного потенциала известны в той или иной степени. Отсюда ясно, что по мере дальнейшего развития теории металлов и углубленного изучения структуры поверхностного слоя величины этих

слагаемых, а следовательно, и величины абсолютного потенциала будут все более уточняться. Этим мы ограничимся в оценке современного состояния проблемы абсолютного потенциала и путей, на которых будет найдено ее полное решение.

Перейдем к более интересному вопросу о значении проблемы абсолютного потенциала для развития современной теории. Ответить на этот вопрос можно в отрицательном смысле независимо от степени точности, с которой сейчас может быть определена величина абсолютных потенциалов. В самом деле, легко показать, что в свете достижений современной теоретической электрохимии задача об измерении абсолютного потенциала потеряла центральное место, принадлежавшее ей по праву в электрохимии Нернста—Оствальда. Более того, мы вообще должны поставить под сомнение практическую значимость этой проблемы для развития теории. В этом легко убедиться, рассматривая ряд успехов теории, достигнутых несмотря на отсутствие точных данных о значениях абсолютных потенциалов. Успехи эти налицо в таких вопросах, решение которых еще недавно казалось немыслимым без измерения абсолютных потенциалов. Для иллюстрации придется перечислить большое количество различных идей и фактов, относящихся к механизму возникновения эдс и к роли электрического поля межфазовой границы в электродных процессах. Особое значение при этом рассмотрении будут иметь нулевые точки металлов, поэтому вначале напомним основные факты, относящиеся к нулевым точкам. Нулевой точкой называется измеряемый потенциал электрода (его эдс против электрода сравнения), при котором заряд электрода равен нулю. Таким образом, при потенциале нулевой точки на электроде отсутствует двойной ионный слой. Несмотря на это, как уже разъяснялось, скачок потенциала электрод — раствор в этой точке не равен нулю.

Понятие о нулевых точках как о специфических константах металлов было введено в электрохимию А. Н. Фрумкиным и было обосновано в работах его школы.

Различие потенциалов нулевых точек у разных металлов впервые было доказано для цепи из ртутного и амальгамно-таллиевого электрода, в которой, при отсутствии на обоих электродах зарядов, наблюдалась эдс около 0,5 в, а не нуль, как следовало бы при равенстве нулевых точек обоих металлов [7]. Теория, объяснявшая наличие эдс в цепи из незаряженных электродов и предсказывавшая величину этой эдс, была развита А. Н. Фрумкиным. Для ее пояснения рассмотрим незаряженные металлы I и II, контактирующие с раствором (рис. 2, схема а); из-за отсутствия свободных зарядов на фазах скачок потенциала на границе металл — раствор будет обусловлен двумя двойными слоями, из которых один расположен целиком в металле, а второй — в растворе (слои эти на рис. 2 заштрихованы). Оба слоя существовали и до контакта фаз, поэтому в первом приближении скачок потенциала на границе металл — раствор $m_{\text{ер}}$ складывается из поверхностного скачка в металле $m_{\text{ев}}$ и в растворе $p_{\text{ев}}^*$

$$m_{\text{ер}} = m_{\text{ев}} + p_{\text{ев}}^* \quad (8)$$

Если бы соотношение (8) строго выполнялось, то вольтова разность металл — раствор, т. е. разность между точками N и L или M и L схемы а, равнялась бы нулю. Действительно, перемещая заряд из N в L по пути, указанному пунктирной стрелкой, мы не совершим электрической работы, так как дважды, причем в разных направлениях, пересечем скачок в по-

* Скачок потенциала раствор — вакуум $p_{\text{ев}}$ заменен в (8) скачком вакуум — раствор $v_{\text{ер}}$ с обратным знаком.

верхностном слое металла, а также раствора. Правильность этих рассуждений означала бы, что точки M и N , расположенные у поверхности различных незаряженных металлов, контактирующих с одним и тем же раствором, эквипотенциальны.

А. Н. Фрумкин [6] подчеркнул, что равенство [8] не должно выполняться строго, так как скачки потенциала, расположенные в поверхности металла и раствора, должны изменяться под влиянием контакта фаз. Это связано с изменением ориентации поверхностных молекул воды, граничащих с металлом, и с влиянием адсорбированного слоя воды на скачок

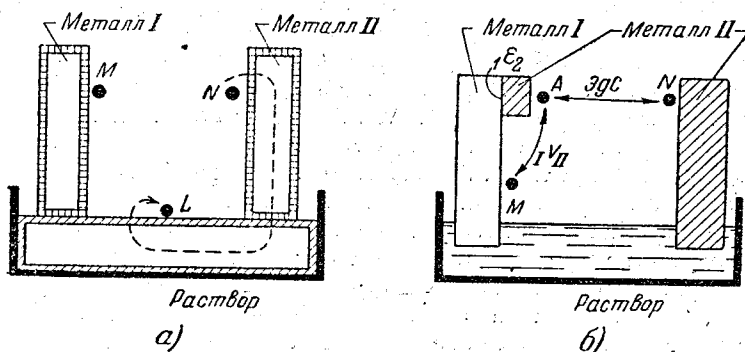


Рис. 2

потенциала в поверхности металла. Например, в случае незаряженного ртутного электрода между N и L наблюдается небольшая разность потенциалов в 0,33 в [8]. А. Н. Фрумкин, однако, считает, что такое изменение поверхностных скачков в металле и растворе, вызываемое контактом, вообще должно быть невелико и поэтому величину ${}_mV_p$ можно в первом приближении принять одинаковой для всех металлов в данном растворе:

$${}_mV_p = \text{const.} \quad (8a)$$

Из соотношения (8a) следует, что точки M и N вблизи поверхности различных незаряженных металлов, соприкасающихся с одним и тем же раствором, можно попрежнему считать эквипотенциальными. Последнее, однако, означает, что эдс цепи из двух незаряженных металлов I и II равна их контактному потенциалу ${}_IV_{II}$. Действительно, рассмотрим схему правильно разомкнутой цепи с двумя незаряженными электродами (рис. 2, схема б); на концах этой цепи должен быть расположен один и тот же металл (на схеме это металл II). Как видно из схемы, величины эдс и ${}_IV_{II}$ являются разностями потенциалов между точкой A , с одной стороны, и соответственно точками N или M — с другой. Отсюда

$$\text{э. д. с.} = {}_IV_{II} \quad (8б)$$

вследствие эквипотенциальности N и M .

Если теперь на электродах появятся заряды и образуются двойные ионные слои со скачками потенциала φ_1 и φ_2 , то последние прибавятся с соответствующими знаками к величине эдс в отсутствие слоев, и мы получим в итоге следующее выражение для эдс*:

$$\text{э. д. с.} = {}_IV_{II} + \varphi_1 - \varphi_2. \quad (9)$$

* При выборе знака φ потенциал раствора принят за нуль.

Теория А. Н. Фрумкина впервые позволила выразить величину эдс через контактный потенциал между металлами и через скачки в двойных ионных слоях.

Приближенное равенство контактного потенциала двух металлов разности потенциалов их нулевых точек, вытекающее из этой теории, действительно было доказано по мере развития методики определения нулевых точек и накопления экспериментальных данных. Сейчас имеются следующие методы определения нулевых точек:

1. Электрокапиллярные методы, основанные на том, что при отсутствии заряда поверхностное натяжение на границе электрод — раствор приобретает максимальное значение (при наличии заряда оно понижается из-за сил отталкивания между отдельными зарядами). К этим методам определения нулевых точек принадлежат также измерение краевых углов и недавно разработанный акад. П. А. Ребиндером и Е. К. Венстрем метод, основанный на измерении твердости металла.

2. Метод измерения емкости двойного слоя в разбавленных растворах, величина которой минимальна в нулевой точке.

3. Метод заряжения, основанный на прямом измерении величины заряда, расходуемого при образовании 1 см^2 поверхности соприкосновения электрод — раствор при разных потенциалах электрода.

4. Метод наблюдения за движением электрода, помещенного в электрическое поле и поляризуемого до разных потенциалов. При достаточно простой структуре ионного двойного слоя отсутствие движения при некотором потенциале указывает на отсутствие заряда.

5. Адсорбционные методы, основанные на измерении числа потенциал-определяющих ионов, исчезающих или возникающих в растворе при образовании двойного ионного слоя. Отсутствие адсорбции этих ионов указывает на отсутствие заряда у электрода.

Не рассматривая эти методы подробнее, подчеркнем только, что нулевые точки, как видно из этого перечня, могут быть определены многими независимыми путями.

Многочисленные данные по нулевым точкам были получены С. В. Карпачевым и его сотрудниками [9] при помощи оригинальных методов, разработанных ими для измерений с расплавленными металлами. Некоторые данные получены в работах П. А. Ребиндера и Е. К. Венстрем [10]. Кроме того, отдельные данные имеются в работах Т. И. Борисовой и моей [11]. Таким образом, для многих металлов можно было сопоставить значение разности потенциалов нулевых точек со значением контактного потенциала.

В табл. 1 приведены наиболее надежные значения нулевых точек некоторых металлов, определенные разными методами; табл. 2 иллюстрирует хорошее совпадение величины контактных потенциалов и разности потенциалов нулевых точек в столь различных растворителях, как вода и расплавы солей. Это совпадение позволяет считать, что сейчас выяснена роль контакта металлов друг с другом и контакта металлов с раствором в образовании эдс цепи. Вопрос этот являлся одним из наиболее старых вопросов электрохимии и не мог быть решен правильно ни в начальной теории Вольта, в наше время поддержанной Лангмюром, считавшей источником эдс контакт металлов друг с другом, ни в теории Нернста — Оствальда, приписывавшей эту роль исключительно границе металл — раствор. Подробное изложение этого вопроса дано в статье М. И. Темкина [12].

Следует подчеркнуть, что найденное таким путем успешное решение вопроса о роли контакта металлов друг с другом и контакта их с раство-

Таблица 1

Потенциалы нулевого заряда в водных растворах при комнатной температуре

Электрод	Потенциал нулевого заряда, отнесенный к н. в. э.	Состав раствора	Метод
Кадмий	-0,9	10^{-3} н. KCl	Измерение емкости
Таллий	-0,8		
Свинец	-0,69		
Таллий, насыщенная амальгама	-0,65	1 н. KCl	Электрокапиллярная кривая
Цинк	-0,63	1 н. Na_2SO_4	Измерение твердости
Галлий	-0,6	1 н. KCl + 0,1 н. HCl	Электрокапиллярная кривая
Ртуть	-0,21	Разбавленные растворы неактивных электролитов	Электрокапиллярная кривая, измерение емкости, токи заряжения
Графит	-0,07	0,05 н. KCl	Измерение твердости
Серебро	-0,05	0,1 н. KNO_3	Адсорбционные измерения
Уголь активированный	0,0—+0,2	1 н. Na_2SO_4 + 1 н. H_2SO_4	Адсорбционные измерения
Платина	0,11	1 н. N_2SO_4 + 0,01 н. H_2SO_4	Адсорбционные измерения
Теллур	0,27		
Платина, окисленная	0,61	1 н. Na_2SO_4	Краевые углы
	0,4—1,0	1 н. Na_2SO_4 + 0,1 н. H_2SO_4	Измерение твердости
			Адсорбционные измерения

Таблица 2

Сопоставление разности нулевых точек и контактных потенциалов

Металлы	Контактный потенциал	Разность нулевых точек
Олово (жидкое) — свинец (жидкий) . . .	-0,28	-0,24*
Висмут (жидкий) — таллий (жидкий) . .	-0,36	-0,35*
Олово (жидкое) — таллий (жидкий) . . .	-0,46	-0,42*
Ртуть — свинец (твердый)	-0,45	-0,46**
Ртуть — таллий (твердый)	-0,53	-0,60**
Ртуть — таллий	-0,36	-0,3—0,4***

* Нарпачев и Стромберг (электрокапиллярные методы).

** Борисова и Эршлер (измерения емкости двойного слоя).

*** Городецкая и Фрумкин (электрокапиллярные методы).

ром в образовании эдс оказалось не зависящим от решения проблемы абсолютного потенциала, так как величины, составляющие эдс в формуле [9], не являются абсолютными потенциалами. Последнее характерно для всех теоретических проблем, в которых удалось достигнуть значительных успехов.

Действительно, рассмотрим теперь совокупность новых данных о влиянии электрического поля, расположенного на межфазовой границе, на электродные процессы.

Эти данные указывают на особую роль скачка потенциала в двойном ионном слое по сравнению с другими составляющими межфазового потенциала. Влияние скачка потенциала в двойном ионном слое сказывается, во-первых, на процессе разряда ионов, что было доказано для иона водорода, хлора и некоторых металлических ионов. Во-вторых, этот же скачок играет решающую роль в явлениях адсорбции органических молекул на электроде. Именно, наличие электрического поля ионного слоя затрудняет адсорбцию органических молекул. Происходит это, как показал А. Н. Фрумкин, потому, что поле вытесняет эти молекулы и втягивает в себя молекулы воды, имеющие большую диэлектрическую постоянную. Поэтому адсорбционная способность электрода оказывается максимальной именно вблизи нулевой точки (при отсутствии ионного слоя). Аналогичный механизм влияния двойного ионного слоя обнаруживается при всех процессах, связанных со смачиванием металлической поверхности раствором, оказывающимся наихудшим при потенциале нулевой точки. Как уже упоминалось, П. А. Ребиндер показал, что в силу этого металл именно в нулевой точке имеет максимальную поверхностную твердость; последняя падает при переходе к другим потенциалам (безразлично, к положительным или отрицательным) из-за улучшения смачивания и сопутствующего ему проникновения жидкости в микротрещины, образующиеся на поверхности металла.

Известные методы катодного обезжиривания металлов связаны с этим же механизмом воздействия поля двойного ионного слоя на адсорбционные процессы.

Недавно М. А. Лошкаревым были открыты новые важные явления на границе электрод — раствор, наблюдаемые при катодном осаждении металлов в присутствии органических веществ. Он показал, что скорость электровосстановления в этом случае иногда резко замедляется, и связал это с образованием адсорбированного органического слоя, тормозящего подачу ионов из жидкости к электроду.

Поскольку способность электрода адсорбировать органические молекулы, как уже упоминалось, понижается при наличии скачка потенциала именно в двойном ионном слое, то все эти явления особенно резко выступают в нулевой точке металла, когда адсорбция максимальна. Роль нулевой точки при катодном осаждении металлов в присутствии органических веществ была хорошо проиллюстрирована М. А. Лошкаревым на обширном экспериментальном материале.

Вообще особое положение потенциала нулевой точки металла при электродных процессах выявилось сейчас во многих случаях. Известно, например, что влияние поливалентных катионов на скорость разряда ионов меняет свой знак при переходе через нулевую точку, а именно, в кислых растворах при потенциалах отрицательнее нулевой точки в их присутствии наблюдается ускорение, а при потенциалах положительнее нулевой точки — замедление разряда водородных ионов на никеле.

Напомню еще одно явление, где четко выступает особое положение нулевой точки металла в ряду потенциалов.

Как показала Т. А. Крюкова, процесс восстановления аниона персульфата на ртути сильно тормозится, если потенциал ртути достигнет значения близкого или более отрицательного, чем потенциал нулевой точки. Таким образом, здесь на первый взгляд наблюдается парадоксальное яв-

ление, когда восстановление замедляется по мере сдвига потенциала в катодную сторону. Механизм явления состоит в отталкивании анионов отрицательным зарядом поверхности ртути, появляющимся после перехода потенциала ртути через нулевую точку.

Перечисленные разнообразные факты указывают, что электродные процессы существенно зависят от электрического поля на межфазовой границе, причем особое значение при этом имеет именно скачок потенциала в двойном ионном слое. В связи с этой особой ролью ионного слоя нулевая точка металлов оказывается часто особой точкой, в которой заметно меняются свойства электрода и течение электродных процессов. Более эффективное влияние двойного ионного слоя (по сравнению с другими поверхностными слоями) на электродные процессы связано, очевидно, с более выгодным расположением этого слоя, находящегося по обе стороны раздела фаз, в отличие от других двойных слоев, расположенных целиком в одной из фаз. По своим свойствам нулевая точка металлов во многом напоминает изоэлектрическую точку белков.

В связи с темой доклада следует подчеркнуть, что потенциал нулевой точки вообще не может совпадать с абсолютным нулем межфазового потенциала и что в этой точке межфазовый потенциал на границе металл — раствор для каждого металла имеет свое, пока неизвестное, значение. Очевидно, в будущем удастся подобрать такое значение скачка потенциала в двойном ионном слое, которое скомпенсирует скачки потенциала во всех других пограничных двойных слоях, и мы получим, таким образом, подлинно абсолютный нуль потенциала. На основе современных знаний о механизме электродных процессов трудно предполагать, однако, чтобы эта точка занимала бы особое положение в ряду потенциалов, подобное тому, которое занимает точка нуля заряда.

Приведенный далеко не полный перечень фактов показывает, что важнейшие проблемы теории, такие, как вопрос о роли контактов металлов друг с другом и с раствором в создании эдс и о роли электрического поля на межфазовой границе в разнообразных электродных процессах, решение которых, казалось, неразрывно было связано с возможностью измерения абсолютного потенциала, были успешно разработаны на основе понятия о нулевых точках.

Таким образом, у нас есть достаточно экспериментальных и теоретических оснований считать, что дальнейшая разработка наиболее важного практически вопроса о влиянии электрического поля на электродные процессы не зависит от решения вопроса об измерении абсолютных потенциалов.

Соображения, высказанные в этом докладе, показывают, что проблема абсолютного потенциала потеряла сейчас то значение, которое приписывалось ей в электрохимии Нернста—Оствальда, и ее дальнейшая разработка не связана во всяком случае с потребностями развития современной теории электродных процессов.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Темкин. ДАН СССР, сер. хим., 235 (1946).
2. Bardeen. Phys. Rev., 49, 653 (1936); 71, 717 (1947).
3. Е. А. Каневский. ЖФХ, 22, 1397 (1948).
4. Latimer, Pitzer and Slansky. J. Chem. Phys., 7, 108 (1948).
5. В. А. Плесков и Б. В. Эршлер. ЖФХ, 23, 101 (1949).
6. А. Н. Фрумкин. J. Chem. Phys., 75, 552—553 (1939).

- 7. А. Н. Фрумкин и А. В. Городецкая. *Z. phys. Chem.*, 136, 215, 451 (1928).
8. O. Klein, E. Lange. *Z. Elektrochem.*, 43, 570 (1937); 44, 562 (1938).
9. С. В. Карпачев и А. Г. Стромберг. *ЖФХ*, 17, 1 (1943); 18, 47 (1944).
10. П. А. Ребиндер и Е. К. Венстрем. *ЖФХ*, 19, 1 (1945).
11. Т. И. Борисова, Б. В. Эршлер и А. Н. Фрумкин. *ЖФХ*, 22, 925 (1948).
12. М. И. Темкин. Настоящий сборник, стр. 181.

АН СССР
Теплотехническая лаборатория
