

О МЕХАНИЗМЕ ВОЗНИКНОВЕНИЯ СКАЧКА ПОТЕНЦИАЛА
НА ПЛАТИНЕ В РАСТВОРАХ СОЛЕЙ СЕРЕБРА

А. Обручева

Введение

Вопрос о возникновении скачка потенциала на металле в растворе „чужеродных“ ионов неоднократно дискутировался в литературе в течение последних лет. Некоторые авторы считали¹, что величина разности потенциалов в этих случаях определяется процессом адсорбции. Однако, вообще говоря, адсорбция не определяет однозначно значения потенциала на границе металл/раствор, ибо потенциал зависит также от заряда поверхности, и при любом значении заряда поверхности может установиться соответствующее адсорбционное равновесие. Поэтому адсорбционный процесс не может рассматриваться как механизм, который сам по себе приводит значение потенциала электрода к какой-то определенной величине, зависящей только от состава раствора, но не от истории электрода. Только в тех случаях, когда заряд поверхности равен нулю, например, на капельном электроде, мы можем говорить о чисто адсорбционном механизме образования потенциала.

Адсорбционная теория возникновения скачков потенциала была вновь выдвинута в последнее время Эрдей-Груцом² для объяснения поведения ртути в растворах, не содержащих ионов ртути. В растворах NaBr, NaI, NaCNS, NaCN и Na₂S Эрдей-Груц наблюдал устойчивые значения потенциала, которые он объяснял адсорбцией аниона. Анализ его данных приводит, однако, к выводу, что наблюдаемые им значения потенциалов ртути могут быть объяснены, если допустить, что исследованные им растворы содержат еще следы кислорода концентрации порядка 10^{-6} — $10^{-7}N$ и что в присутствии анионов, которые дают комплексные соединения со ртутью, эти следы кислорода окисляли ртуть с образованием соответствующей ртутной соли. Это предположение приводит по крайней мере в случае галогенных анионов к правильной форме концентрационной зависимости.

Вообще говоря, можно утверждать, что если в какой-либо системе металл—раствор наблюдаются устойчивые значения потенциала, которые самопроизвольно восстанавливаются при искусственном смещении потенциала системы, то существует некоторый процесс взаимодействия между обеими фазами, поддерживающий данное значение потенциала постоянным. Процесс же адсорбции ионов согласно вышесказанному таким свойством не обладает.

Эта точка зрения была сформулирована в предварительном сообщении к данной работе³. В недавно появившемся исследовании Морковко и Змачинского⁴ авторы также высказывают мнение, что

процесс возникновения скачков потенциала в чужеионных растворах связан с химическим взаимодействием между обеими фазами. Эти авторы нашли, что серебро в растворах галоидных солей дает потенциал, близкий к тем, которые получаются в присутствии соответствующей нерастворимой соли серебра, и объясняют этот факт реакцией между раствором и серебром с выделением водорода. Такая реакция, однако, энергетически невозможна; в действительности в течение длительного промежутка времени, который был необходим для установления потенциала, происходило просто окисление серебра за счет кислорода, растворенного в жидкости.

В настоящей работе были исследованы системы: золото/азотнокислое серебро, платина/азотнокислое и сернокислое серебро и платинированная платина/азотнокислое и сернокислое серебро. Первая система была уже исследована Есиным и Лоцмановой¹, собравшими весьма ценный экспериментальный материал по данной проблеме с точки зрения адсорбционного механизма образования скачка потенциала. Целью настоящей работы было выяснить механизм образования скачка потенциала на этих объектах.

Экспериментальная часть

В первой части работы были определены устойчивые значения потенциалов для перечисленных систем. Большая часть опытов велась на воздухе в стеклянных сосудах со шлифами, с кальбаумовскими реактивами *zur Analyse*. Растворы приготавливались на бидистилляте, электропроводность которого не превышала $1,3 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$. Золотой электрод получался из золотой пластинки, к которой приваривалась платиновая проволочка, после чего весь электрод золотился из цианистого раствора. Гладкие платиновые электроды слегка травились царской водкой. Платинированные электроды покрывались из 2% раствора хлорной платины при плотности тока $6 \cdot 10^{-3}$ А на 1 см². После многократной промывки в бидистилляте электрод помещался в бидистиллят, который насыщался водородом. Время от времени бидистиллят сменялся без соприкосновения электрода с воздухом. Эта последняя операция имеет очень важное значение, ибо насыщенная водородом платина не адсорбирует кислоты, и таким путем с поверхности электрода удаляются ее последние следы. В этой части работы размер видимой поверхности электрода не превышал полсантиметра. В табл. 1 собраны значения устойчивых потенциалов для всех изученных систем. Все азотнокислые растворы были 0,1 N относительно HNO₃. Растворы подкислялись для того, чтобы обеспечить возможность сравнения потенциала с потенциалом в том же растворе в отсутствии серебра. Потенциалы измерялись относительно нормального каломельного электрода с насыщенным NH₄NO₃ в промежуточном сосуде. Измерения производились по компенсационному способу с квадрантным электрометром в качестве нулевого инструмента.

Как видно из табл. 1, растворы серебряных солей навязывают потенциал, близкий к потенциалу металлического серебра, не только золоту, что находится в полном соответствии с опытами Есина и Лоцмановой, но также гладкой и платинированной платине. В значительной части опытов с золотом и платинированной платиной на электродах появлялись видимые простым глазом кристаллики серебра в виде тонких друз. Этим и объясняется концентрационная зависимость потенциала электрода от ионов серебра. Потенциал устанавливался не сразу и неодинаково для всех электродов; для гладкой пла-

тины и золота в течение нескольких минут, для платинированной платины — в течение дней. Во всех опытах с платинированным электродом ввиду медленного достижения устойчивого потенциала можно было легко наблюдать движение потенциала от начальных значений, близких к 0,7 V, в более отрицательную сторону. Табл. 1 включает измерения, произведенные с сульфатом серебра, которые указывают на независимость наблюдаемого эффекта от аниона, а также потенциалы в чистых кислотах, которые указывают на смещение потенциала под влиянием серебра в отрицательную сторону. При приближении к окончательному значению потенциал обычно сначала переходит за него на несколько десятков милливольт и возвращается к нему через некоторое время.

ТАБЛИЦА 1

Состав раствора	Электрод	Окончательное значение потенциала электрода в V
1 N AgNO ₃	Золото	0,502
0,1 N AgNO ₃	"	0,466
0,01 N AgNO ₃	"	0,408
1 N AgNO ₃	Гладкая платина	0,507
0,1 N AgNO ₃	То же	0,465
0,01 N AgNO ₃	" "	0,408
1 N AgNO ₃	Платинированная платина	0,503
0,1 N AgNO ₃	То же	0,463
0,01 N AgNO ₃	" "	0,406
0,05 N Ag ₂ SO ₄	" "	0,442
0,1 N H ₂ SO ₄	" "	0,663
0,1 N HNO ₃	" "	0,576
1 N AgNO ₃	Серебро 1)	0,496
0,1 N AgNO ₃	"	0,450
0,01 N AgNO ₃	"	0,395

Имея в виду исследование кинетики установления скачка потенциала, мы перешли к большим электродам с большой степенью платинировки. Геометрическая поверхность электрода в этих опытах составляла 48 см². На таком электроде высаживались 2 г металлической платины. Такие электроды вели себя иначе, чем ранее исследованные. При погружении в 25 см³ раствора AgNO₃ такой электрод обычно не переходит за значение потенциала 0,65 V и остается около этого значения в течение месяца. Если же заменить эти 25 см³ AgNO₃ свежим раствором, то потенциал сместится несколько в отрицательную сторону, после чего опять остановится. Если прибавить еще раз свежий раствор, то потенциал опять сместится, и такими повторными смещениями его можно довести до потенциала серебра. Эти явления могут быть объяснены следующим образом: поверхность платинового электрода окислена, т. е. покрыта слоем адсорбированного кислорода. Движение потенциала от кислородного значения в более отрицательную сторону указывает на снятие с его поверхности кислорода, т. е. на реакцию восстановления раствором поверхностных окислов. Наличие каких-либо случайных восстановителей в растворе в значительных количествах исключалось, ибо первая капля 0,01 N раствора перманганата окрашивала раствор. Остается предположить наличие восстановителя в концентрации, не подлежащей учету путем титрования. Рядом авторов было указано, что в растворах серебряных солей наряду с ионами Ag⁺ могут присутствовать в незначительных количествах также ионы Ag₂⁺. Ионы Ag₂⁺ возникают при взаимодействии Ag⁺ с металлическим серебром или непосредственно в результате восстановления азотнокислого серебра пылинками.

1) По литературным данным, см. Kremanн и. Müller, Elektromotorische Kräfte, 496; эти данные относятся к неподкисленным растворам.

Можно предположить, что именно ионы Ag^+ вызывают смещение потенциала, постепенно снимая с платины кислород. Снимая постепенно с электрода положительный заряд, ионы Ag^+ приводят его к значению серебряного потенциала, и в случае наличия при этом потенциале еще избытка Ag^+ в данном количестве раствора он является пересыщенным относительно металлического серебра, и из него может выделиться серебро на электроде. Если в растворе действительно имеются ионы Ag^+ , которые легко окисляются кислородом платинированного электрода, то у раствора можно отнять способность навязывать платине серебряный потенциал, окислив все полуvalентное серебро электродом с большой поверхностью. Такой окисленный до пониженной активности раствор мы будем называть „обедненным“.

Для нижеописанных опытов употреблялся сосудик из двух колен, соединенных между собой трубкой, через которую раствор можно было переливать из одного колена в другое, не открывая пробки во избежание случайных загрязнений. Каждое колено закрывалось шлифованной пробкой, в которую впивался электрод, и к каждому колену были шлифованы по две пробки для смены электродов. Были приготовлены два совершенно одинаковых маленьких (около $0,5 \text{ см}^2$) слабо платинированных электрода (они платинировались вместе) и один большой сильно платинированный электрод. Для опыта применялся раствор $1N \text{ AgNO}_3$. Маленький электрод погружался в одно колено сосуда и показывал через час постоянный потенциал серебра. После этого раствор переводился в другое колено, в которое был опущен большой электрод. Сосуд взбалтывался до прекращения смещения потенциала, который останавливался на значении 0,686, после чего раствор возвращался обратно в первое колено сосуда, в которое погружался второй маленький электрод. Через 5 час. маленький электрод давал все еще 0,554, что указывает на обеднение раствора восстановителем. Потребовалось три дня, чтобы маленький электрод дал серебряный потенциал. Еще через три дня раствор переводился обратно в другое колено, и погруженный в него свежий маленький электрод показывал потенциал 0,520 через 1 час. Последний опыт указывает на то, что раствор, восстановитель которого почти нацело окислен кислородом платины, постепенно регенерируется, вероятно, за счет пылинок, неизбежных в наших условиях.

Из табл. 2 видно, что способность раствора навязывать серебряный потенциал платиновому электроду систематически убывает по мере удаления из раствора восстановителя.

Было интересно оценить количественно концентрацию Ag^+ в растворе $1N \text{ AgNO}_3$. Для этого определялось количество кисло-

ТАБЛИЦА 2
Гладкий платиновый электрод (48 см^2)

В первоначальном растворе (рис. 1, кривая 1)		В растворе после окисления на платинированной платине в течение 30 мин. (рис. 1, кривая 2)		После окисления растворов на платинированной платине в течение 60 мин. (рис. 1, кривая 3)	
время в сек.	потенциал в V	время в сек.	потенциал в V	время в сек.	потенциал в V
1	0,525	4	0,577	2	0,610
4	0,517	9	0,561	5	0,594
6	0,510	15	0,557	11	0,578
7	0,504	23	0,546	15	0,569
8	0,504	26	0,540	21	0,560
10	0,504	30	0,535	32	0,556
16	0,504	40	0,530	40	0,552
20	0,504				

рода на поверхности платинированного электрода, окисленного всегда в одинаковых условиях, а именно пребыванием в атмосфере влажного воздуха в течение 20 час. Потенциал такого электрода в 1 N AgNO_3 составлял 0,75 V и более или менее воспроизводился. Для определения количества кислорода снималась кривая зависимости потенциала от пропущенного количества электричества (кривая заряжения), как в работе Фрумкина и Шлыгина⁶. Примером такой кривой заряжения является кривая I, рис. 2. При расчете принималось, что восстановление адсорбированного кислорода заканчивалось при 0,42 V, и не вносилась поправка на заряжение

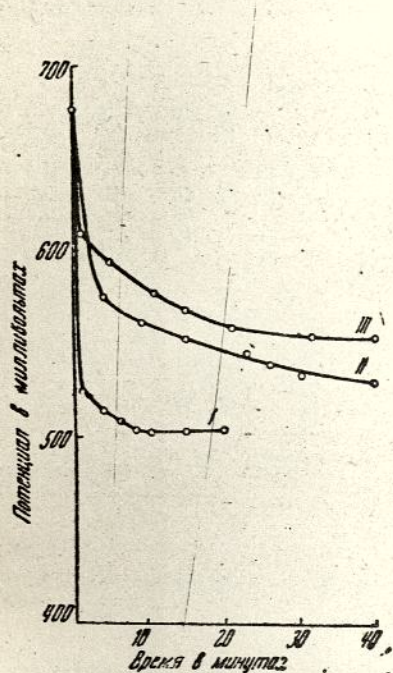


Рис. 1.

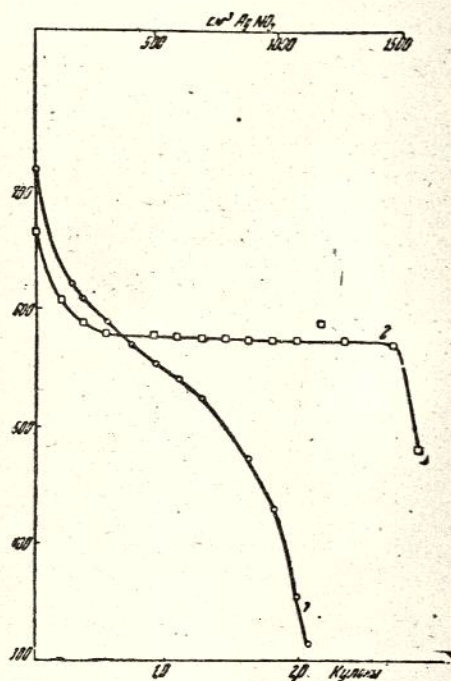


Рис. 2.

двойного слоя, т. е. количество кислорода считалось эквивалентным пропущенному количеству электричества, необходимому для смещения потенциала до 0,42 V. Перед снятием кривой кислород, растворенный в электролите, вытеснялся током азота, пропущенным через печь с медью и через ловушку с жидким воздухом для счистки от примесей. Кривая зависимости потенциала от заряда имела обычную форму, описанную в работе Фрумкина и Шлыгина, причем, поскольку нас интересовал только сидящий на электроде кислород, кривая снималась с кислородного конца до начала области воздуха вторично в тех же условиях, после чего он восстанавливался уже не током, а раствором азотнокислого серебра, с помощью которого электрод доводился до потенциала серебра. Раствор прибавлялся отдельными порциями, и потенциал после каждого прибавления фиксировался по достижении постоянного значения. Такая своеобразная кривая потенциометрического титрования платинированного электрода солью серебра снималась или на воздухе при взбалтывании или в атмосфере азота, который одновременно пере-

мешивал раствор (см. ниже). Сопоставляя количество электричества, потраченного при снятии кривой заряжения, и количество серебра, необходимое для получения серебряного потенциала на платине, мы можем определить концентрацию ионов Ag_2^+ . Рис. 2 дает кривую зависимости потенциала от пропущенного количества электричества (кривая 1) и кривую зависимости потенциала от количества прибавленного азотнокислого серебра (кривая 2) для одного и того же электрода. Эти кривые имеют сходную форму в том смысле, что они быстро спадают в начале и в конце и медленно спадают в средней части. Средняя часть второй кривой гораздо более пологая (см. ниже). Если окисленный электрод требует 1,8 кулонов для доведения его до потенциала серебра и в то же время тот же электрод требует для достижения того же потенциала 1600 см^3 азотнокислого серебра, то концентрация Ag_2^+ в 1 л составляет примерно $1,1 \cdot 10^{-5}$.

Опыт, проведенный через 2 мес. с тем же раствором: количество кислорода эквивалентно 0,57 кулонам, для доведения потенциала до потенциала серебра требуется 280 см^3 раствора, следовательно, концентрация составляет $2 \cdot 10^{-5}$ N.

Опыт, проведенный через 3 мес. с тем же раствором: количество электричества 0,54 кулона; потраченное количество серебра 300 см^3 ; концентрация $1,7 \cdot 10^{-5}$ N (рис. 3). В этом опыте кривая титрования была

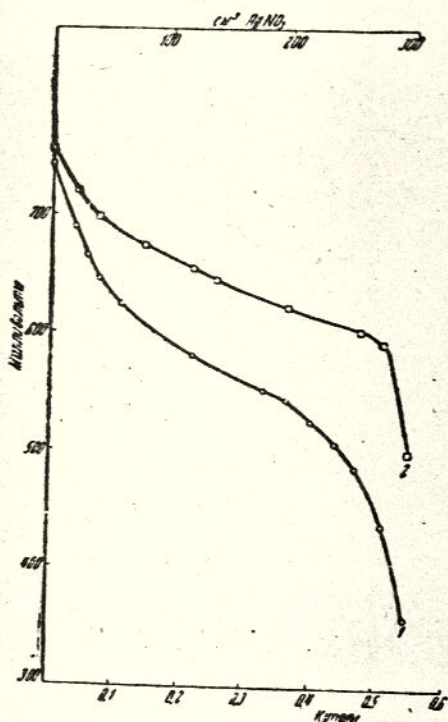


Рис. 3.

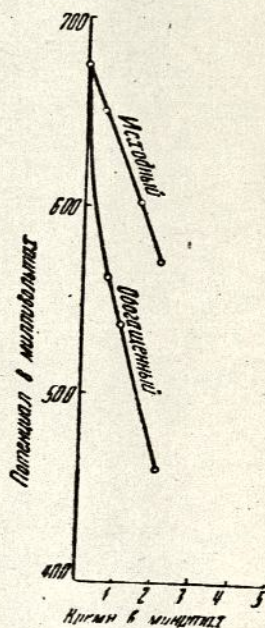
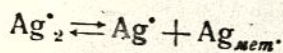


Рис. 4.

снята в атмосфере азота. Все три опыта указывают на неизменный порядок концентрации Ag_2^+ в растворе; отсюда следует, что накопление Ag_2^+ имеет свой предел, что объясняется распадом ионов Ag_2^+ с выделением металлического серебра согласно уравнению 7:



Кривая зависимости потенциала от пропущенного количества электричества (рис. 2) имеет несколько другую форму, чем кривая зависимости потенциала от количества полувалентного серебра. Несоответствие форм кривых зависит, вероятно, от влияния кислорода, который, окисляя во время опыта электрод, возвращает потенциал к положительным значениям и тем замедляет спадание кривой. Это подтверждается тем, что форма кривых, снятых в атмосфере азота (рис. 3), гораздо ближе к форме кривых заряжения.

Если реакция $\text{Ag}_2 \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Ag}_{\text{мет}}$ действительно возможна, то раствор соли серебра можно обогатить ионом Ag_2 , нагревая его, как это утверждалось рядом авторов⁸, с металлическим серебром. Кусочки серебряной жести размером 2 см^2 , общей площадью $50-60 \text{ см}^2$, очищались, травлением в азотной кислоте, потом кипятились с нитратом серебра в течение получаса, после чего раствор фильтровался через стеклянный фильтр для удаления маленьких кусочков металла. С таким раствором еще до его охлаждения велись опыты, параллельные опытам с исходным, также нагретым, раствором. Скорость смещения потенциала от начального значения к серебряному была значительно выше, чем в исходных растворах. Рис. 4 дает кривые изменения потенциала во времени в этих растворах для гладкого электрода в 4 см^2 . В обогащенном растворе, после того как он охлаждался, иногда выделялись кристаллики серебра.

Обогащенный полувалентным серебром раствор может быть получен также при нагревании его с дисперсным серебром, восстановленным из нитрата или сульфата серебра металлическим цинком. Выделившееся металлическое серебро тщательно освобождалось от избытка цинка действием раствора соли серебра, отмывалось большим объемом бидистиллята, сушилось, после чего переносилось в трубку из дурановского стекла с раствором сульфата серебра. Эти опыты делались с сульфатом, а не с нитратом серебра, во избежание образования следов нитрита, который мог бы восстанавливать электрод. Трубку запаивалась и встряхивалась при $90-95^\circ$ в течение 40 час. Такого рода обработка раствора значительно ускоряла смещение потенциала раствором, как видно из следующих данных: 2 электрода, содержавшие на поверхности количество кислорода, эквивалентное 0,6 кулона каждый, помещались в $0,05 \text{ N Ag}_2\text{SO}_4$, причем раствор, в который вводился 2-й электрод, был обогащен, как описано выше.

I электрод

Потенциал после прибавления
42 см^3 исходного раствора
0,902 V

II электрод

Потенциал после прибавления
42 см^3 обогащенного раствора
0,519 V

Обогащенного раствора нехватило для доведения потенциала электрода до потенциала серебра, но сравнение с другими опытами, в которых при тождественной поверхности электрода потреблялось 300 см^3 для доведения до соответствующего значения потенциала, указывает на значительную степень обогащения; приблизительный расчет указывает на концентрацию Ag_2 порядка 10^{-4} N . Эти данные были количественно подтверждены титрованием перманганатом: 10 см^3 обогащенного раствора обесцвечивали $0,1 \text{ см}^3 0,01 \text{ N KMnO}_4$. Имея в виду совершенно исключить влияние других восстановителей, которые могли бы присутствовать в серебре, полученном

из AgNO_3 , был проведен опыт, в котором обогащающий раствор серебра было получено из сульфата. 2 электрода с содержанием на поверхности кислорода в количестве, эквивалентном 0,15 кулона, были исследованы, как в предыдущем опыте.

I электрод

Потенциал электрода
в исходном растворе
0,880 V

II электрод

Потенциал электрода
в обогащенном растворе
0,511 V

Порядок концентрации Ag^+ и в этом случае был близок 10^{-4} N .

Описанные опыты указывают на накопление Ag^+ при нагревании раствора с металлическим серебром. На основании подобных измерений можно было бы попытаться определить константу равновесия реакции $\text{Ag}_2 \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Ag}_{\text{мет}}$; однако сомнительно, чтобы наблюдаемые системы соответствовали бы равновесным условиям по отношению к кристаллическому металлическому серебру, ибо количество накапливающегося Ag^+ в растворе сильно зависит от количества и в особенности от степени дисперсности твердой фазы. Так, опыты с серебряной жестью никогда не давали такого накопления, как опыты с порошкообразным серебром. Повидимому, образование Ag^+ идет в основном за счет растворения высокодисперсных частиц серебра. С другой стороны, указанное равновесие не устанавливается без присутствия электрода и в обратном направлении, так как системы, получающиеся при стоянии раствора AgNO_3 при комнатной температуре и при растворении продажного AgNO_3 в воде, являются обычно пересыщенными по отношению к металлическому серебру, что видно из факта перехода потенциала серебряного электрода за равновесный потенциал серебра в более отрицательную сторону. Во всяком случае опыты с обогащением, сделанные с серебряной жестью и порошком серебра, полученным из сульфата, однозначно доказывают, что непосредственное действие на потенциал платинового электрода в растворах солей серебра оказывают не случайные примеси посторонних восстановителей, а ионы Ag^+ . Мы особенно опасались того, что в растворах нитрата серебра смещение потенциала может вызываться следами нитрита; однако специальные опыты с добавлением небольших количеств KNO_2 к растворам AgNO_3 не дали соответствующего эффекта смещения потенциала.

Адсорбционные опыты

Представлялось интересным выяснить, имеет ли вообще место адсорбция ионов серебра на платинированном электроде. Для этих опытов были использованы большие, сильно платинированные электроды, приготовленные уже описанным путем. Адсорбция производилась из $0,01 \text{ N AgNO}_3$. Во всех опытах предварительно определялось количество кислорода, сидящего на поверхности электрода. После снятия кривой зависимости потенциала от заряда электрод окислялся вторично, как описано выше, переносился в адсорбционную ячейку и на нем измерялась адсорбция. Адсорбционное равновесие достигалось через 2 часа. Концентрация Ag^+ до и после адсорбции измерялась потенциометрическим титрованием KBr с серебряным электродом.

Опыт 1. Количество кислорода на электроде эквивалентно 9,6 кулона, т. е. 10^{-4} г экв . Адсорбция серебра составляет 10,1%

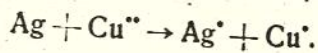
от 20 см³ 0,01 N раствора, т. е. $2,03 \cdot 10^{-5}$ г экв. Часть кислорода на поверхности платины гидратирована — имеет кислый характер. Если бы все атомы кислорода были полностью гидратированы, то отношение кислорода к адсорбированному серебру в эквивалентах было бы 1:1. Подкисление определялось после осаждения серебра KBr титрованием Ba(OH)₂ с фенолротом. В этом опыте подкисление составляет $1,56 \cdot 10^{-5}$ г экв, т. е. одновременно с гидролитической адсорбцией серебра происходит и адсорбция азотной кислоты, как это и можно было ожидать по результатам работы Шлыгина, Фрумкина и Медведовского ⁶.

Опыт 2. Количество кислорода составляет $1,77 \cdot 10^{-4}$ г экв. Адсорбция Ag⁺ равна $4 \cdot 10^{-5}$ г экв, подкисление — $3 \cdot 10^{-5}$ г экв. Как видно, соотношения остаются примерно одни и те же.

Все кривые изменения потенциала платинового электрода во времени в солях серебра показывают в самом начале, при первом прибавлении раствора серебряной соли, некоторое смещение в положительную сторону. Можно предположить, что это явление соответствует адсорбции ионов серебра и что смещение потенциала происходит в положительную сторону ввиду того, что ионы серебра подходят ближе к металлу, чем водород, на место которого они становятся (более прочная связь). Сдвиг в сторону положительных значений тем больше, чем более разведен прибавляемый раствор серебра. Максимально наблюдаемый потенциал серебра составлял для 1 N AgNO₃ 0,720 V; для 0,05 N Ag₂SO₄ 0,902 V. Очевидно, что эти значения потенциала есть результат наложения двух эффектов — адсорбции и восстановления окислов поверхности. В слабых растворах концентрация Ag₂⁺ мала, поэтому мы получаем в начале кривой значительное смещение в сторону положительных потенциалов. Если прибавить сразу большое количество серебряной соли, то происходит значительное восстановление окислов и вместе с тем смещение в отрицательную сторону, которое перекрывает смещение в обратную сторону. Очевидно, что следует строго различать процесс, связанный с адсорбцией ионов серебра, от процесса, связанного с установлением серебряного потенциала.

Наконец, были еще измерены кривые снятия кислорода током после адсорбции иона серебра. Они не обнаружили существенного изменения формы, но некоторое снижение количества связанного кислорода, который восстанавливался током.

Есин и его сотрудники ¹ исследовали наряду с системой Au/AgNO₃ системы Au/CuSO₄ и AuCu(NO₃)₂, а также Ag/Cu(NO₃)₂ и Ag/CuSO₄. Морковко и Змачинский ⁴ объясняют возникновение потенциалов в этих случаях реакцией между металлом и раствором с разрядом катиона раствора, например $2Ag + Cu^{++} = Cu + 2Ag^+$. Мы не будем здесь касаться поведения золота в солях меди, которое, как нам известно, продолжает изучать Есин. Для серебра в растворах солей меди такая реакция возможна, однако количественный расчет по этой схеме не дает удовлетворительных результатов. Данные, полученные Есиным и Беклемишевой для системы Ag/Cu(NO₃)₂, полностью могут быть объяснены, предполагая, что при соприкосновении между металлом и раствором идет реакция



Конечное значение потенциала $E_{Ag/Cu(NO_3)_2}$ можно рассматривать как потенциал серебряного электрода и потенциал окисли-

тельно-восстановительной системы $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$

$$E_{\text{Ag}/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2} = 0,799 + 0,058 \lg a_{\text{Ag}^+} = 0,167 + 0,058 \lg a_{\text{Cu}^{2+}} - 0,058 \lg a_{\text{Cu}^+} + \dots, \quad (1)$$

где a_{Ag^+} , $a_{\text{Cu}^{2+}}$ и a_{Cu^+} — активности соответствующих ионов; значение нормального потенциала $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ взято у Фенвик⁹. Для медного электрода в том же растворе имеем

$$E_{\text{Cu}/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2} = 0,345 + 0,029 \lg a_{\text{Cu}^{2+}}; \quad (2)$$

по условиям их образования концентрации ионов Ag^+ и Cu^+ должны быть равны; если предположить, что активности их тоже равны, то величину их можно исключить из уравнения (1), и тогда мы получаем

$$E_{\text{Ag}/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2} = \frac{1}{2} (0,799 + 0,058 \lg a_{\text{Ag}^+}) + \frac{1}{2} (0,167 + 0,058 \lg a_{\text{Cu}^{2+}} - 0,058 \lg a_{\text{Cu}^+}) = 0,483 + 0,029 \lg a_{\text{Cu}^{2+}}$$

и, сопоставляя с уравнением (2),

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2} - E_{\text{Cu}/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2} = 0,138.$$

По данным Есина и Беклемишевой величина этой разности потенциала колеблется между 0,140 и 0,123; среднее из 10 значений равно 0,133, в превосходном согласии с вычисленными значениями.

Для аналогичной величины в растворах CuSO_4 наблюдаемые значения разности потенциалов серебряного и медного электродов однако гораздо выше, в особенности в крепких растворах и зависят от концентрации; возможно, что это отклонение обусловлено комплексообразованием между ионами Cu^+ и SO_4^{2-} , вследствие чего уже нельзя приравнять активность ионов Cu^+ и Ag^+ . На такое комплексообразование имеется указание в литературе¹⁰. Однако этот вопрос нуждается в дополнительном выяснении.

Выводы

1. Установление серебряного потенциала на платиновых и золотых электродах в растворах серебряных солей зависит от присутствия в этих растворах небольших количеств ионов Ag^+ , которые сначала восстанавливают кислород, адсорбированный на металле, а затем, если количество их достаточно велико, распадаются на электроде с выделением металлического серебра.

По мере удаления этих ионов путем окисления раствора кислородом, адсорбированным на платине, понижается способность растворов серебряных солей навязывать этим электродам серебряный потенциал.

2. Исследование процесса адсорбции солей серебра на платинированной платине показало, что этот процесс не приводит к возникновению скачка потенциала, характерного для серебряного электрода.

3. Показано, что наблюдаемые Есиным и Беклемишевой потенциалы серебряного электрода в растворах $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ могут быть количественно объяснены, если предположить, что при соприкосновении электрода и раствора идет реакция $\text{Ag} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{Cu}^+$.

Считаю приятным долгом выразить благодарность А. Н. Фрумкину, по предложению которого эта работа была предпринята, за научное руководство при ее осуществлении.

Москва

Физико-химический институт им. Карпова
Лаборатория поверхностных явлений

Поступило в редакцию
4 декабря 1937 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. O. Essin u. M. Lozmanowa, Z. physik. Chem., A 167, 209, 1933; O. Essin u. Beklemyschewa, J. Phys. Chem., 39, 372, 1935; A. Schmid u. W. Winkelmann, Helv. chim. Acta, 13, 304, 1930; A. Schmid, P. Vögele u. W. Winkelmann, Helv. chim. Acta, 15, 1393, 1932; 16, 20, 91, 1933; B. Kaminsky, Z. physik. Chem., A 147, 288, 1940.
2. Erdey-Gru'z u. Sharvas, Z. physik. Chem., A 177, 277, 1936.
3. А. Обручева и А. Фрумкин, ДАН, 13, 11, 1936.
4. И. Морковко и Э. Змачинский, ДАН, 17, 209, 211, 1937.
5. Th. Richards, E. Collins u. G. W. Heimrod, Z. physik. Chem., 32, 331, 1900; Th. Richards u. G. W. Heimrod, там же, 41, 302, 1902; E. Bose, Z. Elektrochem., 13, 499, 1907; K. Jellinek, Z. physik. Chem., 71, 513, 1908; K. Eisenreich, Z. physik. Chem., 76, 643, 1911; A. Fischer, Z. physik. Chem., 76, 543, 1911.
6. А. Фрумкин и А. Шлыгин, ДАН, 2, 176, 1934. A. Slygin u. A. Frumkin, Acta Physicochimica URSS, 3, 731, 1935. A. Slygin, A. Frumkin und N. Medwedowsky, ibid. 4, 911, 1936.
7. K. Eisenreich u. K. Jellinek⁵. I. c.
8. E. Bose, K. Jellinek⁵. I. c.
9. Fenwick, J. Am. Chem. Soc., 43, 860, 1926.
10. Abel, Z. anorg. Chem., 26, 361, 1901.