О СВЯЗИ ПОТЕНЦИАЛОВ НУЛЕВЫХ ЗАРЯДОВ МЕТАЛЛОВ С ИХ ФИЗИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

Е. А. Ужше и А. И. Левин

В последнее время стало очевидным, что кинетика электродных процессов — их скорость и механизм — во многом определяются потенциалами нулевого заряда металлов. Значение этих величин для электрохимии было подробно разобрано в работах А. Н. Фрумкина [1,2], Б. Н. Кабанова [3], Л. И. Антропова [4], Б. В. Эршлера [5] и др. Однако определение нулевых точек проводилось главным образом экспериментально [3], и единственным указанием на возможность их теоретического расчета являлось открытое А. Н. Фрумкиным положение, согласно которому разница между нулевыми точками двух металлов примерно равна их контактному потенциалу, т. е.

$$_1\varphi_0 - {}_2\varphi_0 \approx V_{1,2}. \qquad (1)$$

Отклонения от этой закономерности, по А. Н. Фрумкину, должно быть обусловлены адсорбцией дипольных молекул растворителя (воды) на границе фаз электрод — электролит.

Так как контактный потенциал равен разности работ выхода электрона из соответствующих металлов (φ_ε), то

$$_1\varphi_0 - {}_2\varphi_0 \approx {}_1\varphi_\varepsilon. \qquad (2)$$

Основываясь на этом, Р. М. Васенин [6] предположил, что существует следующая зависимость для данного металла

$$\varphi_0 = a + b\varphi_\varepsilon, \qquad (3)$$

где $b = 0{,}86$ — постоянная; $a = -4{,}25$ V — величина, которой приписывается значение абсолютного нуля потенциала.

Однако при сопоставлении уравнения Р. М. Васенина с опытом наблюдается весьма большой разброс точек, который может быть приписан как неточности в определении потенциалов нулевого заряда, так и, в еще большей степени, неточности в измерении работ выхода электрона. Поэтому судить о правильности уравнения (3) в настоящее время еще затруднительно.

Тем не менее уравнение Р. М. Васенина является единственной попыткой количественного расчета потенциалов нулевого заряда.

Следует учитывать, что потенциал нулевого заряда, определяемый экспериментально, может быть, вообще говоря, разбит на два слагаемых, одно из которых зависит только от природы металла (φ_0), а другое определяется также свойствами раствора, среды (φ_0^*). Поэтому нам кажется рациональным внести понятие об объемной и поверхностной составляющих потенциала нулевого заряда ($\bar{\varphi}_0$ и φ_0^*), так что

$$\varphi_0 = \bar{\varphi}_0 + \varphi_0^*. \qquad (4)$$

В связи с этим при попытке установить зависимость между свойствами металла и потенциалом нулевого заряда следует иметь в виду именно его объемную составляющую, значение которой в общем случае должно

заметно отличаться от значений определяемых непосредственно из опыта. Это иллюстрируется приводимыми в табл. 1 данными о влиянии природы раствора на нулевую точку ртути.

Таблица 1

Влияние природы водного раствора на потенциал нулевого заряда ртути

Раствор	φ_0 (вольты)	Раствор	φ_0 (вольты)
1,0 *N* KOH	—0,19	1,0 *N* HCl	—0,30
1,0 *N* K_2CO_3	—0,20	1,0 *N* $BaCl_2$	—0,28
1,0 *N* K_2HPO_4	—0,21	1,0 *N* $LaCl_3$	—0,32
1,0 *N* Na_2SO_4	—0,20	1,0 *N* KBr	—0,37
1,0 *N* H_2SO_4	—0,23	3,0 *N* KCNS	—0,49
1,0 *N* CH_3COONa . . .	—0,24	3,0 *N* KJ	—0,59
1,0 *N* KNO_3	—0,28		

Сказанное заставляет полагать, что идеальной сходимости между опытными данными и любой расчетной формулой, связывающей φ_0 с объемными свойствами металла, ожидать не приходится. Тем не менее нами было обнаружено наличие некоторой связи между нулевой точкой металла и его атомным номером. На рис. 1 приведены как эксперименталь-

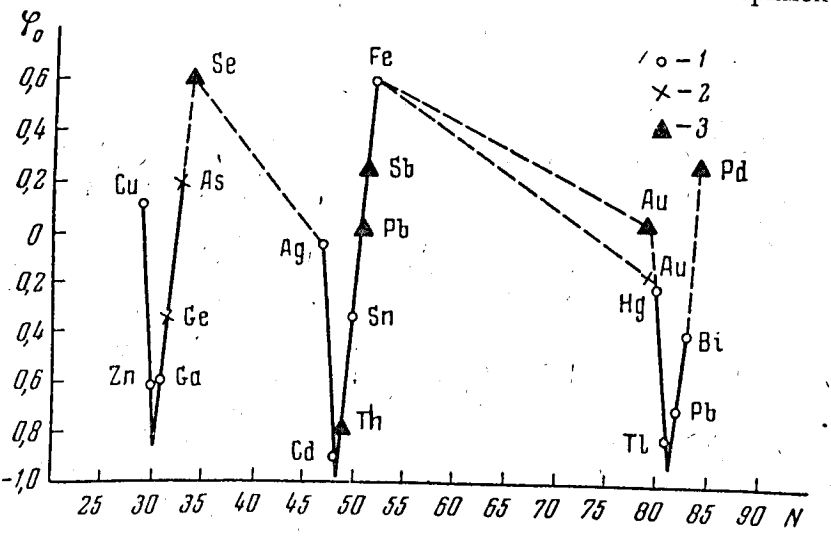

Рис. 1. Зависимость нулевых точек металлов побочных подгрупп периодической системы от их атомного номера (*N*). *1* — экспериментальные данные; *2* — данные, рассчитанные Р. М. Васениным; *3* — нулевые точки, полученные экстраполяцией зависимости $\varphi_0 = f(N)$

ные данные [1, 3, 7], так и рассчитанные для φ_0, приводимые Р. М. Васениным [6]. Здесь же приведены нулевые точки металлов, отсутствующие в литературе и полученные впервые экстраполяцией соответствующей зависимости $\varphi_0 = f(N)$. Таким образом были получены значения нулевых точек для следующих металлов:

Селена (Se^{34}) . . . . . $\varphi_0 \approx +0{,}6$ V
Индия (In^{49}) . . . . . $\varphi_0 \approx -0{,}8$ V
Сурьмы (Sb^{51}) . . . . . $\varphi_0 \approx +0{,}24$ V
Полония (Po^{81}) . . . . . $\varphi_0 \approx +0{,}28$ V

Следует заметить, что для указанных металлов отсутствуют не только опытные, но и расчетные данные, за исключением сурьмы, для которой Р. М. Васенин приводит цифру —0,77, что вряд ли соответствует реальным значениям [3], показывающим, как и наш расчет, для потенциала нулевого заряда сурьмы величину, более близкую к 0,0 V.

К сожалению, мы не можем в данное время утверждать наличие аналогичной зависимости $\varphi_0 = f(N)$ для ряда металлов основных подгрупп, главным образом из-за отсутствия экспериментальных данных для нулевых точек этих металлов. Уже рассмотренная выше закономерность свидетельствует о том, что между атомными свойствами металлов и потенциалами нулевого заряда должна существовать определенная связь.

Некоторые исходные положения для нахождения такой связи можно наметить и в настоящее время.

Известно, что работа выхода электрона может быть приближенно рассчитана из полуэмпирического уравнения

$$e\varphi_z = W_a - W_i, \tag{5}$$

где e — заряд электрона; $W_a = k\left(\frac{D}{A}n\right)^{1/3}$, $W_i = k_1\left(\frac{D}{A}n\right)^{1/3}$; n — «число свободных электронов» в атоме металла; D — плотность г/см³; A — атомный вес.

В этом уравнении неопределенным остается «число свободных электронов». Некоторые авторы [3] предлагают считать, что n равно номеру группы, в которую входит металл; Б. М. Царев [8], напротив, предлагает для всех металлов побочных подгрупп принять $n = 2$.

Примем, что число свободных электронов, приходящихся на атом металла, равно номеру его группы в таблице Д. И. Менделеева. В этом случае для металлов побочных подгрупп величина n определяется числом электронов на внешней электронной орбите.

Таким образом, представляется интересным выяснить характер зависимости потенциалов нулевого заряда от величины $\sqrt[3]{\frac{D}{A}n}$. Напомним, что величина под корнем может быть квалифицирована как концентрация «свободных электронов» $\left(\text{поскольку } \frac{A}{D} = V \text{ есть атомный объем}\right)$ и что согласно существующим воззрениям величина $\sqrt[3]{\frac{D}{A}n}$ связана с энергией решетки кристалла. Используя имеющиеся экспериментальные данные, мы получили зависимость, изображенную на рис. 2.

Таким образом связь между величиной $\sqrt[3]{\frac{D}{A}n}$ и потенциалом нулевого заряда достаточно хорошо описывается синусоидальным уравнением:

$$\left(\frac{Dn}{A}\right)^{1/3} = a + b\sin\omega(\varphi_0 + c), \tag{6}$$

где $a \approx 0{,}565$; $b \approx 0{,}115$; $\omega \approx 6{,}0$; $c \approx 0{,}28$.

Число ветвей этой синусоиды, охватывающих все металлы побочных групп, равно трем, если не считать теллура, который переходит на четвертую ветвь. При этом металлы первой и четвертой групп ($f = 1$ и 6) располагаются на третьей ветви, а остальные — на первой и второй ($f = 2, 3, 4, 5$).

Поскольку потенциалы нулевых зарядов ряда металлов побочных групп экспериментально не найдены, мы попытались графически определить эти величины, пользуясь кривой рис. 2.

При этом, однако, возникло затруднение, связанное с тем, что каждому металлу на кривой уравнения (6) можно сопоставить ряд нулевых потенциалов, а если ограничиваться областью от $-1{,}10$ до $+0{,}6$ V по водородной шкале, то, по крайней мере, три нулевых потенциала. Чтобы выйти из этого затруднения, мы пользовались графиком рис. 1, позволяющим приближенно определить точку нулевого заряда.

Полученные результаты приводятся в табл. 2. Нетрудно видеть, что выведенное уравнение гораздо лучше согласуется с действительным положением нулевых точек, нежели уравнение Р. М. Васенина. Особенно

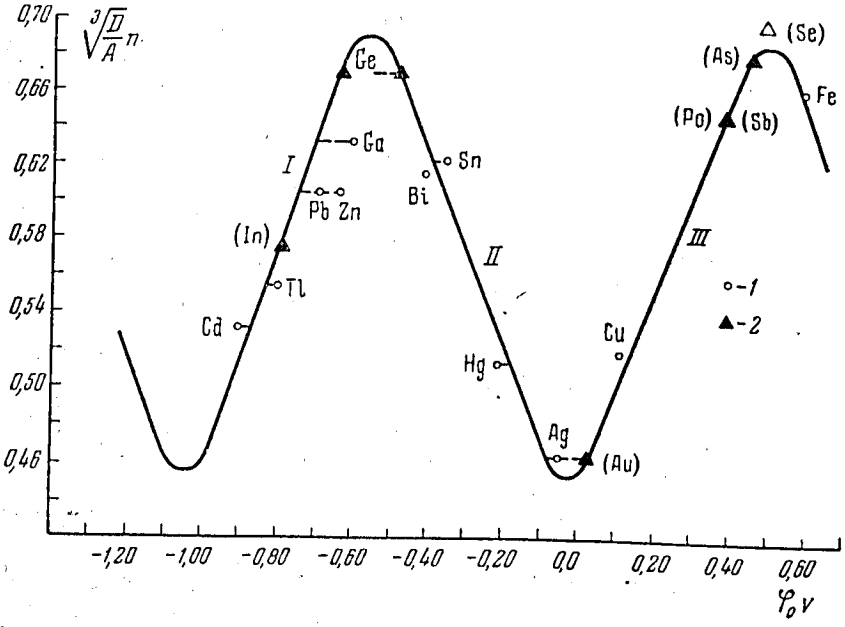

Рис. 2. Зависимость потенциалов нулевого заряда металлов от величины $\sqrt[3]{\frac{D}{A}}n$. *1* — опытные точки; *2* — (Me) — точки, найденные теоретически

наглядно это проявляется на примере сурьмы и теллура, которые, по данным Р. М. Васенина, выпадают из периодической зависимости (рис. 1). Следует также подчеркнуть, что результаты расчетов нулевых точек для Sb, Au, Po, Ge, In, Se по кривой рис. 2 и 1 очень хорошо совпадают между собой. Это, по нашему мнению, является существенным подтверждением применимости уравнения (6). Однако форма найденной зависимости представляется все же неожиданной, поскольку она имеет характер синусоиды с амплитудой $b \approx 0{,}115$ см$^{-1}$, частотой $\omega \approx 6$ и с начальной фазой $c \approx 0{,}28$ V.

Уравнение (6) может быть упрощено, если вести отсчет потенциалов от $-0{,}28$ V (когда $c = 0$).

Приведенные соображения позволяют сделать ряд практических выводов относительно связи объемной составляющей потенциала нулевого заряда с условиями опыта. Прежде всего становится очевидным, что величина $\bar{\varphi}$ должна зависеть от температуры, поскольку с изменением температуры меняется плотность металла. Зависимость эта не должна быть очень заметной, но, во всяком случае, можно ожидать, что с ростом температуры нулевые точки таких металлов, как Pb, Zn, Cd, Te, Cu, должна смещаться в сторону более отрицательных значений.

Таблица 2

Потенциалы нулевого заряда металлов побочных групп

Металл	n	A	D г/см³	$\frac{Dn}{A}$	$\sqrt[3]{\frac{Dn}{A}}$	φ_0 опыт	φ_0 по рис. 2	φ_0 по рис. 1	φ_0 по Р. Васенину
Медь	1	63,54	8,93	0,14	0,519	+0,12	+0,13	—	+0,25
Цинк	2	65,38	7,19	0,22	0,604	—0,63	—0,74	—	—0,58
Галлий	3	69,72	5,95	0,25	0,630	—0,6	—0,69	—	—0,65
Германий	4	72,6	5,36	0,296	0,667	—	—0,63 (—0,47)	—	—0,34
Мышьяк	5	74,9	4	0,314	0,68	—	+0,46	—	+0,02
Селен	6	78,96	4,5	0,34	0,69	—	+0,50	+0,60	—
Серебро	1	107,9	10,5	0,10	0,464	—0,05	—0,07	—	—0,18
Кадмий	2	112,4	8,64	0,15	0,531	—0,9	—0,87	—	—0,74
Индий	3	114,76	7,31	0,19	0,574	—	—0,79	—0,8	—
Олово	4	118,7	7,29	0,24	0,621	—0,35	—0,38	—	—0,37
Сурьма	5	121,7	6,68	0,27	0,646	—	+0,38	+0,24	—0,77
Теллур	6	127,6	6,25	0,29	0,662	+0,6	+0,58	—	—0,15
Золото	1	197,2	19,3	0,10	0,464	—	+0,02 (—0,08)	+0,04	—0,16
Ртуть	2	200,6	13,55	0,135	0,513	—0,21	—0,18	—	—0,35
Таллий	3	204,4	11,85	0,17	0,554	—0,8	—0,82	—	—1,09
Свинец	4	207,2	11,34	0,22	0,604	—0,69	—0,74	—	—0,68
Висмут	5	209	9,8	0,23	0,613	—0,4	—0,67	—	—
Полоний	6	210	9,4	0,27	0,646	—	+0,38	+0,28	—

Наоборот, нулевые точки олова, висмута, ртути будут с увеличением температуры изменяться в положительную сторону.

К сожалению, в литературе нет достаточно надежных экспериментальных данных по влиянию температуры на потенциалы нулевого заряда, поэтому проверить настоящий вывод пока не представляется возможным.

Использование найденной закономерности может оказать некоторую помощь при выявлении зависимости потенциалов нулевого заряда сплавов от их состава.

Чрезвычайно затруднительным является, на наш взгляд, объяснение синусоидального характера зависимости $\sqrt[3]{\frac{Dn}{A}} = f(\varphi_0)$. Благодаря такому виду кривой каждый металл с определенным значением $\sqrt[3]{\frac{Dn}{A}}$ может иметь бесконечный ряд значений φ_0, что лишено физического смысла.

В то же время в действительности распределение металлов по той или иной ветви синусоиды не является сколько-нибудь закономерным и остается не выясненным, какими исходными данными следует руководствоваться, чтобы установить эту закономерность.

Нам кажется, что синусоидальная зависимость $\sqrt[3]{\frac{Dn}{A}} f = (\varphi_0)$ является следствием того факта, что на самом деле потенциал нулевого заряда зависит не только от $\sqrt[3]{\frac{Dn}{A}}$, но и от других свойств металла, которые в данном случае не были учтены.

ВЫВОДЫ

1. Высказано предположение о существовании закономерной связи между потенциалом нулевого заряда и атомным номером металла. Эта связь выявлена на примере металлов побочных подгрупп периодической системы Д. И. Менделеева. На основании экстраполяции полученной за-

висимости определены потенциалы нулевого заряда для селена (+ 0,6 V), индия (—0,8 V), сурьмы (+ 0,24 V), золота (+ 0,04 V) и полония (+0,28 V).

2. На основании анализа зависимости потенциала нулевого заряда от работы выхода электрона и связи последней со свойствами металла высказана гипотеза о существовании количественной зависимости между нулевой точкой металла и величиной $\sqrt[3]{\frac{D}{A}n}$, где D — плотность, A — атомный вес, n — число свободных электронов в атоме.

3. Сравнением экспериментальных значений для потенциалов нулевого заряда и величин $\sqrt[3]{\frac{D}{A}n}$ для металлов побочных подгрупп найдена синусоидальная зависимость между ними.

4. На основании полученной закономерности вычислены нулевые точки селена (+ 0,50 V), индия (—0,79 V), сурьмы (+ 0,38 V), золота (+0,02 V), полония (+0,38 V), германия (—0,47 V) и мышьяка (+0,46 V).

Уральский политехнический
институт им. С. М. Кирова
Свердловск

Поступила
15. II. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа и Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов. Изд-во МГУ, Москва, 1952.
2. А. Н. Фрумкин. Вестник Моск. университета, № 9, 37, 1952.
3. Б. Н. Кабанов, Дополнение к книге С. Глесстона, Введение в электрохимию, Госхимиздат, Москва, 1951.
4. Л. И. Антропов, Журн. физ. химии, 25, 1494, 1951.
5. Б. В. Эршлер, Успехи химии, 21, 237, 1952.
6. Р. М. Васенин, Журн. физ. химии, 27, 878 1953.
7. Справочник химика, т. III, 1952.
8. Б. М. Царев. Контактная разность потенциалов, М., Госхимиздат, 1949.