

А. Н. Фрумкин делает доклад: Проблема „абсолютных потенциалов“ в электрохимии.

Проблема „абсолютных потенциалов“ в электрохимии.

А. Н. Фрумкина.

Непосредственное определение электродвижущей силы в цепи дает значение суммы всех встречающихся в этой цепи пограничных скачков потенциала. Так, например, в случае элемента Даниэля мы имеем следующие скачки потенциала: $\text{Zn} | \text{раствор ZnSO}_4$, $\text{раствор ZnSO}_4 | \text{раствор CuSO}_4$, $\text{раствор CuSO}_4 | \text{Cu}$ и скачок потенциала на границе между металлами $\text{Cu} | \text{Zn}$.

Начиная с классической работы Вольты, физики и химики делали бесчисленное количество попыток разрешить вопрос о том, как распределяется все значение э. м. с. между отдельными скачками потенциала и, в частности, какая часть всей разности потенциалов падает на границу между металлами, и какая на границу между металлами и растворами. Однако, как будет видно из дальнейшего, вопрос этот в настоящее время нельзя считать решенным, и надежными методами определения значений отдельных скачков потенциала или, как часто говорят, «абсолютных потенциалов» мы не располагаем. Только в случае границы двух разбавленных водных растворов, скачок потенциала можно вычислить с достаточной точностью («диффузионные потенциалы»). В дальнейшем мы этими небольшими «диффузионными потенциалами» будем пренебрегать, считая, что в измеренной э. м. с. уже внесены соответствующие поправки. Методы определения остальных скачков потенциала могут быть разбиты на несколько групп.

1) Электрокапиллярные методы.

Применение электрокапиллярных методов основано на уравнении Липманна—Гельмгольца:

$$\frac{\partial \gamma}{\partial \varphi} = e \dots \dots \dots (1)$$

где γ есть поверхностное натяжение металла, φ —разность потенциалов между раствором и металлом, а e —то количество электричества, которое нужно пропустить через металл в раствор, чтобы при увеличении поверхности металла на единицу величина φ , а следовательно, и концентрация соли металла в растворе остались бы неизменными. Очевидно, что e можно также определить, как электрический эквивалент того количества соли металла, кото-

рое исчезает из раствора при увеличении поверхности изолированной массы металла на единицу. Уравнение (1) может быть выведено термодинамическим путем и является частным случаем адсорбционного уравнения Гиббса; в случае ртути оно может быть также подвергнуто непосредственной опытной проверке, так как для жидкой поверхности как величина $\frac{\partial \gamma}{\partial \varphi}$, так и e доступны непосредственному измерению. Такая проверка была впервые выполнена мною ¹⁾, причем $\frac{\partial \gamma}{\partial \varphi}$ определялось из наклона электрокапиллярной кривой, а e —по силе тока, который течет от покоящейся ртутной поверхности к капающей ртути в растворах разного состава. В последнее время проверка уравнения (1) была повторена Скофилдом ²⁾, который определял величину e из изменения концентрации ртути вблизи ртутной поверхности при падении на нее капля ртути. Опыты Скофилда и мои подтвердили правильность уравнения (1); и так как исследования Гуи ³⁾ показали, что весь богатый материал в области электрокапиллярных явлений хорошо укладывается в рамки уравнения (1), то мы можем считать e прочно установленным. Опытную проверку уравнения (1) можно выполнить также и косвенным путем, определяя для раствора данного состава значение φ , при котором аннулируется величина $\frac{\partial \gamma}{\partial \varphi}$ (максимум электрокапиллярной кривой) и e [так называемый, метод нулевых растворов, Пальмаэр ⁴⁾, Смит и Мосс ⁵⁾], и, наконец, определяя потенциал капельных электродов. Однако, для того, чтобы из уравнения (1) сделать какие-либо выводы о значении отдельных скачков потенциала, нужно ввести еще некоторые допущения, выходящие из рамок первоначальной термодинамической теории.

Согласно представлениям, которыми мы обязаны Нернсту, процесс образования двойного слоя на границе раствор/металл протекает следующим образом. Если концентрация ионов металла в растворе c больше некоторой величины C , то при образовании свежей поверхности ионы металла осаждаются из раствора на металле, и металл заряжается положительно; если же $c < C$, то весь процесс идет в обратном направлении, и металл заряжается отрицательно. Предположим теперь, во-первых, что все изменение количества металла в растворе при увеличении поверхности вызвано процессом образования двойного слоя согласно описанному механизму, и, во-вторых, что нет других процессов, кроме описан-

ного, которые бы приводили к возникновению пограничного скачка потенциала. Если сделать эти два допущения, то очевидно, что при $\epsilon = 0$ разность потенциалов между раствором и металлом должна сделаться равной нулю. На основании таких или эквивалентных предположений электрокапиллярные методы и были применены к вычислению отдельных скачков потенциала; при этом пользовались как определением положения максимума электрокапиллярной кривой, так и нулевыми растворами. Как известно, методы эти приводят к тому выводу, что разность потенциалов между ртутью и норм. KCl, насыщен. Hg_2Cl_2 , лежит около 0,5 вольта [0,56 по Оствальду, 0,52 по Пальмаэру; рациональнее было бы считать 0,50 в., Фрумкин⁶⁾]. Согласно вышесказанному, правильность этих значений зависит от правильности предположений, приведенных выше. Рассмотрим сначала первое из них. Очевидно, что оно не будет справедливо, если наряду с зарядением поверхности ионами металла будет идти обычная адсорбция растворенной соли ртути на ее поверхности. На возможность такой адсорбции указал впервые Варбург⁷⁾, который считал, что вся величина ϵ определяется таким адсорбционным процессом. При этих условиях величины $\frac{\partial \gamma}{\partial \phi}$ и ϵ , конечно, вообще уже ничем не будут связаны со значениями заряда поверхности. Теория Варбурга может, однако, объяснить только существование положительных значений ϵ (восходящая ветвь электрокапиллярной кривой), но не отрицательных значений, которые наблюдаются на нисходящей ветви. Попытки расширить ее так, чтобы она объясняла существование и нисходящей ветви, не имели успеха [теория Г. Мейера⁸⁾], и в своем первоначальном виде теория Варбурга в настоящее время, кажется, никем не защищается. Можно стать, однако, на компромиссную точку зрения и предположить, что часть исчезающей из раствора соли идет на зарядение металла, другая же часть адсорбируется обычным путем. Такая компромиссная теория была предложена Крюгером⁹⁾ для объяснения явлений смещения максимума поверхностного натяжения Hg в растворах таких электролитов, как KJ (см. ниже). Крюгер руководствовался при этом тем фактом, что KJ дает со ртутью комплексные соединения, что увеличивает при прочих равных условиях концентрацию ртутных солей раствора, а следовательно, облегчает возможность их адсорбции. Однако, вычисленная¹⁰⁾ концентрация ртути в растворе при разностях потенциалов соответствующих максимуму и в этих случаях настолько ничтожна,

что, пренебрегая адсорбцией ртутных солей, мы несомненно не сделаем сколько-нибудь заметной ошибки. Таким образом, в дальнейшем мы будем считать, что все изменение концентрации ртутной соли в растворе, сопровождающее увеличение поверхности, действительно связано только с процессом зарядения поверхности; этот вывод, однако, может считаться хотя и очень вероятным, но не строго доказанным. Гораздо хуже обстоит дело со вторым допущением, сделанным выше при выводе из электрокапиллярных данных значения абсолютного нуля потенциалов. Действительно, работы целого ряда ученых, а в особенности классические исследования Гуи¹¹⁾, показали, что положение максимума электрокапиллярной кривой варьирует в зависимости от состава раствора, причем для ряда неорганических электролитов, как, напр., KCNS, KJ или Na_2S , максимум оказывается смещенным в сторону больших значений ϕ по сравнению с теми, которые наблюдаются в растворах серной кислоты или KCl, в растворах же поверхностно-активных органических веществ наблюдается смещение максимума как в сторону больших, так и в сторону меньших значений ϕ . Отсюда следует, что при $\epsilon = 0$ разность потенциалов между раствором и ртутью вообще говоря не может равняться нулю. Приходится, как показал Гуи³⁾, принять в случае раствора KJ существование в максимуме электрокапиллярной кривой адсорбционного скачка потенциала на границе ртуть / раствор; очевидно, незаряженная поверхность ртути адсорбирует ионы J' , а последние притягивают своими зарядами ионы K' . Обе обкладки двойного слоя лежат в растворе, на металле свободных зарядов нет, но скачок потенциала, конечно, не равен нулю. Подобные скачки потенциала могут возникать не только за счет адсорбции ионов, но и за счет адсорбции растворенных молекул (ориентировка дипольных моментов в поверхностном слое), и, наконец, как показали мои измерения¹²⁾, за счет молекул самого растворителя. Подбирая соответствующим образом состав и концентрацию раствора, можно определить положение максимума, не искаженного адсорбцией растворенных молекул и ионов; при этом для потенциала нормального каломельного электрода и получается вышеприведенное значение $\phi = 0,50$. Очевидно, однако, что от молекул растворителя отделаться нельзя, и скачок потенциала, зависящий от ориентировки или деформации молекул воды на границе со ртутью, входит в приведенное здесь значение ϕ в качестве неопределенной аддитивной постоянной. Сложность проблемы этим еще не исчерпывается. Можно

предположить, что и поверхностный слой металла, лежащий на границе с раствором, содержит определенный скачок потенциала, подобно тому, напр., как это принималось по известной теории Я. И. Френкеля¹³⁾ для границы металл/вакуум. Литературные данные, относящиеся к разбавленным амальгамам [Гуи¹⁴⁾, Ротмунд¹⁵⁾, Кристиансен¹⁶⁾], как будто бы противоречат такому предположению, так как по этим данным максимум электрокапиллярной кривой амальгам лежит при том же φ , что и для чистой ртути и не зависит таким образом от природы металла. Однако, как видно из упомянутых работ, поверхностное натяжение этих разбавленных амальгам при равных значениях φ , вообще, не отличается от натяжения чистой ртути, а следовательно, по адсорбционной теореме Гиббса, поверхностный слой этих амальгам состоит практически из чистой ртути и никаких выводов из их поведения сделать нельзя. Совершенно иные результаты получаются, если перейти к более концентрированным амальгамам, которые были исследованы в нашем Институте А. В. Городецкой [см. также¹⁴⁾]. На рис. 1 наверху даны электрокапиллярные кривые амальгам сплава Дарсэ (32% Pb + 16% Sn + 52% Bi) разных концентраций на ряду с кривой чистой ртути; электролитом служила норм. HCl. Как видно из рисунка, в то время, как нисходящие ветви этих кривых между собою почти совпадают, восходящие ветви амальгам сильно понижены, и максимум смещен вправо. Картина получается совершенно та же, что и в случае чистой ртути при переходе от раствора Na_2SO_4 к раствору KJ (рис. 1, внизу). Из совпадения нисходящих ветвей следует, что смещение максимума у амальгам нельзя объяснить существованием скачка потенциала на границе между амальгамой и ртутью. Иначе говоря, растворенный в ртути металл, адсорбируясь на поверхности амальгамы, дает определенный скачок потенциала, который нужно локализовать в поверхностном слое металла. Наконец, и это любопытнее всего, состав поверхностного слоя амальгамы зависит от характера двойного слоя, который лежит в электролите *).

Резюмируя все вышеизложенное, мы приходим к выводу, что между раствором и металлом, поляризованным до максимума его поверхностного натяжения, всегда существует скачок потенциала, зависящий от строения самого поверхностного слоя воды и металла, определить значение которого с помощью электрокапиллярных методов не представляется возможным. Должен еще отметить, что

*) Сходные кривые, но с еще более явно выраженным смещением максимума, получаются в случае амальгам таллия.

имеются некоторые работы, как, напр., работа Бенневица¹⁷⁾, результаты которых совершенно не согласуются со всей изложенной здесь теорией электрокапиллярных явлений, и вообще, заставляют усомниться в возможности рационального истолкования этих явлений. Я полагаю, однако, что выводы работы Бенневица, которая в настоящее время проверяется в Карповском Институте А. Д. Обручевой, основаны на неправильном использовании опытных данных.

Можно было бы ожидать значительного расширения наших представлений о значении максимума электрокапиллярной кривой, если бы удалось определить положение его не только для ртути и амальгам, но и для других индивидуальных металлов. Хевези и Лоренц¹⁸⁾ определили кривые расплавленных Pb и Sn, но, к сожалению, данные их нельзя сравнить с данными, относящимися к ртути из-за различия во вспомогательном электроде. Попытку определить зависимость пов. нат. металлов от поляризации сделал Мёллер¹⁹⁾, измерявший краевой угол, образуемый на поверхности металла

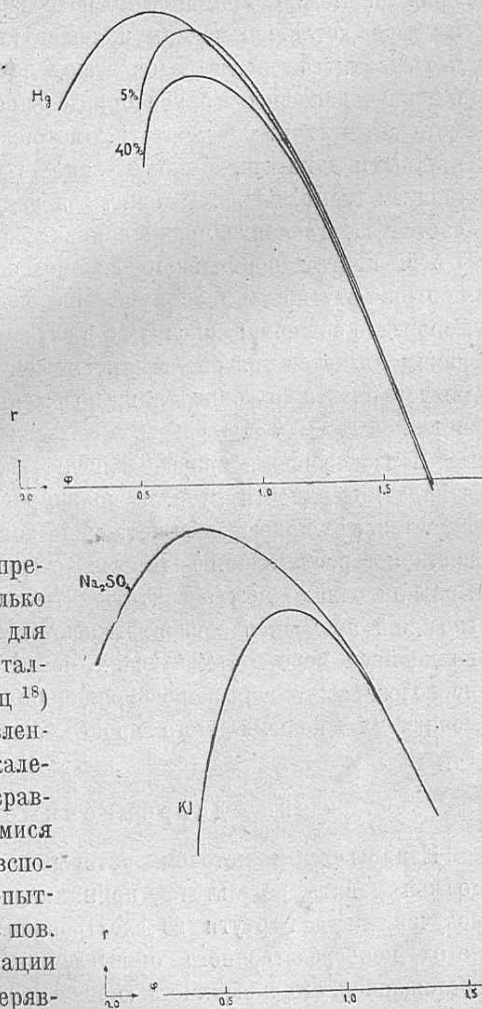


Рис. 1.

раствором, соприкасающимся с пузырем водорода. Однако, метод Мёллера дает для ртути в H_2SO_4 значение потенциала максимума (0,72), сильно отличающееся от результатов непосредственного измерения, да и вообще весь физический смысл этого метода пред-

ставляется неясным, так как Карвер и Говорка²⁰⁾ показали, что вода вполне смачивает металлы, т.е., что краевой угол в этом случае так же, как и для стекла, равен нулю. При этих условиях вряд ли можно приписать особое значение выводу Мёллера, согласно которому максимум поверхностного натяжения для всех исследованных им металлов лежит при том же потенциале. Единственное непосредственное определение положения максимума для металла, отличного от ртути, которое может быть сравнено со ртутными данными, было сделано в нашем институте с жидким галлием (темп. плавл. Ga 29,7°) в растворе КОН. При этом получается электрокапиллярная кривая, максимум которой лежит при 1,5 в. против нормального каломельного электрода, т.е. смещен против ртутного максимума на целый вольт. Не предпринимая вопроса о значении максимума в случае пассивирующегося металла, каким является галлий, мы не можем на основании этих данных не усомниться в совпадении положения максимума у различных металлов.

В разное время производились также попытки определить знак заряда поверхности металла по направлению тока, который течет в растворе от покоящейся металлической проволоки к проволоке, подвергаемой растягиванию [Крушколь²¹⁾, см. также Гильом²²⁾]. Вряд ли, однако, можно считать, что изменение потенциала растягиваемой проволоки зависит только от увеличения ее поверхности, по крайней мере в тех случаях, когда растягиванию подвергается проволока, состоящая из беспорядочного агрегата микрокристаллов, меняющих во время этого процесса свое расположение и ориентировку.

2) Адсорбционные методы.

Единственным методом, который в случае твердых металлов должен давать результаты, принципиально равноценные данным, полученным для ртути из электрокапиллярных кривых, является метод непосредственного определения количества соли металла, поглощаемой его поверхностью из водного раствора. Такие определения производились и со ртутью [см. выше, а также²³⁾], но служили в этом случае по преимуществу для проверки уравн. (1); в случае твердых металлов с большой поверхностью, соответствующие эффекты делаются очень заметными [см., например, работы Эйлера²⁴⁾] и могут быть использованы для определения знака и величины заряда поверхности металла. Поясним приме-

нение этого метода на примере платиновой черни, насыщенной водородом. Такая чернь ведет себя, как водородный электрод, иначе говоря, образование двойного слоя происходит за счет обмена ионами водорода между раствором и твердой фазой.

Приведем чернь в соприкосновение с водным раствором нейтральной соли. Если чернь заряжается при этом отрицательно, то она должна послать в раствор ионы водорода, и раствор делается кислым (одновременно отрицательные заряды поверхности притягивают эквивалентное количество катионов); если же чернь заряжается положительно, то ионы H должны исчезнуть из раствора вместе с эквивалентным количеством анионов, и раствор делается щелочным. Подобные эффекты можно действительно наблюдать²⁵⁾. Более ясные результаты, чем с платиновой чернью, получаются с безвольным активированным углем, в который введены следы платины²⁶⁾. Такой уголь, будучи насыщен кислородом, поглощает из нейтральных растворов кислоты, будучи же насыщен водородом — щелочи. Можно приблизительно оценить значение разности потенциалов между раствором и углем, при котором заряд поверхности угля равен нулю (положение максимума электрокапиллярной кривой угля). Это значение по предварительному подсчету равно 0,2 в. против каломельного электрода, иначе говоря, максимум кривой угля смещен примерно на 0,3 в. по сравнению с максимумом кривой ртути (знак смещения обратный знаку смещения у галлия). Эти наблюдения вполне подтверждают наши выводы о существовании скачков потенциала в поверхностном слое металлов, не связанных с двойными слоями ионного характера. Заметим еще, что изучение зависимости адсорбируемости органических неэлектролитов на поверхности металла от разности потенциалов между раствором и металлом также дает возможность подойти к вопросу о величине ϵ у твердых металлов. До настоящего времени этот метод был, однако, применен только к AgJ²⁷⁾.

3) Электрокинетические методы.

Электрокинетические методы основаны на существовании некоторой взаимной подвижности обкладок двойного слоя. Благодаря этой подвижности, при относительном движении жидкости и твердого тела, в жидкости возникают разности потенциалов (например, при продавливании жидкостей через узкие капилляры или при падении металлических частиц в жидкости); с другой стороны,

по той же причине под действием тангенциального электрического поля на границе между жидкостью и твердым телом как жидкость, так и твердое тело могут прийти в движение (электрический эндосмос, катафорез). Теория, развитая Гельмгольцем, Смолуховским²⁸), Дебаем и Гюкелем²⁹), позволяет вычислить из этих эффектов величину некоторого пограничного скачка потенциала и Биллитцер³⁰), а за ним и другие³¹), попытались определить положение нуля потенциалов, пользуясь такими данными. Биллитцер пришел к выводу, что нулевой скачок потенциала для ряда твердых металлов лежит примерно при $\varphi = -0,2$ против нормального каломельного электрода. Это значение (так называемая, «нулевая точка Биллитцера»), таким образом, смещено приблизительно на три четверти вольта относительно нулевой точки Оствальда-Гельмгольца. Однако, исследования Фрейндлиха и его сотрудников³²) [см. также работу Кёна и Шаффмейстера³³)] показали, что пограничный скачок потенциала, вычисляемый из электрокинетических данных (так называемый ζ -потенциал), ни в коем случае не может быть идентифицирован с полным скачком потенциала между раствором и металлом, так как он обнаруживает совершенно иную зависимость от концентрации раствора. Повидимому, большая часть падения потенциала происходит в слое жидкости, настолько прочно связанном с твердым телом, что он не смещается под действием тангенциального внешнего поля, и, измеряя ζ -потенциал, мы мерим, так сказать, только отроги всего скачка потенциала, ту его часть, которая заходит вглубь жидкости. В случае металлов к этому прибавляется еще одно затруднение; вся теория применима, в сущности говоря, только к непроводящим твердым телам (так как только в этом случае можно считать, что линии внешнего поля идут параллельно поверхности раздела). Таким образом, как ни велико значение исследования ζ -потенциалов с точки зрения, скажем, коллоидной химии, на интересующую нас проблему они не могут пролить света.

К электрокинетическим методам нужно отнести, вероятно, и новейший метод Бенневица³⁴). Бенневиц определял силу и направление тока, текущего от одного из двух погруженных в раствор серебряных электродов к другому, поверхность которого он скреб. Сам Бенневиц считает, что его опыты доказали правильность Биллитцеровского значения нуля потенциалов.

4) Кинетика растворения.

В последнее время было сделано несколько попыток подойти к проблеме абсолютных потенциалов на основании данных по кинетике обмена ионами между металлом и раствором. Расчеты эти построены на формуле Кнудсена, на значение которой для решения электрохимических проблем впервые указал Лэнгмюр³⁵). Формула Кнудсена гласит:

$$G = 43,75 \cdot 10^{-6} p \sqrt{\frac{M}{T}},$$

где G есть максимальная скорость испарения вещества, т.-е. количество молекул, переходящих в единицу времени через единицу поверхности твердой фазы в газообразную, p — равновесная упругость пара, а M — молекулярный вес вещества. Вывод формулы Кнудсена предполагает, что величина G при данной температуре есть постоянная, независимая от природы окружающей среды, и что все молекулы пара, приходящие в соприкосновение с твердой поверхностью, прилипают к ней, т.-е., что коэффициент отражения их равен нулю. Авторы, применявшие формулу Кнудсена к электрохимическим явлениям [Бенневиц³⁴), Гро³⁶)], идентифицировали величину G с максимальной скоростью растворения металла, а величину p с осмотическим давлением ионов металла в растворе, соответствующим нулевому скачку потенциала, т.-е. с электролитической упругостью растворения металла. При этом Бенневиц вычислял G из скорости анодного растворения ртути, а Гро — из скорости проникновения радиоактивных атомов из растворов солей свинца и висмута, индифицированных соответствующими радиоактивными изотопами в амальгамы этих металлов. Опыты со свинцом дали значение того же порядка, что и значение, которое вычисляется по формуле Кнудсена, если пользоваться электрокапиллярными данными для p ; опыты же с висмутом и ртутью дали гораздо большие значения (в случае ртути в 10^{13} раз больше). Мне лично такое расхождение представляется совершенно естественным. Как было разъяснено выше, применение формулы Кнудсена к нашему случаю предполагает, что вероятность перехода атомов металла в ионы не зависит от присутствия на поверхности металла двойного слоя и в частности не увеличивается, когда поверхность металла положительно заряжена, а около нее находится слой отрицательных зарядов. Между тем, несомненно (ср., напр., описанные выше опыты с амальгамами), что в этом

случае силовые линии двойного слоя, которые частью заходят в поверхностный слой металла, будут способствовать вырыванию из него ионов. Вообще говоря, если бы скорость образования ионов поверхности металла действительно не зависела бы от окружающей среды, то с таким же успехом можно было бы приравнять максимальную скорость растворения металла к максимальной скорости испускания положительных ионов металлом в вакуум, что, очевидно, привело бы к совершенно нелепым результатам ³⁷⁾.

5) Измерение электромоторной силы.

Не было недостатка и в попытках определить разность потенциалов между раствором и металлом, так называемыми, непосредственными измерениями [см., напр., работу Андауэра ³⁸⁾]. Фактически в этих случаях всегда измеряли электромоторную силу некоторой, более или менее сложной цепи, предполагая без каких-либо серьезных оснований, что все входящие в эту цепь скачки потенциала (обычно это были скачки потенциала между металлом или раствором и диэлектриками), кроме скачка потенциала металл/раствор, равны нулю.

6) Энергия гидратации.

К проблеме определения отдельных скачков потенциала можно попытаться подойти также и вычислительным путем. Если мы обозначим через φ абсолютное значение разности потенциалов между раствором и металлом, то величина $(\varphi - T \frac{\partial \varphi}{\partial T}) F$ будет равна, как известно, полной энергии перехода U грамм-атома (одновалентного) металла в состояние растворенных ионов, предполагая, что потенциалы металла и раствора одинаковы. Величину U легко связать с помощью кругового процесса, на который указал впервые Фаянс ³⁹⁾, с энергией гидратации газообразных ионов металла. Цикл Фаянса (с поправкой Борна) сводится к следующему:

Превратим сначала грамм-атом металла в парообразное состояние; при этом затрачивается полная энергия сублимации S . Ионизируем пар металла; затрата энергии J , где J — выраженный в калориях потенциал ионизации металла. Освободившиеся при этом электроны переведем на металл; выигрыш энергии Φ , где Φ — полная энергия конденсации электронов на металле. При переходе ионов в раствор освобождается полная энергия гидра-

тации ионов H , и при переходе ионов из раствора на металл поглощается энергия U , откуда

$$U = -S - J + \Phi + H \quad \dots \dots \dots (2)$$

Таким образом, зная величины S , J , Φ и H , мы могли бы вычислить величину U , а следовательно, и φ , так как величина $T \frac{d\varphi}{dT}$ может быть непосредственно определена из опыта. В действительности, уравнение (2) или близкие к нему, до сих пор применяли только для вычисления величины H , предполагая φ известным [см. работы Латимера ⁴⁰⁾, Батлера ⁴¹⁾, Гиппеля ³⁷⁾ и Вебба ⁴²⁾]; обратный путь пока для нас закрыт из-за отсутствия достаточно надежных значений для Φ и H . Связь между скачком потенциала на границе металл/раствор и процессами на границе металл/вакуум и вакуум/раствор можно формулировать еще и иным путем. Представим себе пластинку металла, частью погруженную в раствор его соли, частью же окруженную паром металла, причем пар этот предполагается до известной степени диссоциированным на ионы и электроны. Из условий равновесия следует, что сумма трех скачков потенциала на границе металл/раствор, раствор/газ и газ/металл должна равняться нулю. При этом, под скачком потенциала раствор/газ нужно подразумевать тот скачек потенциала, который соответствует равновесному распределению ионов металла между раствором и газом, а отнюдь не скачок потенциала на границе раствор/воздух, измеряемый обычными электростатическими методами и зависящий от строения поверхностного слоя воды и от адсорбции растворенных в воде веществ. На последнее обстоятельство необходимо обратить внимание, так как Гейровский ⁴³⁾, пользуясь схемой, аналогичной схеме приведенной здесь, пришел к ряду неправильных выводов, не учтя сформулированное здесь различие.

7) Контактные потенциалы. Эффект Пельтье.

Коснемся теперь еще вкратце тех соображений, с помощью которых в разное время пытались непосредственно определить величину скачка потенциала на границе между двумя металлами.

Как известно, при прохождении тока через такую границу наблюдается обратимый тепловой эффект, так называемое, тепло Пельтье. Во многих учебниках и теперь еще можно встретить утверждение, что эффект Пельтье есть мера пограничного скачка

потенциала; для последнего из такого расчета получаются значения, равные всего нескольким милливольтам. Однако, как показал впервые В. Томсон, эффект Пельтье измеряет не скачок потенциала θ , а его температурный коэффициент по формуле:

$$q = T \frac{d\theta}{dT}.$$

Формула эта может быть выведена термодинамическим путем. Таким образом, из незначительности величины эффекта Пельтье нельзя сделать вывода о незначительности скачка потенциала между металлами. Исследования последних десятилетий, о которых частично упоминали уже П. И. Лукирский и В. Р. Бурсиан, показали, что в вакууме между двумя металлами, соединенными проволокой, возникает электрическое поле; величина падения потенциала в этом поле есть то, что называется „контактным потенциалом“ между двумя металлами. Реальность этих „контактных потенциалов“ неоднократно оспаривалась^{44, 45)} и многие авторы утверждали, что при достаточном очищении поверхности металлов величина контактного потенциала понижается до нуля. Отсюда казалось естественным сделать вывод, что на границе между металлами не существует заметного скачка потенциала. Однако, исследования, выполненные с теми вспомогательными средствами, которые предоставляет в наше распоряжение современная вакуумная техника, не оставляют, по видимому, сомнений в реальности существования контактных потенциалов. Последние обнаруживаются как при непосредственных измерениях, так и при исследованиях фотоэлектрического и термоионного эффекта. Действительно, между энергиями вырывания электронов из двух металлов Φ_1 и Φ_2 , эффектом Пельтье на границе между этими металлами q и контактным потенциалом V существует следующее соотношение, которое легко получить из простого кругового процесса:

$$\Phi_1 - \Phi_2 = V - q \dots \dots \dots (3)$$

Величина q в ур. (3) является небольшим поправочным членом, которым можно пренебречь. Нижеследующая табличка, заимствованная из работы Батлера⁴¹⁾, дает величины контактных потенциалов для ряда металлов в комбинации с платиной; для сравнения даны и нормальные потенциалы, отнесенные к водородному электроду ϵ_h . Приведенные значения контактных потенциалов вычислены с помощью ур. (3); они не могут претен-

довать на сколько-нибудь значительную точность из-за трудностей, связанных с определением величин Φ , но дают нам представление о порядке величины этих эффектов.

Металл	Φ	ϵ_h	$\Phi_{Pt} - \Phi_{Me}$
K	1,45	2,92	2,95
Na	1,82	2,71	2,6
Li	2,35	2,96	2,1
Ca	2,57	2,5	1,8
Mg	2,7	1,49	1,7
Al	3,0	1,34	1,4
Zn	3,4	0,76	1,0
Cd	3,49	0,40	0,9
Fe	3,7	0,44	0,7
Sn	3,8	0,14	0,6
Pb	3,42	0,12	1,0
Cu	4,0	-0,34	0,4
Hg	—	-0,80	—
Ag	4,1	-0,80	0,3
Pt	4,4	—	—

Я уже говорил, что на основании предполагаемого отсутствия контактных потенциалов делался вывод, согласно которому скачок потенциала на границе между металлами равен нулю. Полученные теперь результаты подобным же образом было использованы сторонниками точки зрения Вольты для обратного заключения. На такой точке зрения стоят, напр., Лэнгмюр³⁵⁾, Батлер⁴¹⁾ и Корбино⁴⁶⁾, предполагающие, что измеренная контактная разность потенциалов целиком локализована на границе между двумя металлами. В этом случае, в противоположность вышеупомянутой теории Я. И. Френкеля¹³⁾, на границе металл/вакуум не предполагается существования двойных слоев, и работа вырывания электрона должна целиком определяться „работой изображения“ (Bildkraft) или чем-то ей аналогичным. Такой вывод, однако, ни в коем случае не является обязательным. Все явления, наблюдаемые при соприкосновении металлов в вакууме, могут быть истолкованы одинаково хорошо с помощью двух схем распределения скачков потенциала, которые я привожу здесь (рис. 2) для пары цинк-медь; V есть контактный потенциал. Схема I локализует скачки потенциала в поверхностных слоях металлов, предполагая разность потенциалов на границе между металлами равной нулю; по схеме II весь контактный скачок потенциала лежит на границе между самими металлами. Выбор между этими

схемами можно произвести только с точки зрения какой-либо теории, разъясняющей физическое значение работы вырывания электрона; однако, этих вопросов я здесь касаться не буду.

Смотря по тому, станем ли мы на точку зрения схемы I или II, мы должны себе по различному представить и распределение скачков потенциала в элементе Даниэля. Схеме I соответствует распределение, изображенное на рис. 3, I (E — электромоторная

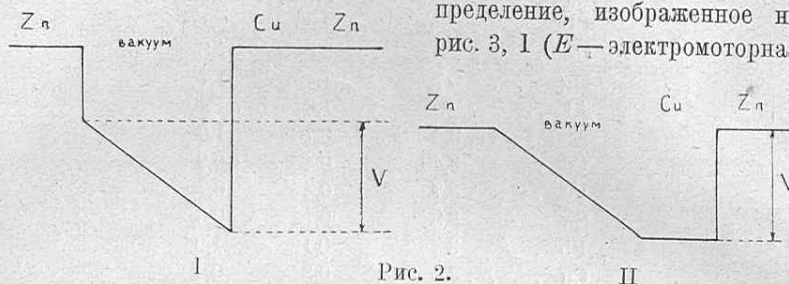


Рис. 2.

II

сила элемента). Это есть та схема, которая обычно принимается электрохимиками; вопрос о том, как распределяются скачки потенциала между двумя границами $Zn/ZnSO_4$ и $Cu/CuSO_4$, мы сейчас оставляем в стороне. Схеме II соответствует распределение,

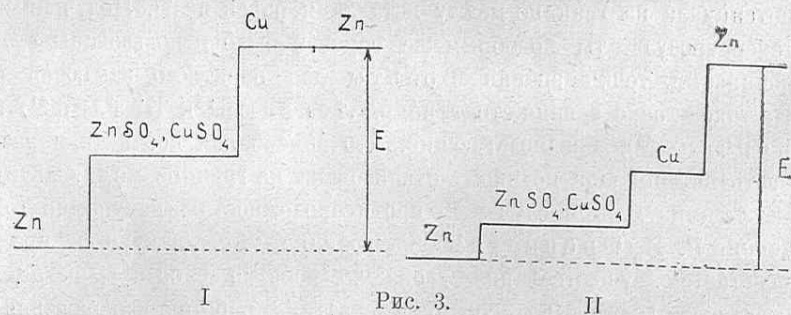


Рис. 3.

II

изображенное на рис. 3, II. В этом случае большая часть наблюдаемой разности потенциалов локализуется на границе между металлами. Конечно, скачки потенциала на границах металл/раствор и при таком толковании нельзя положить равными нулю, так как при этих условиях нельзя было бы получить требуемой термодинамической зависимости электромоторной силы цепи от концентрации ионов Zn и Cu в растворе, но, как видно хотя бы из вышеприведенной таблицы, на долю этих скачков остается сравнительно небольшая часть всего значения разности потен-

циалов между электродами. Если бы максимум поверхностного натяжения действительно соответствовал нулевому значению разности потенциалов между раствором и металлом, и если бы можно было доказать, как это утверждалось некоторыми авторами, что максимум этот для различных металлов лежит при том же потенциале относительно нормального электрода, то схему II рис. 3 нужно было бы отбросить. Действительно, составим такую воображаемую цепь для случая цинк и медь: медь/цинк, поляризованный до максимума; раствор/медь, поляризованная до максимума. Из второго предположения, сделанного нами, следует, что э. м. с. этой цепи должна равняться нулю, а отсюда на основании первого предположения следует, что скачок потенциала на границе цинк/медь должен равняться нулю. В действительности, как было показано выше, положение максимума для различных металлов, повидимому, различно, и указанная цепь, если бы ее можно было составить, обнаружила бы некоторую разность потенциалов. Эта разность потенциалов совершенно аналогична контактному потенциалу между металлами в вакууме, и ее можно было бы назвать „контактным потенциалом между металлами в воде“; как и в случае металлов в вакууме, возникновение ее можно приписать как существованию скачков потенциала не ионного характера (и, следовательно, неустраняемых поляризацией до максимума) на границе между металлами и раствором, так и существованию скачка потенциала на границе между металлами.

На какую точку зрения мы бы ни стали, несомненно, что исследование этих „контактных разностей потенциалов“ должно дать чрезвычайно существенные результаты для теории всех электрохимических процессов.

На этом я позволю себе закончить мой доклад. Поставленную более ста лет тому назад проблему до сих пор разрешить не удалось. Думаю, однако, что работа, которая была потрачена на попытки ее решения, не пропала даром, так как попытки эти привели к созданию целого ряда интереснейших отделов электрохимии.

Л и т е р а т у р а.

- 1) Фрумкин. Электрокапиллярные явления и электродные потенциалы. Одесса. 1919, стр. 28—89; Zeitschr. f. physik. Chem. **103**, 55 (1922). Об уравнении электрокапиллярной кривой см. также Butler Proc. Royal Soc. (A) **111**, 594 (1927) и Фрумкин. Труды института им. Карпова, вып. 5, стр. 3 (1926).
- 2) Schofield. Phil. Mag. **1**, 641 (1926).
- 3) Gouy. Ann. de physique (9) **7**, 129 (1917).
- 4) Palmaer. Zeitschr. f. physik. Chem. **59**, 129 (1907); **25**, 265 (1898); **28**, 257 (1899).
- 5) Smith and Moss. Phil. Mag. (6) **15**, 478 (1908).
- 6) Фрумкин. Электрокапиллярные явления, стр. 208.
- 7) Warburg. Wied. Ann. **38**, 321 (1899); **41**, 1 (1890).
- 8) G. Meyer. Wied. Ann. **45**, 508 (1892); **53**, 845 (1894); **56**, 680 (1895); **67**, 433 (1899); Zeit. phys. Chem. **70**, 315 (1910); Phys. Zeitschr. **12**, 975 (1911).
- 9) Krüger. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen. Math.-phys. Kl. **33** (1905); Zeit. Elektr. **19**, 617 (1913).
- 10) См. 6), стр. 101.
- 11) Gouy. Ann. chim. phys. (7) **29**, 145 (1903); (8) **8**, 291 (1906); (8), **9**, 75 (1906).
- 12) см. 6) стр. 256—260.
- 13) Frenkel. Phil. Mag. (6) **33**, 297 (1917).
- 14) Gouy. Ann. de physique (9) **6**, 25 (1916).
- 15) Rothmund. Zeitschr. f. physik. Chem. **15**, 1 (1894).
- 16) Christiansen. Drud. Ann. **16**, 382 (1905).
- 17) Bennewitz. Zeitschr. f. physik. Chem. **125**, 144 (1927); см. также Liebreich. Zeitschr. f. Elektrochem. **32**, 162 (1926).
- 18) V. Hevesy und Lorenz. Zeitschr. f. physik. Chem. **74**, 443 (1910).
- 19) Möller. Zeitschr. f. physik. Chem. **65**, 226 (1908); Ann. phys. [4] **27**, 665 (1908).
- 20) Carver and Novorka. Journ. Am. Chem. Soc. **47**, 1325 (1925).
- 21) Krouchkoll. Ann. chim. phys. (6) **17**, 129 (1899); Billitzer Zeit. Elektr. **14**, 624 (1908).
- 22) Guillaume. Compt. Rend. **147**, 53 (1908).
- 23) Patrick and Bachmann. Journ. phys. Chem. **30**, 134 (1926).
- 24) Euler. Zeitschr. f. Elektrochem. **28**, 2 (1922); Rudberg und Euler. Zeitschr. f. Phys. **13**, 275 (1923).
- 25) Frumkin und Obrutschewa. Zeitschr. anorg. Chem. **158**, 84 (1926), см. также Billitzer. Zeitschr. f. physik. Chem. **45**, 327 (1903).
- 26) Frumkin und Donde. Ber. d. deutsch. Chem. Ges. **60**, 1816 (1927).
- 27) Фрумкин и Обручева. Труды института имени Карпова, вып. 6, стр. 61.
- 28) Smoluchowski und Graetz, Hdb. der Elektrizität, т. II, стр. 366—428 (1914).
- 29) Debye und Hückel. Phys. Zeitschr. **25**, 49 (1924).

- 30) Billitzer, loc. cit. а также Zeit. f. phys. Chem. **48**, 513, 542 (1914); **51**, 167 (1905); Drud. Ann. **11**, 902 (1903).
- 31) Garrison. Journ. Amer. Chem. Soc. **45**, 37 (1923).
- 32) Freundlich und Rona. Sitz. Ber. d. Preuss. Akad. d. Wiss. **20**, 397 (1920); Freundlich und Ettisch. Zeitschr. f. phys. Chem. **116**, 401 (1925). Freundlich. Kapillarchemies Aufl. crp. 348.
- 33) Coehn und Schafmeister. Zeitschr. f. phys. Chem. **125**, 401 (1927).
- 34) Bennewitz. Zeitschr. f. physik. Chem. **124**, 115 (1926).
- 35) Langmuir. Trans. Am. Electrochem. Soc. **29**, 125 (1916); см. также Nernst. Theoretische Chemie, 8 изд., стр. 884.
- 36) Gróh. Zeitschr. f. physik. Chem. **128**, 449 (1927).
- 37) См. также V. Hippel. Zeitschr. f. Physik. **45**, 471 (1927).
- 38) Andauer. Zeitschr. f. physik. Chem. **125**, 135 (1927).
- 39) Fajans. Verhandl. d. deutsch. physik. Ges. (1919).
- 40) Latimer. Journ. Am. Chem. Soc. **48**, 1234 (1926).
- 41) Butler. Phil. Mag. **48**, 927 (1924).
- 42) Webb. Journ. Am. Chem. Soc. **48**, 2580 (1926).
- 43) Heyrowsky. Journ. phys. Chem. (25) 1925.
- 44) О контактных потенциалах см., напр., Coehn. Kontaktpotential в Ergebnisse d. ex. Naturwiss. Bd. I, 1922 и W. Rodebush. Chemical Review. **4**, 255 (1927).
- 45) Perucca. Nuov. Cim. **23**, 3 (1921).
- 46) Corbino. Phil. Mag. (7) **4**, 436 (1927).

Д и с к у с с и я п о д о к л а д у А. Н. Фрумкина.

Е. В. Цехновицер. Не наблюдается ли систематического смещения максимума на кривой зависимости γ от φ при переходе от солей одновалентных катионов к двувалентным?

А. Н. Фрумкин. Неограниченные катионы не обладают специфической адсорбцией.

В. А. Кистяковский спрашивает мнение докладчика о методе Пальмаара.

А. Н. Фрумкин отвечает, что он его преднамеренно не упомянул в докладе, так как он термодинамически связан с электрокапиллярным методом. Пальмаар определял состав раствора, при котором $\varepsilon = 0$, т.-е. находил то же, что дает максимум электрокапиллярной кривой. Это, в сущности,— проверка уравнения Липмана.