

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. ОБРУЧЕВА и академик А. ФРУМКИН

О МЕХАНИЗМЕ ВОЗНИКНОВЕНИЯ СКАЧКА ПОТЕНЦИАЛА НА ПЛАТИНЕ В РАСТВОРАХ СОЛЕЙ СЕРЕБРА

Есин и Лоцманова⁽¹⁾ показали, что потенциал золотого электрода, погруженного в раствор азотнокислого серебра, обнаруживает ту же зависимость от концентрации, что и потенциал серебряного электрода. Сами значения, полученные для потенциалов, весьма близки к соответственным значениям серебряного потенциала. Авторы рассматривают эти потенциалы как потенциалы адсорбции иона серебра. Аналогичные представления были также использованы другими авторами для объяснения возникновения скачков потенциала на металлах и телах с металлической проводимостью в растворах чужеродных ионов⁽²⁾.

Следует однако отметить, что, в то время как на границе газ—раствор возникновение скачка потенциала действительно определяется однозначно адсорбцией, граница между электронным проводником и раствором электролита ведет себя в этом смысле по-иному. На такой границе может быть получена в известных пределах любая разность потенциалов благодаря образованию двойного слоя, и адсорбционный процесс приравнивается к этой разнице потенциалов. Классическим примером может служить поляризация ртути в растворе иодистого калия, не содержащем ионов ртути (например в капиллярном электрометре). Такому электроду может быть навязан любой потенциал, который сохраняется после размыкания тока, и измерение его ничего не говорит непосредственно об адсорбции иона иода, хотя таковая и имеет место на поверхности ртути. Только в том случае, когда заряд двойного слоя на электроде как-то определен предшествующей историей, например если он равен нулю, как это имеет место в специальном случае свежеевозникнувшей или быстро увеличенной поверхности (капельный электрод), электрод показывает определенный потенциал. Обратно, в случае, когда электрод дает независимый от его предыдущей истории потенциал, определяемый составом раствора и электрода, должен существовать механизм, который поддерживает постоянство этого потенциала во времени. Иначе говоря, на границе между электродом и раствором должны происходить реакции, с которыми связано возникновение или исчезновение зарядов поверхности и скорость которых зависит от величины скачка потенциала. Установившийся скачок потен-

циала соответствует компенсации двух реакций, которые смещают потенциал в противоположных направлениях*.

Механизм таких реакций должен быть исследован в каждом случае отдельно и может быть достаточно сложным.

Ниже будет разобрано, как можно истолковать поведение платины (а также и золота) в растворах солей серебра. При исследовании этой системы было установлено следующее:

1. Гладкие платиновые и золотые электроды принимают в согласии с данными Есина и Лоцмановой в растворах серебряных солей, приготовленных из чистых продажных препаратов, серебряный потенциал в течение нескольких минут.

2. То же самое наблюдается и с маленькими платинированными электродами, причем время, которое требуется в этом случае для установления потенциала, увеличивается до нескольких часов или даже дней. Исходный потенциал платинированного электрода в подкисленных растворах серебряных солей имеет более положительное значение, чем потенциал серебра, следовательно во времени он смещается в направлении, как-раз противоположном по знаку тому, которое можно было бы ожидать при адсорбции иона серебра. Потенциал электрода иногда даже несколько переходит при этом за значение серебряного потенциала.

3. После того как на электроде установился обратимый серебряный потенциал, на нем часто возникают, особенно в случае платинированной платины, мельчайшие игольчатые кристаллы серебра.

4. Большой, сильно платинированный электрод меняет свой потенциал во времени в том же направлении, что и маленький электрод, но не достигает значения обратимого серебряного потенциала. Если болтать большой платинированный электрод в растворе азотнокислого серебра до тех пор, пока потенциал его перестанет смещаться, то полученный раствор уже не смещает потенциала свежее погруженного маленького платинированного электрода, и последний не принимает значения серебряного потенциала. Гладкий платиновый электрод принимает в таких растворах серебряный потенциал лишь через несколько часов.

5. Раствор азотнокислого серебра, потерявший под действием платинированной платины способность навязывать платине серебряный потенциал, может быть «регенерирован», если нагревать его с серебряным порошком до 50° или если его сильно освещать в течение нескольких часов. Долгое стояние в темноте оказывает также такого рода влияние, но слабее выраженное. Эти результаты могут быть истолкованы только при предположении, что не ионы серебра, а незначительные количества восстановителя, находящегося в растворе, навязывают платине серебряный потенциал.

Платиновый электрод, бывший в соприкосновении с воздухом, несет на своей поверхности некоторое количество химически связанного кислорода, который и определяет его потенциал. При восстановлении кислорода потенциал смещается в катодном направлении, и величина смещения зависит только от соотношения между количеством кислорода на электроде и количеством восстановителя.

* Применяя законы электрохимической кинетики, можно легко показать, что это представление ведет к логарифмической зависимости между разностью потенциалов и концентрацией электромоторно активного вещества, однако коэффициент перед логарифмом может в этом случае и не иметь значения $\frac{RT}{nF}$ в отличие от потенциалов равновесия.

Мы могли также установить поляризационными измерениями непосредственно снятие кислорода с электрода под влиянием серебряной соли. Если восстановитель после достижения потенциала серебра еще не исчерпан, то на электроде наступает выделение металлического серебра. Описанная выше «регенерация» раствора при нагревании с серебром указывает на то, что электрохимически активным веществом является ион серебра более низкой валентности (Ag_2^+ ?). Это предположение объясняет также проще всего выделение металлического серебра при достижении серебряного потенциала. При регенерации раствора эти ионы медленно накапливаются в результате восстановления солей серебра пылью или другими загрязнениями.

Предположения о существовании подобных ионов уже неоднократно высказывались на основании наблюдений над серебряным кулометром⁽³⁾. Они были также уже использованы для объяснения того факта, что платина принимает серебряный потенциал в растворе серебряной соли, если в последнем одновременно находится металлическое серебро⁽⁴⁾.

Физико-химический институт им. Карпова.
Москва.

Поступило
8 VIII 1936.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ O. Essin u. M. Lozmanowa, ZS. physikal Ch. (A), **167**, 209 (1933).
² B. Kamiensky, ZS. physikal Ch. (A), **147**, 288 (1930); (A), **158**, 441 (1932).
³ K. Eisenreich, ZS. physikal. Ch., **76**, 643 (1911). ⁴ Fischer, ZS. physikal. Ch., **52**, 55 (1905).

PHYSIKALISCHE CHEMIE

**ÜBER DIE POTENTIALEINSTELLUNG VON PLATIN
IN SILBERSALZLÖSUNGEN**

Von A. OBRUČEVA und A. FRUMKIN, Mitglied der Akademie

Essin und Lozmanowa⁽¹⁾ haben gezeigt, dass das Potential einer Gold-elektrode in Silbernitratlösung dieselbe Konzentrationsabhängigkeit wie dasjenige einer Silberelektrode aufweist. Auch die Einzelwerte sind den mit einer Ag-Elektrode erhaltenen sehr nahe. Essin und Lozmanowa fassen diese Potentiale als Absorptionspotentiale des Silberions auf. Ähnlicher Vorstellungen bedienten sich in letzter Zeit auch andere Autoren, um die Potentialeinstellung von Metallen und metallisch leitenden Körpern in fremdionigen Lösungen zu deuten⁽²⁾. Es muss jedoch beachtet werden, dass die Potentialdifferenz in der Tat durch einen Adsorptionsvorgang eindeutig bestimmt wird, wenn es sich um eine Grenzfläche Lösung—Gas handelt, während die Grenzfläche zwischen einer Elektrolytlösung und einem Elektronenleiter sich in dieser Hinsicht ganz anders verhält. An einer solchen Grenzfläche lässt sich in gewissen Grenzen durch Bildung einer Doppelschicht eine beliebige Potentialdifferenz erzielen und der Adsorptionsvorgang passt sich sodann dieser Potentialdifferenz an. Als klassisches Beispiel hierfür kann das Quecksilber gelten, welches in einer KJ-Lösung, die keine Hg-Ionen enthält (z. B. im Kapillarelektrometer), polarisiert wird. Einer derartigen Elektrode kann ein beliebiges Potential zuerteilt werden, welches nach der Stromunterbrechung beibehalten wird. Selbstverständlich kann man aus der Messung dieses Potentials nichts unmittelbar über die Adsorption des J'-Ions aussagen, obwohl diese tatsächlich an der Elektrodenoberfläche stattfindet. Nur wenn die Ladung der Elektroden Doppelschicht durch deren Vorgeschichte irgendwie bestimmt, beispielsweise gleich Null ist, wie im Sonderfalle einer frisch hergestellten oder schnell gedehnten Oberfläche (Tropfenelektrode), weist die Elektrode ein bestimmtes Potential auf.

Umgekehrt, liefert die Elektrode ein von der Zusammensetzung der Elektrode und der Lösung bedingtes, jedoch von der Vorgeschichte der Grenzfläche unabhängiges Potential, so muss ein Mechanismus bestehen, welcher die zeitliche Konstanz dieses Potentials sichert. Mit anderen Worten, es müssen sich an der Grenzfläche zwischen der Elektrode und der Lösung Reaktionen abspielen, bei denen auf der Oberfläche Ladungen entstehen oder verschwinden können und deren Geschwindigkeit von der Grösse des Potentialsprunges abhängt. Der sich einstellende Potentialsprung entspricht einer

Kompensation zweier Reaktionen, die das Potential in entgegengesetzten Richtungen verschieben*.

Der Mechanismus dieser Reaktionen muss in jedem Einzelfalle gesondert untersucht werden und kann unter Umständen recht kompliziert sein. Im Nachfolgenden soll gezeigt werden, wie sich das Verhalten von Platin (und wohl auch von Gold) in Silberazidlösungen deuten lässt. Bei Untersuchung dieses Systems haben wir Folgendes festgestellt:

1. Blanke Platin- und Goldelektroden nehmen—in Übereinstimmung mit den Angaben von Essin und Lezmanowa—in Lösungen von Silbersalzen, hergestellt aus reinen käuflichen Präparaten, das Ag-Potential binnen weniger Minuten an.

2. Dasselbe lässt sich auch mit kleinen platinieren Elektroden wahrnehmen, erfordert aber in diesem Falle eine längere Zeitdauer (einige Stunden oder Tage). Das Anfangspotential einer platinieren Elektrode in angesäuerten Silbersalzlösungen ist positiver als das Silberpotential, verschiebt sich also mit der Zeit in einer Richtung, welche dem Adsorptionseffekt von Ag-Ionen gerade entgegengesetzt ist. Manchmal wird dabei das reversible Ag-Potential zuerst sogar etwas überschritten.

3. Nachdem sich an der Elektrode das reversible Ag-Potential eingestellt hat, entstehen auf derselben häufig, besonders bei platinierter Elektrode, allerfeinste, nadelförmige Silberkristalle.

4. Eine grosse stark platinieren Elektrode ändert ihr Potential mit der Zeit in derselben Richtung wie eine kleine, erreicht aber nicht den Wert des reversiblen Silberpotentials. Schüttelt man eine grosse platinieren Elektrode einige Zeit in einer Silbernitratlösung bis das Potential sich nicht mehr ändert, so ist die Lösung nicht mehr imstande, das Potential einer frisch eingetauchten kleinen platinieren Elektrode zu verändern, und letztere nimmt nicht den Wert des Ag-Potentials an. Eine blanke Pt-Elektrode nimmt in einer derart behandelten Lösung das Ag-Potential erst nach einigen Stunden an.

5. Eine Silbernitratlösung, welche unter dem Einfluss von platinieren Platin die Fähigkeit eingebüsst hat, dem Platin das Ag-Potential zu verleihen, kann «regeneriert» werden, wenn man sie mit Silberpulver auf ca. 50° erwärmt oder im Laufe von mehreren Stunden stark beleuchtet. Längeres Stehen im Dunkeln ist von ähnlichem, aber viel schwächer ausgeprägtem Einfluss.

Diese Resultate können nur so gedeutet werden, dass nicht die Silber-Ionen, sondern kleine Mengen einer in der Lösung enthaltenen reduzierenden Substanz dem Platin das Ag-Potential verleihen. Eine mit der Luft in Berührung gewesene Platinelektrode trägt auf ihrer Oberfläche eine gewisse Menge chemisch gebundenen Sauerstoffs, welcher ihr Potential bestimmt. Wird dieses wegreduziert, so verschiebt sich das Potential in der kathodischen Richtung, und es hängt nur von den Verhältnissen zwischen der Menge der reduzierenden Substanz und der Menge von Sauerstoff auf der Elektrode ab, wie weit die Verschiebung vor sich geht. Wir konnten auch unmittelbar die Abnahme der Sauerstoffbeladung der Elektrode bei Einwirkung der Silbersalzlösung durch Polarisationsmessungen feststellen. Ist die reduzierende Substanz nach Erreichen des Ag-Potentials nicht verbraucht, so tritt

* Durch Anwendung der Gesetze der elektrochemischen Kinetik lässt sich ohne weiteres zeigen, dass diese Vorstellung zu einer logarithmischen Beziehung zwischen der Potentialdifferenz und der Konzentration der elektromotorisch wirksamen Substanz führt, wobei aber der Koeffizient vor dem Logarithmus nicht den Wert $\frac{RT}{nF}$ zu haben braucht, welchen man im Falle von Gleichgewichtspotentialen erhält.

an der Elektrode weiterhin eine Ausscheidung des metallischen Silbers auf. Die oben beschriebene Regenerierung der Lösung durch Erwärmen mit Ag-Pulver deutet darauf hin, dass die elektrochemisch aktive Substanz wahrscheinlich ein Silber-Ion niedriger Valenz (Ag_2^+) ist. Diese Annahme erklärt auch am besten die Ausscheidung von metallischem Silber bei Erreichung des Silberpotentials. Bei der «Regenerierung» der Lösung häufensich diese Ionen infolge Reduktion des Silbersalzes durch Staub oder andere Beimengungen langsam an. Die Existenz solcher Ionen ist auf Grund von Beobachtungen am Silbervoltameter schon mehrfach vermutet worden⁽³⁾ und auch schon zur Deutung der Tatsache herangezogen worden, dass Platin das Ag-Potential in einer Silbersalzlösung annimmt, in der sich gleichzeitig metallisches Ag befindet⁽⁴⁾.

Karpow Institut für physikalische Chemie.
Moskau.

Eingegangen
d. 8. VIII. 1936.

ZITIERTE LITERATUR

- ¹ O. Essin u. M. Lozmanowa, ZS. physikal. Ch. (A), **167**, 209 (1933).
² B. Kamiensky, ZS. physikal. Ch. (A), **147**, 288 (1930); (A), **158**, 441 (1932).
³ K. Eisenreich, ZS. physikal. Ch., **76**, 643 (1911). ⁴ Fischer, ZS. physikal. Ch., **52**, 55 (1905).