

ПОЛЯРИЗАЦИОННАЯ ЕМКОСТЬ И АДсорбЦИОННЫЕ
СВОЙСТВА СЕРЕБРЯНОГО ЭЛЕКТРОДА

В. И. Веселовский

Установление действительной, молекулярно-кинетической картины состояния поверхности электрода и процессов, определяющих локализацию общего скачка потенциала на границе фаз, является в настоящее время одной из центральных задач теоретической электрохимии. Работами ряда исследователей^{1, 2, 3} установлены принципиальные положения и разработаны экспериментальные методы для изучения той части скачка потенциала металл/раствор, которая определяется ионным двойным слоем и дипольным слоем атомов и молекул.

Изучение электродного процесса на серебре представляет значительный интерес. Серебро является типичным металлическим электродом, потенциал которого в значительном интервале определяется концентрацией собственных ионов.

По электрохимическим свойствам серебро допускает применение к нему методов, разработанных для изучения платины и ртути — двух металлов, электродный процесс на которых особенно хорошо исследован^{4, 5}. Наконец, серебро являлось объектом ряда исследований, давших некоторое представление о состоянии его поверхности.

Для целесообразного изучения поведения электрода в растворах электролитов особенный интерес представляют свойства поверхности данного металла в более простых системах — в контакте: металл/газ, металл/вакуум. Особенно желательно знание адсорбционных свойств изучаемого электрода и влияние адсорбированных слоев на энергетические характеристики изучаемой металлической поверхности (работу выхода электрона, каталитические свойства и пр.).

К сожалению, число работ, непосредственно исследовавших адсорбционные свойства серебряной поверхности, очень невелико. Все же косвенные данные ряда авторов позволяют сделать довольно определенное заключение относительно интересующей нас адсорбции кислорода и водорода на серебре.

Работами Чапмана и Голла⁶, Чапмана и Рамсботона⁷ и Бентона и Эльгина⁸, изучавшими катализ серебряной поверхностью синтеза воды, можно считать однозначно установленным наличие адсорбции на серебре кислорода при комнатной температуре. Чапман и Голл установили, что прогрев поверхности серебра, адсорбировавшей кислород, делает кислородную пленку труднее восстанавливаемой водородом и уменьшает каталитическую активность серебряной поверхности. Наличие адсорбции кислорода на серебряной поверхности установлено также и более ранними работами Зивертса⁹.

Заключение об адсорбции водорода на серебре, по имеющимся данным, нельзя сделать столь определенно. Чапман и Голл и Бентон и Эльгин не установили заметной адсорбции водорода на серебре

при комнатной температуре, однако при более высоких температурах Чапман наблюдал некоторое поглощение водорода, не выделившегося при остывании серебра. Зивертс в цитированной работе устанавливает, что «твердое и расплавленное серебро не адсорбирует водорода».

Косвенные данные об адсорбции газов дают исследования фотоэлектрического эффекта различно обработанных поверхностей серебра. Здесь имеются определенные указания на адсорбцию кислорода поверхностью серебра, причем кислород сдвигает длинноволновую границу фотоэффекта в сторону более коротких волн, т. е. увеличивает работу выхода электронов. В исследовании Зурмана¹⁰ приводятся также данные о сильном влиянии водорода на фотоэлектрические свойства поверхности серебра. Серебро, обработанное водородом, дает резкий сдвиг границы фотоэффекта в сторону более длинных волн, относительно чистой поверхности серебра, обработанной электронной бомбардировкой.

К сожалению, из работ по влиянию газов на фотоэлектрическую эмиссию ничего нельзя узнать о количестве адсорбированных газов.

К исследованиям, могущим дать некоторое представление о состоянии поверхности серебра, относится ряд работ по изучению его электрокинетических свойств^{11, 12, 13}. Не входя в рассмотрение физических представлений, положенных в основу постановки и объяснения экспериментов, отметим только, что авторы не учитывали влияния газов (кислорода воздуха) на измеряемые электрокинетические эффекты, что необходимо иметь в виду при объяснении полученных авторами результатов. Основные выводы указанных исследователей (Биллитера, Гарисона и др.) сводятся к тому, что электрокинетический потенциал серебряной поверхности меняет знак при концентрации серебряных ионов, соответствующей $E_h = +0,475$ V.

Бенневиц¹², применяя метод скобления и трения поверхности, наблюдал изменение направления электрического тока, идущего от испытуемого серебряного электрода к нейтральному при потенциале $E_h = +0,475$ V.

Измерения адсорбции серебряной поверхностью ионов серебра из растворов производились Эйлером и Рудбергом¹⁴, а также Проксурским и Фрумкиным¹⁵, причем в последней работе наблюдалась перемена знака адсорбции ионов серебра (нуль заряда серебра) при потенциале $E_h = +0,510$ V. Боуден и Райдилл¹ измерили количество электричества, необходимое для изменения потенциала серебряной пластинки, погруженной в раствор серной кислоты, на 100 mV. Поляризационная емкость 1 см² серебряного электрода из их измерений равна для полированной поверхности 100 μF; для травленной поверхности 310 μF. Эти значения поляризационной емкости серебряного электрода приблизительно в 20 раз меньше значений, полученных из результатов адсорбционных измерений Проксурскина и Фрумкина.

Примененный Боуденом и Райдиллом метод быстрой поляризации электрода (доли секунды) не дает возможности проследить за равновесными процессами на серебряной поверхности, проходящими при изменении потенциала электрода от анодного до наиболее катодного, возможного в данном растворе при применяемой плотности тока.

В настоящей работе нами проведено исследование электрохимических свойств поверхности серебра в растворах электролитов, методом измерения адсорбции ионов серебра и методом измерения поляризационной емкости серебряного электрода.

Поляризационный метод исследования

Измерения поляризационной емкости серебряного электрода проводились постоянным током малой плотности с предварительной вакуумной обработкой металла и раствора.

Если электроду сообщить количество электричества Q и потенциал его изменится при этом от E_1 до E_2 , то электричество распределится на следующие процессы: изменение концентрации потенциал-определяющих ионов Q_1 ; изменение ионного двойного слоя Q_2 ; образование и снятие поверхностных дипольных пленок Q_3 и восстановление и окисление случайных деполаризаторов, могущих быть в растворе, Q_4 :

$$Q = \int_0^t I dt = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4.$$

Доля расхода электричества на каждый из указанных процессов является функцией потенциала и времени; существенную роль играет при этом отношение величины поверхности электрода к объему раствора, находящегося в равновесии с электродом.

Увеличение доли Q_2 при измерениях емкости двойного слоя достигается обычно применением быстрой поляризации^{5, 15}.

Уменьшение доли расхода электричества на процессы, связанные с объемом раствора Q_1 и Q_4 , достигается увеличением отношения величины поверхности электрода к объему применяемого раствора^{4, 17}.

В некоторых случаях для уменьшения расхода электричества на процессы, не представляющие интереса, при поляризационных измерениях, целесообразно применение вакуумной обработки электрода и раствора, причем последний должен быть с низкой концентрацией потенциал-определяющих ионов. Лучше всего удовлетворяют оптимальным условиям для снятия кривых заряжения серебряного электрода — в достаточно широком интервале потенциала — растворы типа NaOH и KNO_3 .

Вакуумная обработка должна была прежде всего удалить кислород из раствора, так как электрический эквивалент последнего, в обычных воздушных растворах, значительно больше измеряемых нами эффектов поляризационной емкости.

В контрольных опытах, для гарантирования отсутствия кислорода, раствор обезгаживался, насыщался водородом и снова обезгаживался в высоком вакууме.

Прогрев подлежащего испытанию электрода в водороде при 400°C с последующим обезгаживанием при 500° в высоком вакууме гарантировал удаление окиси и адсорбированного кислорода, могущего быть на электроде (см. работу Чапмана и Голла⁶).

Прибор, применявшийся для обработки раствора и электрода и проведения поляризационных измерений, показан на рис. 1.

Пластика кальбаумовского серебра, площадью $60-100\text{ см}^2$, свернутая неплотным рулоном, обезжиривалась в растворе NaOH и тщательно отмывалась кипячением в дважды дистиллированной воде. Травление производилось в 35% HNO_3 при температуре 30°C . После травления пластинка опять отмывалась кипячением в дважды дистиллированной воде.

Высушенная пластинка помещалась в часть прибора В, которая затем запаивалась. Контакт к пластинке служила заранее впаянная серебряная проволока. Вспомогательный, для поляризации, электрод (платинированная платина) помещался в Д. Электрод сравнения (окись серебра на серебряной проволоке) помещался в С. Последние два элемента прибора (Д и С) были соединены с частью В, в которой находился испытуемый электрод, достаточно длинной трубкой со стеклянным фильтром, для уменьшения диффузии и конвекций. Электролит наливался в сосуд А, соединенный с реакционным прибором разбивалкой Е. Обе части прибора могли

быть независимо присоединены к водородно-вакуумной установке через две U-образные трубки, имеющиеся у прибора, погружаемые в жидкий воздух. Электрод прогревался в водороде при 400°C и обезгаживался в высоком вакууме в течение трех часов при температуре 500°C . Во время обезгаживания раствора в *F* наливался жидкий воздух. Обезгаживание проводилось до тех пор, пока весь раствор не конденсировался на охлажденных стенках сосуда. После отпайки прибора разбивался шарик разбивалки *E* и электролит переливался в реакционный прибор *B, C, D*.

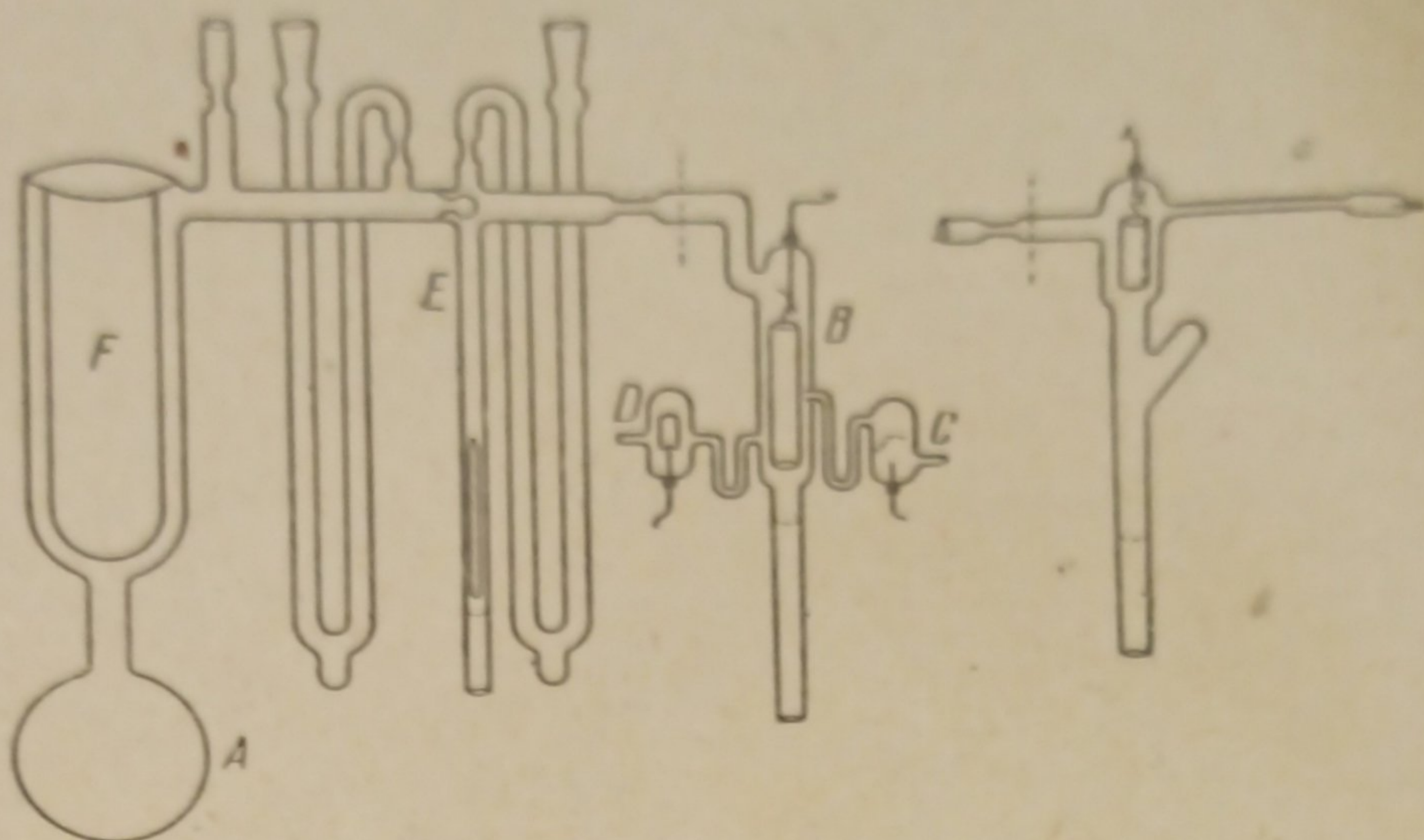


Рис. 1. Прибор для измерения поляризационной емкости серебряного электрода

В электроизмерительной схеме оригинальным являлся только катодный вольтметр, позволявший производить измерение потенциала электрода с потреблением тока меньше $1 \cdot 10^{-10}$ А. Плотность поляризующего тока колебалась от 0,2 до 1 мА/см² на видимую поверхность электрода. Заметных изменений емкости (в зависимости от плотности тока) в данном интервале плотностей тока не наблюдалось, если не считать участков потенциала, близких к предельной поляризации, на которых измерения становились неточными. При этих условиях время изменения потенциала от анодного до наибольших значений катодного равнялось от 10 до 20 минут (сам интервал поляризации зависел от применяемого раствора).

Описанным методом были произведены измерения поляризационной емкости серебряного электрода в растворах KNO_3 , NaOH , KCl , $\text{KNO}_3 + \text{HCl}$.

Результаты поляризационных измерений

Результаты измерений поляризационной емкости гладкого и травленого серебряного электрода в 0,1 N KNO_3 приведены на рис. 2. По оси абсцисс отложено количество электричества в микрокулонах, пропущенное через 1 см² поверхности электрода по оси ординат — потенциал, соответствующий данному значению прошедшего электричества.

Потенциал везде выражен относительно нормального водородного электрода. Сплошной линией нанесены кривые заряжения, полученные катодной поляризацией, пунктиром — анодной.

На изменение потенциала гладкого серебряного электрода, от близкого к потенциалу окиси серебра, в применяемом растворе, до потенциала стационарного выделения водорода необходимо затратить количество электричества, равное 270 микрокулонам на 1 см² поверхности серебра. Причем при катодной поляризации первые 130 микрокулон на 1 см² изменяют потенциал пластинки только на величину около 250 мВ, тогда как последующие 140 микрокулон на 1 см² изменяют потенциал пластинки почти на 1000 мВ.

Резко выраженная задержка в кривой заряжения находится при потенциале $E_h = +0,330$ V, что соответствует концентрации серебряных ионов около $1 \cdot 10^{-8}$ N. Кривая заряжения, полученная в 0,1 N KNO_3 , для травленого серебра отличается только увеличением количества электричества, необходимого для изменения потенциала от предельного анодного до катодного; оно равно 645 микрокулон на 1 см^2 поверхности. Большое количество измерений было проведено в 0,1 N растворе NaOH. Измерения в этом растворе были исходными, и в нем выяснилось влияние различных факторов на величину емкости электрода: степени травления электрода, предварительной обработки раствора и электрода переменного тока и пр.

На рис. 3 приведены кривые заряжения гладкого и различной степени травления серебряных электродов в 0,1 N растворе NaOH. Обозначения те же, что и на рис. 2. Линией пунктир — точка нанесены значения емкости сильно травленого серебряного электрода, полученные нами методом переменного тока.

Кривая заряжения гладкого электрода состоит из двух частей, резко отличающихся углом наклона, характеризующим величину поляризационной емкости.

Кривая заряжения гладкого серебряного электрода, полученная анодной поляризацией, несколько отличается от кривой катодной поляризации. Характерно наличие у анодной кривой небольшой задержки в росте потенциала при $E_h = 0$.

Отличием кривых заряжения, полученных на травленном серебре, кроме общего увеличения количества электричества, необходимого для изменения потенциала, является более резко выраженная задержка у катодных кривых при потенциале $E_h = 0$, а также переход основной задержки анодной кривой к потенциалу $E_h = 0$.

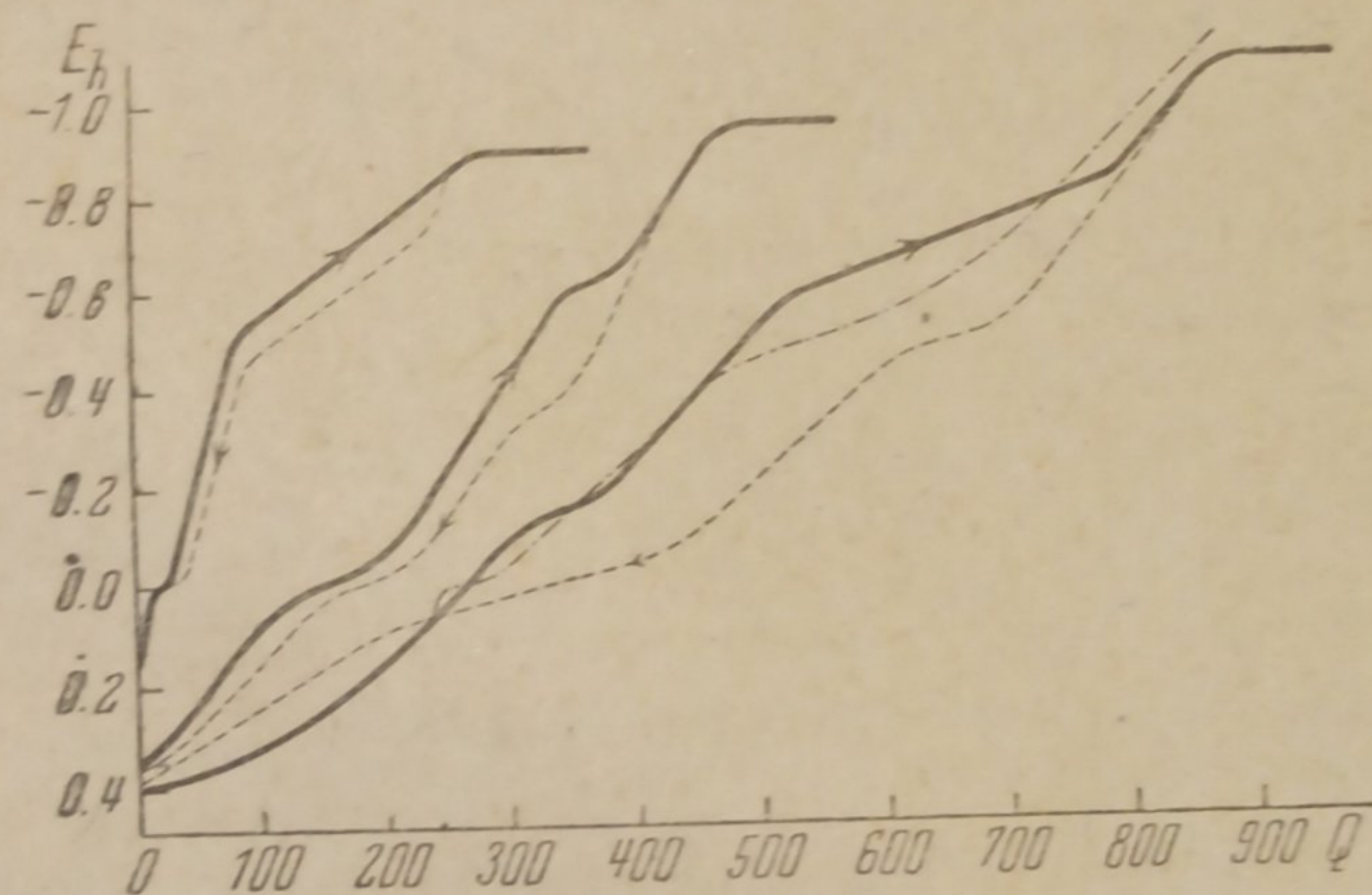


Рис. 3. Кривые заряжения серебряного электрода в 0,1 N растворе NaOH

Общее количество электричества, необходимое для изменения потенциала травленной серебряной пластинки от потенциала окиси серебра ($E_h = +0,416$) до потенциала стандартного выделения водорода (при применявшейся плотности тока $E_h = -1,000$ V), равно около 900 микрокулон на 1 см^2 , т. е. в три с лишним раза больше, чем для гладкого серебра.

В 0,1 N растворе NaOH были поставлены опыты в атмосфере водорода и в атмосфере азота. Мы не приводим их описания, так

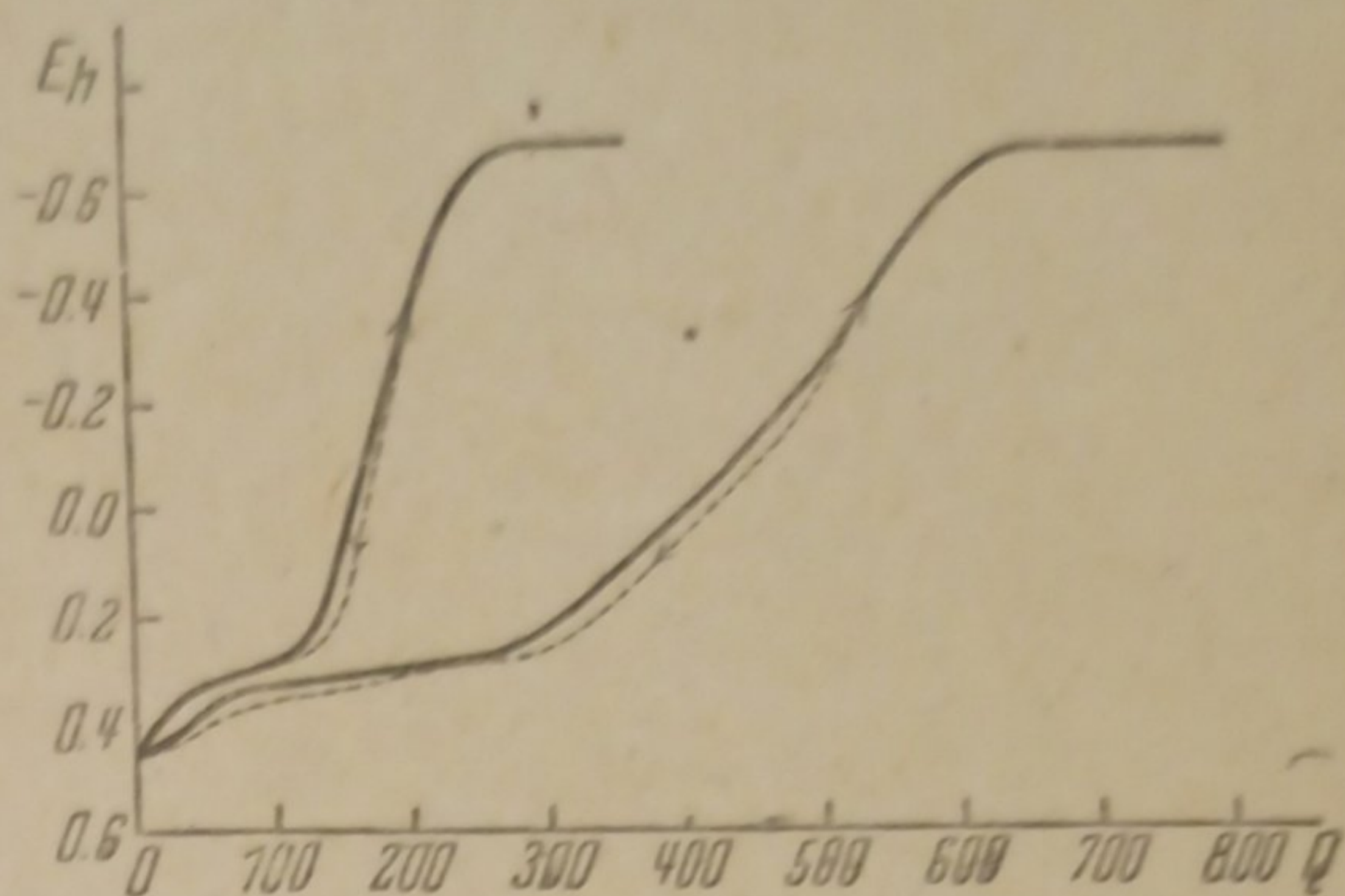


Рис. 2. Кривые заряжения серебряного электрода в 0,1 N растворе KNO_3

как полученные результаты в общем совпадают с результатами вакуумной серии.

Кривые зарядения, полученные в атмосфере азота и водорода, имеют все описанные характерные задержки и отличаются от вакуумных только меньшей точностью.

Интересно отметить одно существенное на наш взгляд явление, обнаруженное при снятии кривых зарядения. При сообщении с воз-

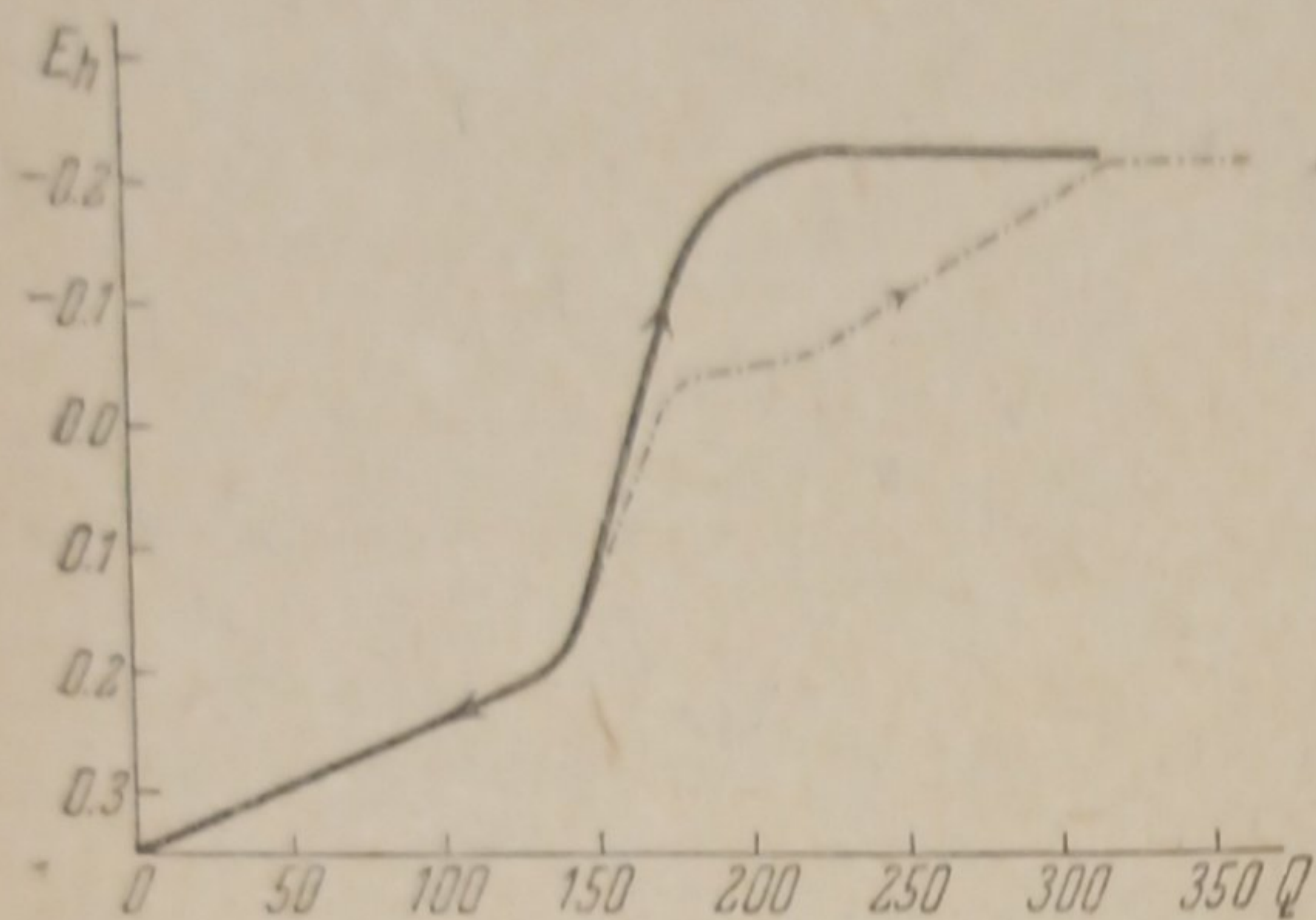


Рис. 4. Кривая зарядения серебряного электрода в растворе $0,01\text{ N HCl} + 0,1\text{ N KNO}_3$

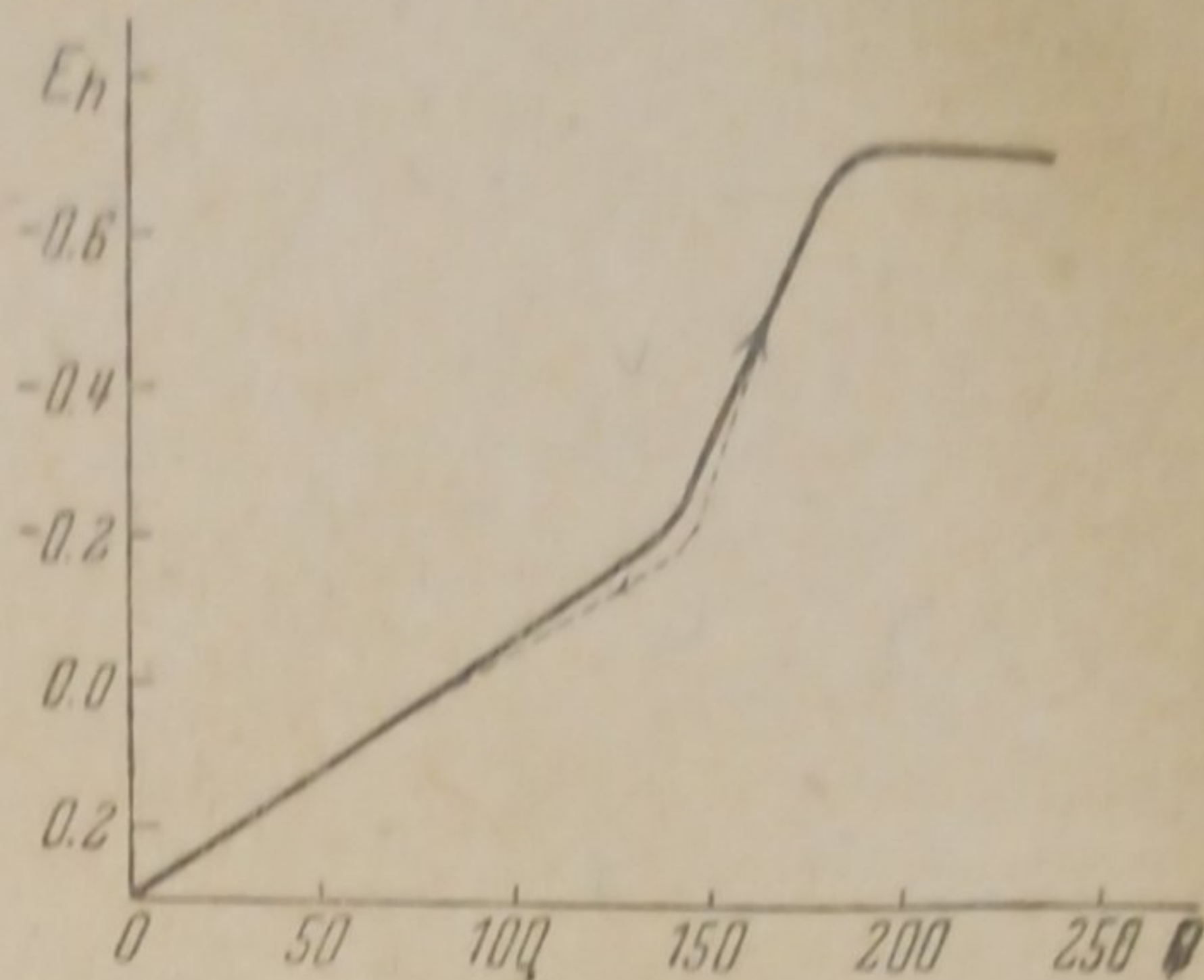


Рис. 5. Кривая зарядения серебряного электрода в $0,1\text{ N}$ растворе KCl

духом обработанных в вакууме электрода и раствора, слабо выраженная задержка на кривой зарядения около $E_h = 0$ при катодной поляризации сильно возрастает, и применявшимися плотностями тока порядка 1 mA на 1 cm^2 ее нельзя преодолеть, т. е. потенциал серебра благодаря деполяризующему действию кислорода воздуха, при небольших плотностях тока, остается постоянным.

Измерение поляризационной емкости в растворе $0,1\text{ N KNO}_3 + 0,01\text{ N HCl}$ производилось на гладком серебре, обезгаженном в вакууме (без водорода) при $T = 20^\circ\text{C}$. Помещенная в раствор пластинка приобрела потенциал хлористого серебра.

На рис. 4 пунктиром нанесена кривая зарядения, полученная первой катодной поляризацией.

Полученная кривая зарядения, как видно из рис. 4, состоит из двух частей, имеющих разный угол наклона. Общее количество электричества, необходимое для изменения потенциала серебряной пластинки от потенциала хлористого серебра, в применяемом растворе $E_h = +0,350\text{ V}$, до потенциала стационарного выделения водорода в этом растворе $E_h = -0,230\text{ V}$, равно 220 мкКулон на 1 cm^2 поверхности.

Кривая зарядения, полученная анодной поляризацией, совпадает с катодной кривой. В этой серии также отмечено характерное явление, наблюдавшееся во всех случаях, когда в процессе обработки не участвовал водород. Первая кривая зарядения, полученная катодной поляризацией, имела большую задержку (кроме описанной) около 130 мкКулон на 1 cm^2 , у потенциала, близкого к потенциалу выделения водорода.

При обычной обработке электрода (прогрев в водороде при 400° и обезгаживание при 500°) первая катодная кривая зарядения существенно не отличалась от хорошо воспроизводимых последующих.

В растворе $0,1\text{ N KCl}$ измерения поляризационной емкости проводились на гладком серебре, обработанном обычным способом. Начальный потенциал серебра, опущенного в раствор, имел в этом случае значение около $E_h = 0$.

Полученная кривая заряжения приведена на рис. 5. Существенным ее отличием от кривой заряжения в $\text{HCl} + \text{KNO}_3$ является большая растянутость анодной задержки.

Общее количество электричества, необходимое для изменения потенциала электрода от потенциала хлористого серебра в этом растворе до потенциала стационарного выделения водорода, равно около 210 микрокулон на 1 см^2 . Из них около 130 микрокулон идут на преодоление задержки.

Ориентировочные измерения поляризационной емкости серебряного электрода переменным током в растворах NaOH , KNO_3 и др. (по методике, описанной в работе Проскурнина и Борисовой¹⁶) не дали существенно отличных результатов.

Полученные результаты измерений поляризационной емкости серебряного электрода позволяют сделать некоторые заключения о состоянии электрода и процессах, идущих на нем при изменении потенциала.

1. Количество электричества, необходимые для перезаряжения гладкого серебряного электрода от потенциала устойчивого анодного процесса до потенциала устойчивого катодного процесса, близки в различных растворах. Так, в $0,1 \text{ N KNO}_3$ для изменения потенциала серебряного электрода от потенциала окиси серебра до стационарного выделения водорода (при применявшейся плотности тока) потребовалось 270 микрокулон на 1 см^2 , в $0,1 \text{ N NaOH}$ соответственно 275 микрокулон. В $0,1 \text{ N KCl}$ — 200 микрокулон на 1 см^2 , в $0,01 \text{ N HCl} + 0,1 \text{ N KNO}_3$ — 220 микрокулон на 1 см^2 . (В последних двух растворах анодной границей изменения потенциала электрода был потенциал образования хлористого серебра.)

В случае, когда электроды не подвергались специальной обработке водородом, количество электричества для доведения в первый раз гладкого серебряного электрода до потенциала стационарного выделения водорода увеличивалось на 100—200 микрокулон на 1 см^2 поверхности.

Травление в кислоте увеличивало в 3—4 раза по сравнению с гладким электродом общее количество электричества, необходимое для изменения потенциала электрода.

Средняя поляризационная емкость для интервала применявшихся поляризаций у травленого серебряного электрода в растворе $0,1 \text{ N KNO}_3$ равна 640 мкФ на 1 см^2 .

Значения минимальной емкости (область образования двойного слоя) серебряного электрода, вычисленные из приведенных кривых заряжения, были для гладкого серебра 100—120 мкФ на 1 см^2 , для сильно травленого серебра 350—400 мкФ . Эти значения находятся в хорошем согласии со значениями, полученными Боуденом и Райдиллом¹ для различно обработанных поверхностей серебра, — от 100 до 310 мкФ на 1 см^2 .

2. Все кривые заряжения серебряного электрода в различных электролитах состоят из двух характерных частей. В одной из этих частей при постоянной плотности тока, потенциал растет быстро (поляризационная емкость электрода мала), во второй — потенциал возрастает медленно (поляризационная емкость электрода велика). Естественнее всего принять, что область кривых заряжения с малой емкостью определяется в основном процессом образования ионного двойного слоя, тогда как в области потенциалов с большой емкостью электродов идут процессы образования и разрушения поверхностных соединений на электроде. Часто эти процессы перекрывают один другой, что сильно усложняет форму кривых заряжения. Последним обстоятельством можно объяснить тот факт, что и в области своего минимального значения емкость серебряного электрода

значительно больше величины, которая может быть приписана образованию только ионного двойного слоя.

Из анализа всех полученных поляризационных измерений и учета имеющихся указаний в литературе об адсорбционных свойствах серебряной поверхности следует, что основным процессом, идущим при перезарядке серебряного электрода в описанных растворах, кроме создания ионного двойного слоя, является процесс образования или снятия окисной пленки на серебре или пленки поверхностного хлорида серебра в растворах, содержащих хлор-ионы.

3. Благодаря наличию окисной пленки на серебряной поверхности, серебряный электрод может вести себя как кислородный электрод при потенциалах, соответствующих посадке и снятию кислородной пленки.

4. Ориентировочные измерения поляризационной емкости переменным током (кривая зарядки серебряного электрода переменным током приведена на рис. 3) позволяют сделать заключение о достаточно быстром протекании процессов, определяющих поляризационную емкость серебряного электрода.

Адсорбционный метод измерения емкости серебряного электрода

Установление электрохимического равновесия между двумя фазами, имеющими общую частицу, несущую заряд (металл $\rightleftharpoons$ раствор соли, содержащей его ионы), как известно, определяется скачком потенциала на границе фаз, возникающем при переходе из одной фазы в другую (в процессе установления равновесия), уже небольшого количества ионов. При обычных концентрациях, с которыми приходится иметь дело в электрохимии, и при не очень большом отношении величины поверхности электрода к объему раствора, находящегося в равновесии с электродом, количество ионов, переходящее в двойной слой одной из фаз, невелико, им обычно пренебрегают и считают, что концентрация потенциал-определяющих ионов в растворе не изменяется процессом образования ионного двойного слоя на поверхности раздела металл/раствор.

Соотношение величин изменяется, если общее количество потенциал-определяющих ионов в растворе мало, что будет при очень низких концентрациях соли металла или очень малом количестве раствора относительно поверхности электрода.

Элементарный расчет показывает, что если потенциал электрода не находится в непосредственной близости от нуля заряда, то при серебряном электроде в 100 см^2 , находящемся в равновесии с 1 см^3 раствора ионов серебра, количество ионов, идущее на образование двойного слоя, становится соизмеримым с общим количеством ионов, находящимся в $1 \cdot 10^{-4} N$ растворе, и может быть определено достаточно чувствительными аналитическими методами.

На определении вышеразобранного эффекта и был основан примененный нами метод измерения адсорбционной емкости серебряного электрода. Подробное описание методики измерений приведено в статье Проскурнина и Фрумкина¹⁵. Внесенные нами изменения описаны в изложении результатов.

Серебро и раствор предварительно обрабатывались в вакууме по способу, описанному выше.

Назначение частей прибора ясно из приводимого рис. 1 и дальнейшего описания результатов. Эффект изменения концентрации измерялся по разности потенциалов серебряных электродиков (очень маленькой поверхности), один из которых находился в исходном

растворе, а второй в растворе, приведенном в равновесие с адсорбентом — серебряной пластинкой.

В связи с обоснованием метода мы остановимся на одном явлении, могущем в описанных условиях измерения адсорбционного эффекта привести к неправильным заключениям.

Как известно, адсорбированные слои дипольных молекул, атомов, и особенно ионов на металлах, сильно изменяют потенциал поверхности металла относительно вакуума, что можно наблюдать по изменению работы выхода электронов.

Такие слои изменяют также потенциал жидкость/газ. Но в растворах с заданной концентрацией потенциал-определяющих ионов равновесный потенциал электрода будет определяться только активностью последних, и посадка дипольной пленки на поверхности электрода изменит только ход потенциала на поверхности. Распределение ионов между металлом, раствором и двойным слоем изменится таким образом, что суммарное значение разности потенциалов металл/раствор останется таким же, как было до посадки дипольной пленки.

Иначе обстоит дело с влиянием дипольной пленки на потенциал электрода, когда, вследствие расходования ионов на образование двойного слоя, заметно изменяется концентрация потенциал-определяющих ионов. В этом случае потенциал металлической пластинки однозначно не определен заданной концентрацией ионов, так как последняя сама может измениться в различной степени в зависимости от состояния электрода (величины находящегося на нем заряда, роль которого может играть и дипольная пленка, удаления от нулевой точки заряда, емкости электрода и т. д.). Таким образом, состояние поверхности электрода будет определять, в известной мере, конечное значение потенциала электрода в растворах, концентрация потенциал-определяющих ионов которых значительно изменится при образовании двойного слоя.

Необходимо обратить внимание на важное следствие описанного явления. Скорость установления фазового равновесия, а следовательно, и равновесного потенциала электрода, при заметно меняющейся концентрации потенциал-определяющих ионов, не будет практически бесконечно велика, как в случае избыточного количества ионов, а будет определяться в первую очередь скоростью диффузии ионов из объема раствора и скоростью процесса образования и разрушения дипольной пленки. Сильное уменьшение концентрации потенциал-определяющих ионов может коренным образом изменить механизм установления электродного потенциала и роль «определяющих потенциал» может перейти к ионам, разноименным с металлом электрода, в первую очередь к ионам H^+ и OH^- (в водных растворах).

Учет приведенных замечаний чрезвычайно важен при проведении и анализе адсорбционных измерений на серебряном электроде.

Описанным методом были проведены измерения адсорбции ионов серебра из растворов азотнокислого серебра в чистой воде и в присутствии постороннего электролита $0,1\ N\ KNO_3$. Адсорбентом служила серебряная пластинка, травленая в 35% азотной кислоте.

Опыт, поставленный с исходной концентрацией, равной $1 \cdot 10^{-4}\ N\ AgNO_3$ в присутствии $0,1\ N\ KNO_3$, дал разность потенциалов между электродиками в исходном растворе и в растворе, сообщавшемся с адсорбентом 40 mV, что при применявшемся количестве раствора соответствует эффекту адсорбции Ag^+ ионов, эквивалентному 301 микрокулону на $1\ cm^2$ поверхности серебра, при конечной концентрации Ag^+ ионов, равной $2,04 \cdot 10^{-5}\ N$.

Эффект адсорбции в опытах с исходной концентрацией раствора $1 \cdot 10^{-4}\ N\ AgNO_3$ без постороннего электролита не отличается су-

Таблица 1

Исходная концентрация Ag^+ ионов	Измеряемая разность потенциалов mV	Конечная концентрация Ag^+ ионов	Объем раствора в см^3	Поверхность электрода в см^2	Адсорбированное количество ионов в микрокубах на 1 см^2	Электролит
$1 \cdot 10^{-4} N$	42,2	$1,87 \cdot 10^{-5} N$	3,1	67	364	Без постороннего
$1 \cdot 10^{-4} N$	40,0	$2,04 \cdot 10^{-5} N$	2,4	61,4	301	0,1 N KNO_3
$1 \cdot 10^{-4} N$	40,0	$2,04 \cdot 10^{-5} N$	3,3	74,6	340	0,1 N »
$1 \cdot 10^{-5} N$	280(140)	$1,48 \cdot 10^{-10} N$	5,0	60	80,5	0,1 N »
$1 \cdot 10^{-5} N$	317(185)	$3,42 \cdot 10^{-11} N$	4,0	60	64,4	0,1 N »
$1 \cdot 10^{-5} N$	190(182)	$5,3 \cdot 10^{-9} N$	4,0	70	55,1	0,1 N $\text{KNO}_3 +$ + 0,01 N HNO_3
$1 \cdot 10^{-5} N$	406(216)	$1 \cdot 10^{-12} N$	2,5	70	34,5	0,1 N $\text{KNO}_3 +$ + $1 \cdot 10^{-4} N \text{NaOH}$
$1 \cdot 10^{-5} N$	330(230)	$2,04 \cdot 10^{-11} N$	5,0	60	80,5	0,1 N $\text{KNO}_3 +$ + $1 \cdot 10^{-4} N \text{NaOH}$

шественно от адсорбционных эффектов описанных опытов. Небольшие колебания, полученные в значениях адсорбционного эффекта, можно объяснить недостаточно однообразным травлением серебра.

Результаты опытов адсорбции при исходной концентрации $1 \cdot 10^{-4} N \text{AgNO}_3$ хорошо воспроизводимы, абсолютные значения эффектов достаточно близки к результатам измерений других авторов (Эйлер и Рудберг¹⁴, Проскурнин и Фрумкин¹⁵).

Сам процесс измерения, благодаря достаточно быстрому установлению адсорбционного равновесия и устойчивости потенциала, при этих, сравнительно высоких концентрациях, дает возможность получить надежные значения адсорбционного эффекта. Значительно сложнее оказались определения адсорбционного эффекта с применением исходной концентрации AgNO_3 , равной $1 \cdot 10^{-5} N$.

Эффекты адсорбции (положительной) при исходной концентрации, равной $1 \cdot 10^{-5} N \text{AgNO}_3$, полученные первоначальным методом, давали в большинстве опытов разности потенциалов между электродами в исходном растворе и в растворе, сообщавшемся с адсорбентом 110—130 mV, но в некоторых опытах эти значения снижались до 10—15 mV. Еще менее удовлетворительны были результаты с исходной концентрацией AgNO_3 , равной $1 \cdot 10^{-6} N$. При этой концентрации эффекты изменения потенциала, вследствие адсорбции Ag^+ ионов из раствора, колебались от 40 до 20 mV, и в одном опыте было наблюденно изменение знака заряда электрода-адсорбента (отрицательная адсорбция ионов серебра).

В результате ряда опытов, поставленных для объяснения наблюдавшихся аномалий при определении эффекта адсорбции, при концентрации AgNO_3 меньше $1 \cdot 10^{-5} N$, было установлено, что маленький серебряный электродик, применявшийся для измерения концентрации серебряных ионов, дает удовлетворительные результаты только до концентрации Ag^+ ионов $1 \cdot 10^{-6} N$. При меньших концентрациях Ag^+ ионов, а также в растворе KNO_3 или чистой воде, не содержащих серебряных ионов, серебряная проволока, не подвергавшаяся специальной обработке, принимает потенциал, соответствующий концентрации Ag^+ ионов 10^{-6} — $10^{-7} N$. (Этот вывод не относится к слу-

чаю очень низкой, но устойчивой концентрации серебряных ионов, создаваемой, например, комплексообразованием.)

Мы специально остановились на этом факте, так как ряд авторов для определения низких концентраций ионов серебра употребляли электроды, не подвергнутые специальной обработке. Кроме того, этот факт, как будет показано ниже, не является случайным, а зависит от наличия кислородной пленки на серебре, начинающей сниматься при этом потенциале.

Для устранения описанного дефекта было внесено изменение в методику измерений. При измерении потенциала между электродом в исходном растворе и электродом в растворе, сообщавшегося с адсорбентом, адсорбент приводился в контакт с последним электродом.

Результаты измерений адсорбции для исходной концентрации AgNO_3 $1 \cdot 10^{-5} N$ приведены в табл. 1. (В скобках приведены значения потенциала при отсутствии контакта электродика в конечном растворе, с адсорбентом.) Потенциал серебряной пластинки, погруженной в исходный раствор, в первый момент измерения оказывался сильно отрицательным (до 450 mV против серебряного электродика в растворе $1 \cdot 10^{-5} N \text{ AgNO}_3$) и затем постепенно устанавливался на значении в 300—320 mV против электрода в исходном растворе. Малый электрод, не будучи в соприкосновении с адсорбентом, всегда показывал более положительный потенциал от 140 до 200 mV против электрода в исходном растворе. (Когда малый электрод совсем не приводился в соприкосновение с адсорбентом, то его потенциал, как и в опытах по старой методике, был неустойчив и обычно имел значения 110—120 mV против электрода в исходном растворе.)

Эффект адсорбции, вычисленный из значений потенциала электрода-адсорбента при исходной концентрации $1 \cdot 10^{-5} N \text{ AgNO}_3$, равен 64,4 микрокулон на 1 см^2 поверхности серебра, в другом опыте 80,5 микрокулон, при конечных концентрациях $3,42 \cdot 10^{-11}$ и, соответственно $1,48 \cdot 10^{-10} N \text{ Ag}^+$ ионов.

В опытах с подкисленными и подщелоченными растворами все наблюдаемые эффекты сохраняются, но в щелочных растворах электрод-адсорбент принимает более отрицательный потенциал как начальный, так и установившийся.

В контрольном опыте, устраняющем возможное влияние водорода, адсорбционный эффект измерялся на электроде-адсорбенте, тщательно прогретом и обезгаженном в вакууме без применения водорода. Существенной разницы в полученных результатах не наблюдалось. Отмечаем интересное явление: впуск воздуха в реакционный прибор очень быстро доводил потенциал электрода-адсорбента до значений, соответствующих концентрации ионов серебра $1 \cdot 10^{-5} N$ и иногда даже более положительных.

На рис. 6 результаты измерений адсорбционных эффектов, выраженные в микрокулонах на 1 см^2 поверхности серебряного электрода, отложены против конечных концентраций, которым этот эффект соответствует (кружки с черточками, направленными вверх и вниз, обозначают соответственно эффекты подкисленного и подщелоченного раствора).

Прямая линия, проходящая через нанесенные точки, в первом приближении, дает зависимость заряда электрода от логарифма концентрации серебряных ионов в растворе. Емкость серебряного электрода, характеризуемая наклоном этой прямой, оказывается равной $620 \mu\text{F}$ на 1 см^2 поверхности, в хорошем соответствии со значением усредненной емкости, полученной поляризационным методом ($640 \mu\text{F}$ на 1 см^2).

Точка пересечения оси абсцисс прямой линией, дающей зависимость заряда от логарифма концентрации, характеризует также, в первом приближении, положения нуля заряда серебряного электрода. Как видно из рисунка, она находится при $C_{Ag^+} = 1 \cdot 10^{-12} N$. (Как будет показано ниже, значения дифференциальной емкости серебряного электрода в этой области, полученные поляризационными измерениями, заставляют принять положение нуля заряда при $C_{Ag^+} = 1 \cdot 10^{-13} N$.)

Серебряная пластинка, погруженная в раствор, содержащий ее ионы в концентрации $1 \cdot 10^{-5} N$, в первый момент и принимает потенциал, близкий к нулю заряда серебряного электрода (в наших измерениях до 450 mV отрицательнее потенциала электрода в исходном растворе). Затем, в процессе наступления равновесия, серебряные ионы высаживаются на пластинку, заряжая ее положительно, но в результате уменьшившейся концентрации ионов серебра, пошедших на образование двойного слоя, потенциал электрода адсорбента не доходит до потенциала электрода в исходном растворе и останавливается на значении, определяющемся количеством ионов Ag^+ в растворе и поляризационной емкостью электрода-адсорбента.

Разница в показаниях при низких концентрациях маленького электрода и электрода-адсорбента имеет своей причиной окисную пленку на серебре, не подвергавшемся специальной обработке, которая сдвигает потенциал в положительном направлении и препятствует электроду принять потенциал, соответствующий концентрации Ag^+ ионов меньше $1 \cdot 10^{-7} N$.

Окисление поверхности серебра кислородом воздуха может привести потенциал серебряного электрода, погруженного в раствор, не содержащий ионов серебра, к значениям потенциала, соответствующим $1 \cdot 10^{-5} N$ и выше концентрации ионов серебра.

Обсуждение результатов

На основе данных, полученных из поляризационных и адсорбционных измерений, можно сделать заключение о состоянии поверхности серебряного электрода и процессах, идущих на нем при установлении различных значений потенциала.

На рис. 6 приведена кривая заряжения серебряного электрода в 0,1 N растворе KNO_3 , полученная из поляризационных измерений (пунктирная линия). Кривая нанесена, исходя из значения концентрации Ag^+ ионов, соответствующей нулю заряда серебряного электрода, равной $1 \cdot 10^{-12} N$, получаемого в первом приближении из зависимости адсорбционного эффекта от потенциала (жирная прямая).

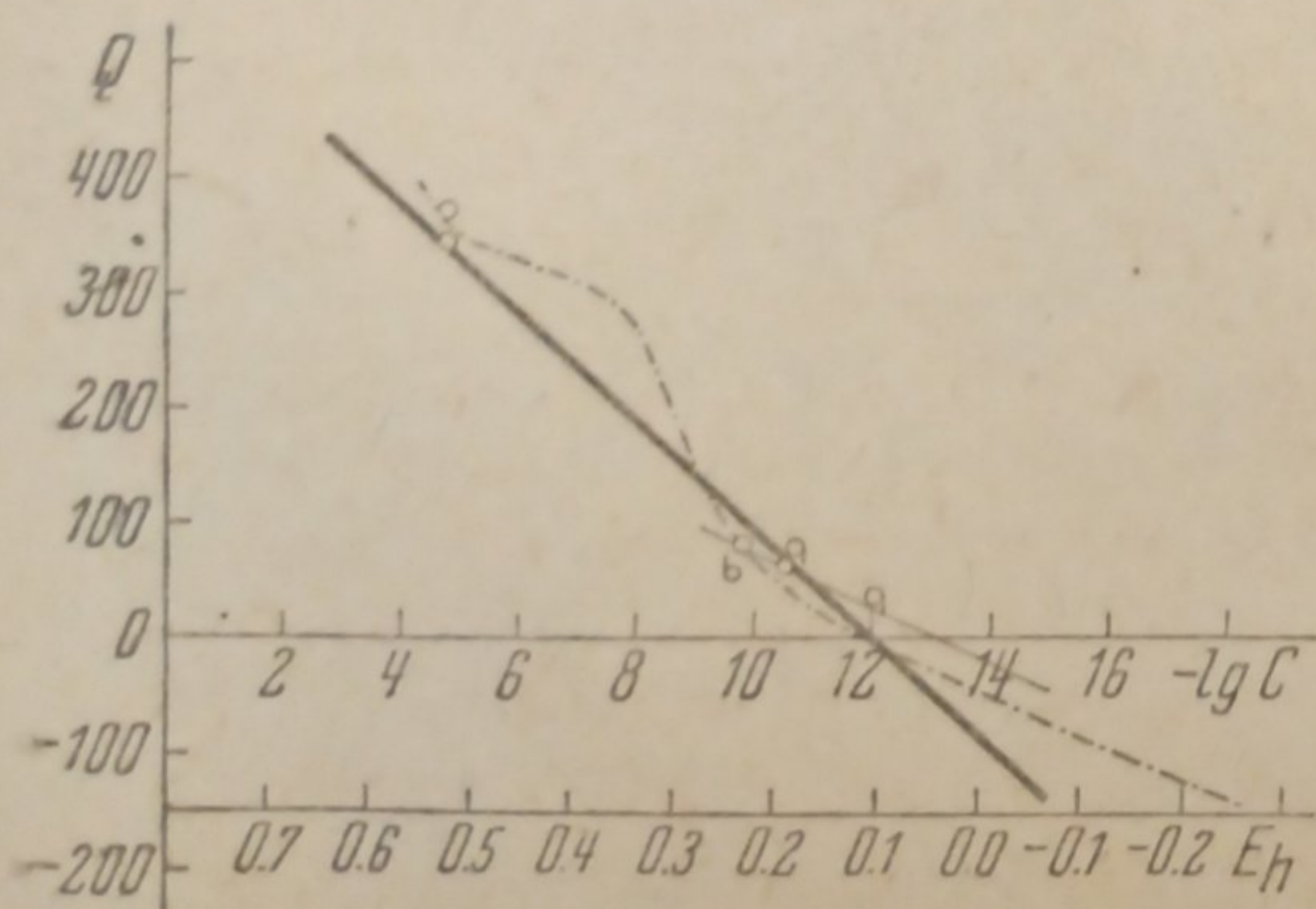


Рис. 6. Зависимость заряда серебряного электрода от потенциала в 0,1 N растворе KNO_3

Зависимость заряда электрода от потенциала, полученная двумя самостоятельными методами, дает вполне удовлетворительное совпадение.

Как видно из поляризационной кривой заряжения на рис. 6, значения емкости электрода вблизи нуля заряда, полученного в первом приближении, заставляют принять уточненное положение нуля заряда серебряного электрода в нейтральном растворе KNO_3 при $C_{Ag^+} = 1 \cdot 10^{-13} N$ ($E_h = +0,05 V$).

Из кривой заряжения сере-

бряного электрода в $0,1 \text{ N KNO}_3$ следует далее, что в этом растворе при потенциалах от $E_h = 0,365 \text{ V}$, соответствующего $C_{Ag} = 3 \cdot 10^{-8} \text{ N}$, до потенциала $E_h = 0,200 \text{ V}$, соответствующего $C_{Ag} = 5 \cdot 10^{-11} \text{ N}$ происходит процесс посадки и снятия кислородной пленки на поверхности серебра.

При концентрациях серебряных ионов, в нейтральном растворе, выше $5 \cdot 10^{-11} \text{ N}$, серебряная поверхность покрывается окисным слоем. Процесс посадки этого слоя заканчивается при потенциалах, соответствующих $C_{Ag} = 3 \cdot 10^{-8} \text{ N}$.

Очевидно, что нуль заряда чистого серебряного электрода не может лежать в нейтральном растворе KNO_3 при концентрациях Ag^+ ионов больше $5 \cdot 10^{-11} \text{ N}$. На основе результатов наших измерений трудно однозначно установить, имеется ли кроме нуля заряда чистой серебряной поверхности, нуль заряда окисленной поверхности.

Если сдвиг потенциала в положительную сторону, начиная от нуля заряда серебра ($C_{Ag} = 1 \cdot 10^{-13} \text{ N}$) на $0,3 \text{ V}$ происходит за счет дипольного момента образующейся окисной пленки, тогда при потенциале, соответствующем концентрации серебряных ионов около $3 \cdot 10^{-8} \text{ N}$ (или несколько положительнее) может быть нуль заряда окисленной серебряной поверхности. Расчет дипольного момента окиси серебра, произведенный по результатам наших измерений, на основе предположения о существовании нуля заряда окисленной поверхности, приводит к значениям дипольного момента $0,2 \cdot 10^{-18}$ абс. ед. При расчете мы принимали, что наряду с образованием окисной пленки не идут другие процессы. Возможно, конечно, что в интервале между нулем заряда чистой и окисленной поверхности идут и процессы образования ионного двойного слоя.

Предположить существование нуля заряда окисленной поверхности серебра вынуждают результаты измерений электрокинетических эффектов на серебре, устанавливающих изменение знака ζ -потенциала при $E_h = 0,4 - 0,5 \text{ V}$.

Почти все эти работы (Биллитер¹¹, Беневец¹², Гарисон¹³) были проведены в условиях, в которых поверхность серебра была покрыта окисной пленкой.

Кроме разобранного выше возможного сдвига нулевой точки, образование окисной пленки изменяет также значение эффекта адсорбции серебряных ионов серебряной поверхностью.

Если опустить серебро с окисной пленкой в раствор с концентрацией ионов серебра $1 \cdot 10^{-4} \text{ N}$, то высадившееся на электрод, в процессе наступления адсорбционного равновесия, количество серебряных ионов будет меньше, чем высадилось бы на чистой серебряной поверхности, так как окисная пленка играет роль положительного заряда. При исходной концентрации около $3 \cdot 10^{-8} \text{ N Ag}^+$ ионов адсорбционный эффект на такой поверхности будет равен нулю, а при меньших концентрациях он будет отрицательным.

На совершенно чистой серебряной поверхности, погруженной в раствор, не содержащий кислорода и концентрацию Ag^+ ионов порядка 10^{-4} N вместе с адсорбцией Ag^+ ионов, будет идти образование окисной пленки за счет адсорбции гидроксильных ионов и эквивалентного дополнительного количества Ag^+ ионов.

При очень малых исходных концентрациях Ag^+ ионов потенциал серебряного электрода может и не дойти до образования окисной пленки.

Нам кажется, что приведенных соображений достаточно для объяснения расхождений в значениях нуля заряда и адсорбционного эффекта, полученных в нашей работе и в цитированных выше ра-

ботах по измерению электрокинетического и адсорбционного (из растворов) эффекта на серебре.

На рис. 7 изображена простейшая схема состояния серебряного электрода, получающаяся на основе результатов наших измерений. Нанесенные значения потенциала включают только ту часть общего скачка потенциала металл/раствор, которая реализуется в процессе потребления электричества и изменения концентрации серебряных ионов, и может быть, таким образом, измерена нашими методами.

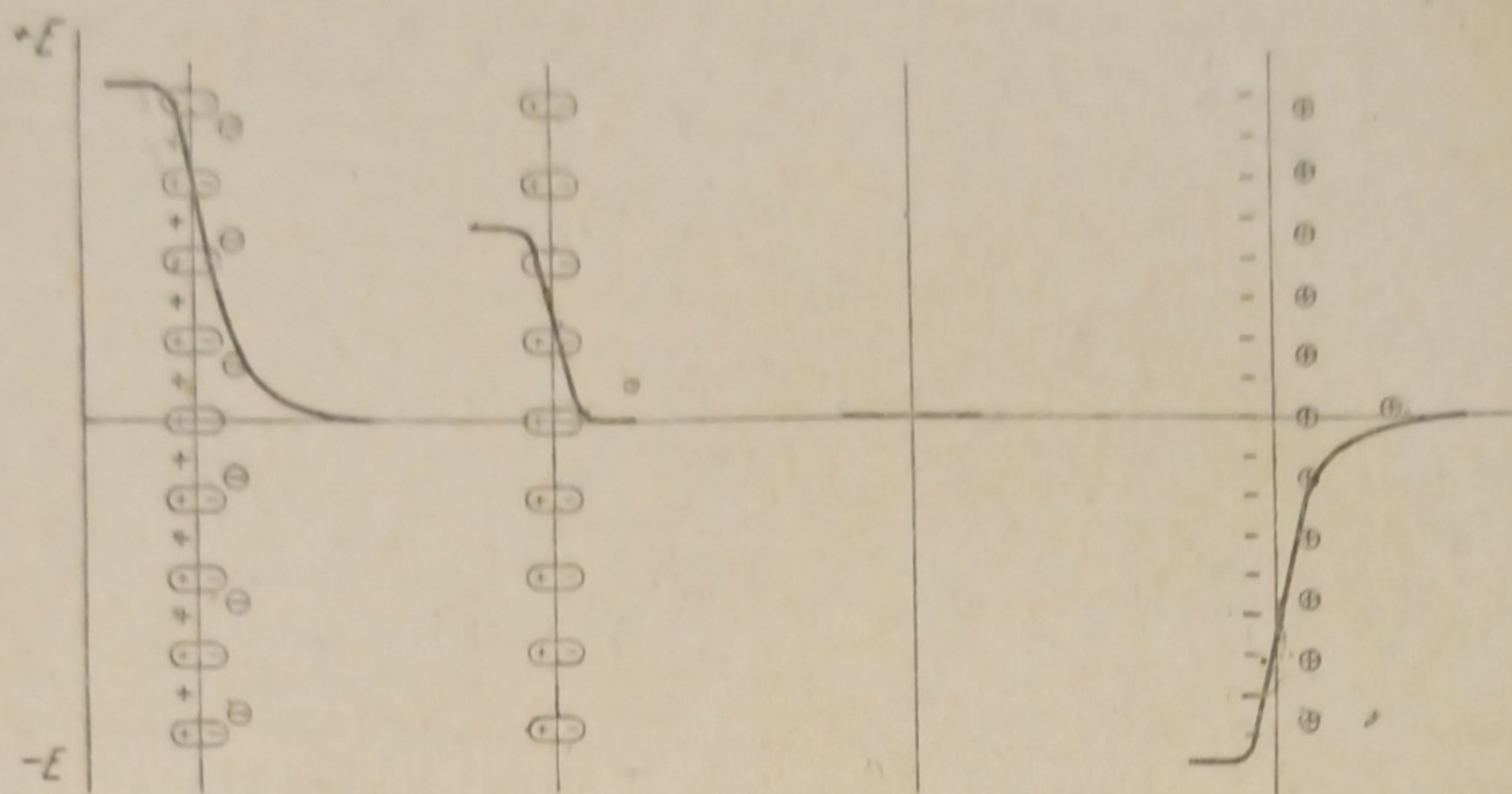


Рис. 7. Состояние поверхности серебряного электрода в 0,1 N растворе KNO_3

При концентрации серебряных ионов больше $3 \cdot 10^{-8} \text{ N}$ скачок потенциала металл/раствор включает как потенциал, созданный ионным двойным слоем, так и скачок потенциала, образованный дипольной окисной пленкой. При концентрациях серебряных ионов меньше $1 \cdot 10^{-13} \text{ N}$ измеряемое нами изменение потенциала серебряного электрода в 0,1 N KNO_3 реализуется в основном ионным двойным слоем, во внешней обкладке которого находятся положительные ионы калия. О возможном состоянии электрода в интервале от нуля заряда чистой серебряной поверхности $C_{\text{Ag}} = 1 \cdot 10^{-13} \text{ N}$ до нуля заряда окисной $C_{\text{Ag}} = 3 \cdot 10^{-8} \text{ N}$ мы уже говорили.

Энергия адсорбции кислорода на серебре в нейтральном растворе из наших измерений равна 0,5 V. Но данные по первой катодной поляризации (см. выше), а в особенности анализ кривых заряжения серебряного электрода в растворе NaOH заставляют предположить, что пленка окиси на серебре может быть более крепко связанной с серебром и восстановление этой пленки требует значительно более катодных потенциалов.

Энергия связи этой пленки II рода будет в щелочи около 1 V. Это тем более интересно, что Чапман и Голл в своей работе⁶ также наблюдали два вида адсорбции кислорода на серебре, причем окисная пленка, крепко связанная с серебром, обладала более слабой каталитической активностью.

Кривые заряжения серебряного электрода в растворах, содержащих Cl^- ионы, имеют резко выраженный участок адсорбции и дезадсорбции хлора. Особенный интерес представляет линейная зависимость количества адсорбционного хлора от потенциала (т. е. от логарифма давления хлора). Аналогичное поведение водорода на платине было отмечено в работах Фрумкина и Шлыгина⁴ и может

быть объяснено неоднородностью поверхности адсорбента или отталкивательными силами между адсорбированными атомами.

Абсолютное значение количества адсорбированного хлора на 1 см^2 поверхности гладкого серебряного электрода равно $0,9 \cdot 10^{15}$ атомов хлора (в 1 см^2 идеально гладкой поверхности серебра содержится около $1,5 \cdot 10^{16}$ атомов).

Рассмотрим последнее заключение, которое можно сделать из наших экспериментальных результатов. Значение потенциала нуля заряда серебряного электрода, установленное нами, находится при потенциале $E_h = 0,046 \text{ V}$. Электродвижущая сила элемента, составленного из серебряного и ртутного электродов при потенциалах их нулей заряда, будет $\Delta E = 0,046 - (-0,22) = 0,266 \text{ V}$. Разность работ выхода электронов с серебряной и ртутной поверхности равна $4,78 - 4,53 = 0,25 \text{ V}$. Следовательно, э. д. с. элемента, составленного из серебряного и ртутного электродов, находящихся при потенциале нуля заряда, определяется почти количественно разностью работ выхода этих металлов.

Некоторое изменение может внести различие в специфическом воздействии ориентированных диполей воды на поверхность металлов. С этой точки зрения интересно сопоставить данные Ланге¹⁸ о контактом потенциале между свободной поверхностью серебра или ртути и растворами, содержащими их ионы, с данными о положении нуля заряда этих металлов.

Между свободной поверхностью ртути при потенциале нуля заряда и раствором контактный потенциал составляет $-0,33 \text{ V}$, откуда можно заключить, что молекулы воды ориентированы отрицательным концом к ртути сильнее, чем к газу¹⁹.

Свободная поверхность серебряного электрода, находящегося при потенциале нуля заряда, отрицательнее свободной поверхности раствора на $0,314 \text{ V}$ ¹⁸, следовательно, и в этом случае молекулы воды ориентируются кислородным концом сильнее к металлу, чем к газу.

Выводы

1. Постоянным током малой плотностью до $0,1 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ можно измерять поляризационную емкость электродов в условиях, достаточно близких к равновесным. Для этой цели необходимо специально обрабатывать электрод и раствор с применением вакуума.

2. Измеренное количество электричества, необходимое для изменения потенциала серебряного электрода от стационарного разряда анионов до потенциала стационарного выделения водорода в растворах $0,1 \text{ N KNO}_3$, $0,1 \text{ N NaOH}$, $0,1 \text{ N KNO}_3 + 0,01 \text{ N HCl}$ и $0,1 \text{ N KCl}$ оказалось равным от 200 до 1000 микрокулон на 1 см^2 в зависимости от обработки электрода и применяемого раствора.

Поляризационная емкость серебряного электрода в области образования двойного слоя была равна: гладкого $100 - 120 \text{ }\mu\text{F}$ на 1 см^2 , травленного $350 - 400 \text{ }\mu\text{F}$ на 1 см^2 .

3. Поверхность металлического серебра покрыта окисной пленкой, которая снимается в растворе KNO_3 при $E_h = 0,330 \text{ V}$, в щелочи частичное снятие происходит при $E_h = 0$, а остальное при значительно более катодных потенциалах. При потенциалах снятия и посадки окисной пленки серебро может работать как кислородный электрод.

4. В растворах, содержащих Cl^- ионы, серебро покрывается атомарным слоем хлора. На 1 см^2 гладкого серебряного электрода садится около $(0,9 \cdot 10^{15})$ атомов хлора, давая прямолинейную зависимость количества адсорбированного хлора от потенциала электрода.

5. Зависимость заряда серебряного электрода от потенциала, полученная измерением адсорбции серебряных ионов серебряной пластинкой, хорошо совпадает с данными поляризационных измерений. Нуль заряда серебряного электрода, установленный на основе адсорбционных измерений и значений поляризационной емкости, находится около $E_h = 0,05$ V, что соответствует концентрации серебряных ионов $1 \cdot 10^{-13}$ N.

6. Электродвижущая сила гальванического элемента, составленного из серебряного электрода, при установленном нами потенциале нуля заряда и ртутного электрода при потенциале нуля заряда, составит 0,266 V, в хорошем соответствии со значением разности работ выхода серебра и ртути — 0,25 V.

В заключение считаю своим приятным долгом выразить благодарность академику А. Н. Фрумкину, по предложению и под непосредственным руководством которого было проведено настоящее исследование.

Приношу благодарность также М. А. Проскурнину за ценные советы и помощь, в особенности в разработке экспериментальной методики.

Москва
Физико-химический институт
им. Карпова

Поступило в редакцию
10 августа 1939 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Bowden a. Ridael, Proc. Roy. Soc., A **120**, 59, 1928.
2. Frumkin, Erg. d. Exakt. N. W., **7**, 235, 1928.
3. Stern, Z. Elektrochem., **30**, 1924.
4. Šlygin u. Frumkin, Acta Physicochimica URSS, **3**, 791, 1935; **4**, 911, 1936; **5**, 820, 1936.
5. Proskurnin a. Frumkin, Trans. Farad. Soc., **31**, 110, 1935.
6. Chapman a. Hall, Proc. Roy. Soc., A **124**, 1929.
7. Chapman, Ramsbottom и др., Proc. Roy. Soc., A **107**, 92, 1925.
8. Benton a. Elgin, J. Am. Chem. Soc., **48**, 3027, 1926.
9. A. Sieverts, Z. physik. Chem., **60**, 179, 1907.
10. Suhrman, Z. Elektrochem., **35**, 681, 1929.
11. Billitzer, Monatsh. Chem., **53/54**, 813, 1929.
12. Benewitz, Z. physik. Chem., **124**, 115, 1926.
13. Garison, J. Am. Chem. Soc., **45**, 37, 1923.
14. Euler u. Rudberg, Z. Elektrochem., **28**, 446, 1922.
15. Proskurnin u. Frumkin, Z. physik. Chem., **155**, 1931.
16. Borissowa u. Proskurnin, Acta Physicochimica URSS, **4**, 819, 1936.
17. B. Ershler, Acta Physicochimica URSS, **7**, 327, 1937.
18. Klein u. Lange, Z. Elektrochem., **43**, 570, 1937.
19. Frumkin, J. Chem. Phys., **7**, 552, 1939.