

ПОНЯТИЕ О ЗАРЯДЕ ЭЛЕКТРОДА И УРАВНЕНИЕ ЛИППМАНА

А.Н.Фрумкин, О.А.Петрий, Б.Б.Дамаскин

Институт электрохимии АН СССР

Московский государственный университет

Понятие о заряде электрода является одним из фундаментальных понятий электрохимии, однако, смысл, который вкладывается в него в различных случаях, различен. Это является, в частности, одной из причин расхождений между значениями потенциала нулевого заряда, приводимыми различными авторами, которые сохраняются несмотря на относительно большое число экспериментальных исследований, посвященных определению пнз в последнее время /1 - 4/. В связи с этим нам казалось целесообразным произвести более детальный анализ этого понятия, а также уравнения Липпмана, основного термодинамического соотношения, в которое входит величина заряда.

При обычном определении величины заряда исходят из представления о существовании на границе раздела металл/электролит двойного электрического слоя и заряд электрода идентифицируется с зарядом металлической обкладки двойного слоя. В этом случае определение величины заряда, а следовательно и пнз, ставится в зависимость от принятой модели двойного электрического слоя.

Рассмотрим сначала случай идеально поляризуемого электрода, на поверхности которого не происходит перехода заряженных частиц из одной фазы в другую. Заряд металлической обкладки двойного слоя Q равен по абсолютной величине и обратен по знаку заряду его ионной обкладки:

$$Q = - \sum \Gamma_i + \sum \Gamma_j \quad (I),$$

где Γ_i - Гиббсовские адсорбции катионов, а Γ_j - анионов раствора, входящих в состав ионной обкладки двойного электрического слоя; величины Γ_i и Γ_j выражены в кулонах на см^2 в соответствии с величинами зарядов ионов в объеме раствора. Величина Q в ур.(I) не зависит от положения границы раздела. Здесь и далее, если противное не оговорено, мы примем, что последнее определяется условием $\Gamma_{\text{H}_2\text{O}} = 0$. Однако, для того, чтобы величина Q в ур.(I) действительно обозначала заряд металлической обкладки двойного слоя, необходимо, чтобы величина заряда адсорбирующихся частиц не изменялась в процессе их адсорбции. Между тем, по Лоренцу /5,6/, значительная часть заряда ионов двойного слоя на ртути и жидком галлии переносится на электрод, в частности, и в случае катионов щелочных металлов. Хотя метод определения доли перенесенного заряда, предложенный Лоренцом, вызывает возражения /7/, принципиальная возможность такого переноса не вызывает сомнений^{*)}. Отри-

*) Измерения емкости однозначно указывают на перенос заряда с поверхности положительно заряженного ртутного электрода на молекулы адсорбированных ароматических соединений при плоском расположении последних /60 - 62/.

вание его равноценно утверждению о полном отсутствии ковалентной связи между электродом и входящими в состав двойного слоя ионами. Такое утверждение высказывалось некоторыми авторами /8/, но отнюдь не может считаться доказанным.

Понятие об "идеально поляризуемом" электроде было широко использовано в современной электрохимической литературе /9 - 13/ и послужило основой построения количественной теории двойного слоя, многие из выводов которой нашли опытное подтверждение, причем экспериментальный материал был получен в основном на ртутном электроде. В этом случае, если принять, что данным Лоренца можно дать другое истолкование, представление о заряде электрода, основанное на моделировании поверхности раздела металл-электролит с помощью теории двойного электрического слоя, можно было бы считать удовлетворительным. Однако в настоящее время накопился значительный экспериментальный материал по строению границы раздела металл-электролит для металлов группы платины и в этом случае дело обстоит иначе, так как перенос заряда при адсорбции большинства ионов на платине несомненно реализуется /14-18/. При наличии такого переноса определение величины заряда поверхности электрода требовало бы детальных сведений о характере взаимодействия между адсорбированным ионом и поверхностью, которыми мы не располагаем; вместе с тем делается неопределенным и значение пнз.

Начиная с первых работ, посвященных границе раздела платина/электролит, было принято считать, что наряду с адсорбированными ионами, на поверхности раздела металл/электролит имеются адсорбированные атомы водорода и кислорода /19,20/

(или даже только такие /21/). Рассмотрим с этой точки зрения поведение платинового электрода в растворе I норм. по отношению к ионам K^+ и Cl^- и $0,01$ и по отношению к иону H^+ , ограничившись интервалом потенциалов от $0,15$ в до $0,6$ в по обратимому водородному электроду в том же растворе (практически этот интервал можно и расширить). При условии $[H^+] \ll [H]$ разумно предположить, что содержанием ионов H^+ в ионной обкладке двойного слоя можно пренебречь /15, 22, 23/ и что наблюдаемая адсорбция ионов H^+ зависит от их перехода в адсорбированные атомы H или обратного перехода. При таком предположении пнз в рассматриваемой системе, определяемый условием $\Gamma_{K^+} = \Gamma_{Cl^-}$, равен $0,04$ в по нвз /23, 24/.

В рамках предположения, согласно которому на поверхности электрода возможен переход ион $\rightleftharpoons$ атом, рассматриваемый электрод нельзя считать идеально поляризуемым. Однако, формально возможно и иное толкование. В указанном интервале потенциалов концентрация растворенного молекулярного водорода H_2 достаточно мала (порядка 10^{-9} моль/л или меньше), чтобы его можно было не причислять к компонентам раствора. При использовании платинированных электродов общее количество водорода, растворенного в объеме раствора, легко сделать малым по сравнению с количеством, адсорбированным на поверхности электрода. Так, если платинированный электрод с видимой поверхностью 4 см^2 и истинной 4000 см^2 находится в равновесии с 1 см^3 раствора, что соответствует реальным условиям наших опытов, то при потенциале, отстоящем от обратимого водородного электрода в том же растворе на $0,15$ в, количество растворенного водорода порядка 10^{-12} молей, а ад-

сорбированного порядка 10^{-6} молей. В этих условиях мы получаем возможность изменять потенциал электрода, практически не изменяя состав объемных фаз системы, иначе говоря, электрод обладает той дополнительной степенью свободы, которая характеризует идеально поляризуемые электроды /12/. Максимальная плотность стационарного тока, который может течь в указанных условиях от поверхности этого электрода в объеме раствора, предварительно освобожденного от H_2 , в отсутствии принудительного размешивания не превышает 10^{-8} а на см^2 геометрической поверхности электрода. Таким образом, требование о невозможности стационарного протекания тока при идеальной поляризуемости электрода /10/ также оказывается практически выполненным. Наконец, развивая такое толкование дальше, можно было бы предположить, что ионы H^+ , хотя и прочно адсорбированы, сохраняют свою ионную природу. В этом случае пнз определяется условием $\Gamma_{H^+}^s + \Gamma_{K^+} = \Gamma_{Cl^-}$, что приводит к значению пнз $0,14$ в по нвз /22, 24/*). Такая трактовка Pt-H электрода представляется необычной**), и против нее можно

*) Индекс s в $\Gamma_{H^+}^s$ добавлен для того, чтобы отличить это значение Γ_{H^+} от значения, приписываемого величине Γ_{H^+} в наших более ранних работах. В /29/ величина $\Gamma_{H^+}^s$ была обозначена через $(\Gamma_{H^+})_\varphi$.

**) Утверждение о возможности такой трактовки здесь приводится, как доказательство необходимости дать понятие о заряде электрода определение, не зависящее от представлений о строении двойного слоя. В действительности совокупность данных по платино-водородному электроду указывает, что целесообразно различать в поверхностном слое адсорбированные ионы и адсорбированные атомы водорода.

было бы выдвинуть некоторые возражения. Так например, если бы мы считали, что все адсорбированные ионы водорода сохраняют свой заряд, мы пришли бы к большим значениям заряда поверхности, не принятым в обычной картине двойного электрического слоя. Заряд платины в растворе упомянутого состава при $\varphi = 0,04$ в равнялся бы не нулю, а -32 мккул/см^2 , а при обратимом водородном потенциале по абсолютной величине превышал бы 200 мккул/см^2 . Однако, такого рода аргумент, очевидно, не может быть учтен при термодинамической трактовке вопроса, в рамках которой адсорбированный атом H и пара: электрон на металле и ион H^+ , притянутый из объема раствора, - совершенно эквивалентны.

Дальнейшие трудности, которые были уже достаточно освещены в более ранних работах, возникают при рассмотрении адсорбции ионов на Pt из растворов, содержащих сильно адсорбирующиеся катионы, как например Cd^{2+} и Tl^+ /14,15,18,26/. Все поведение адсорбированного Cd^{2+} и еще более Tl^+ указывает на то, что связь их с платиной является в основном ковалентной; возможно, что имеет место образование их поверхностного сплава с Pt /15,27/. В этом случае заряд адсорбированного прод. стр.9

да /15,22,23/. В соответствии с этим, в наших предшествующих работах по этой проблеме, мы указывали, что платино-водородный электрод является не "идеально поляризуемым", а лишь "совершенно поляризуемым" в смысле Планка /25/, т.е. электродом, состояние которого полностью определяется количеством электричества, пропущенным через него, начиная с некоторого момента времени. Однако, как показано выше, в рамках чисто термодинамической трактовки, его можно называть и "идеально поляризуемым".

рующихся ионов следовало бы отнести не к ионной, а к металлической обкладке двойного слоя. Таким образом, при наличии сильно выраженных процессов хемосорбции, определение величины заряда и пнз на Pt-электроде в обычном понимании этих терминов делается неосуществимым; с некоторым приближением оно выполнимо для таких ионов, как анион SO_4^{2-} и катионы Li^+ , Na^+ и K^+ , которые относительно слабо адсорбируются на Pt. Аналогичные затруднения возникают и в случае адсорбции газоидных ионов на металлах группы железа /28/.

Из вышесказанного следует, что необходимо различать между двумя определениями термина "заряд"/15,22,29,30/, из коих одно относится к величине, входящей в термодинамические соотношения, а другое к заряду металлической обкладки двойного слоя, моделирующего с известным приближением распределение зарядов на данной границе раздела. Исследование термодинамики обратимых электродов уже давно привело к необходимости учитывать это различие /31,32/; в рамках теории идеально поляризуемого электрода оно было сформулировано Лоренцом/5/. Мы считали бы целесообразным назвать первую величину полным или термодинамическим, а вторую - свободным зарядом поверхности электрода; Лоренц называет первую величину "условным" зарядом /5/. Мотивировка термина "полный" заряд будет ясна из дальнейшего. В дальнейшем мы будем обозначать первую величину Q , а вторую ε .

В случае идеально поляризуемого электрода величина Q равна правой части уравнения (I), если учитывать все Γ_i и Γ_j , независимо от того, в каком виде заряженные компоненты раст-

вора переходят в поверхностный слой^{*}). Если считать все остальные компоненты металлической фазы незаряженными, что всегда допустимо, то величину Q в левой части уравнения (I) можно приравнять Гиббсовской адсорбции электронов со знаком минус.

$$Q = -\Gamma_e$$

Величину полного заряда идеально поляризуемого электрода можно определить и иначе, причем аналогия с обычным конденсатором полностью сохраняется, а именно как количество электричества, которое нужно сообщить электроду при увеличении его поверхности на см^2 , для того, чтобы разность потенциалов электрод/раствор осталась постоянной, сохраняя постоянными химические потенциалы всех компонентов раствора (как заряженных, так и незаряженных), а также компонентов металлической фазы. Такое определение заряда было дано уже Липпманом /33,34/, который назвал величину "емкостью электрода при постоянном потенциале". Липпман, однако, не оговаривал необходимость сохранения постоянными не только потенциала электрода, но и химических потенциалов всех компонентов. Очевидно, что определенная таким образом величина Q в случае идеально поляризуемого электрода идентична с левой частью уравнения (I).

Вывод уравнения Липпмана для идеально поляризуемого электрода неоднократно рассматривался в литературе /9-13/ и здесь нет необходимости к нему возвращаться; при этом, однако, обыч-

^{*} Адсорбция незаряженных компонентов в случае идеально поляризуемого электрода не вносит слагаемых в величину Q .

но не обращалось внимания на различие между величинами Q и ε . Уже из вывода, данного Липпманом, вытекает, что это уравнение следует записать в виде

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi} = -Q \quad (2),$$

где σ - свободная поверхностная энергия (в случае жидкого металла - пограничное натяжение), а φ - потенциал электрода, измеренный относительно постоянного электрода сравнения. То обстоятельство, что в правую часть уравнения (2) в случае идеально поляризуемого электрода входит величина Q , а не ε , было подчеркнуто Лоренцом /5/.

Платино-водородный электрод, рассматриваемый как обратимый электрод.

Определение величины полного заряда на основе уравнения (I) очевидно неприменимо к обратимому электроду из-за возможности переноса заряда через границу раздела. Покажем, что второе определение, которое следовало бы назвать Липпмановским, может быть распространено при определенных условиях и на обратимые электроды. При такой трактовке различие между случаями идеально поляризуемого и обратимого электродов связано со следующим. Как уже было указано, в случае идеально поляризуемого электрода для того, чтобы сохранить состояние системы неизменным при увеличении поверхности на см^2 , помимо введения количества электричества Q , необходимо ввести количества Γ всех независимых компонентов раствора и аналогичные величины для металлической фазы (Гиббсовские значения адсорбции). В случае обратимого электрода

имеются компоненты, концентрации которых при заданном потенциале электрода и концентрациях остальных компонентов автоматически поддерживаются постоянными, как например, концентрация H_2 в случае платино-водородного электрода в растворе, содержащем ионы H^+ в заданной концентрации. Далее, поверхностный слой обратимого электрода можно построить целиком за счет незаряженных компонентов, так как свободные заряды двойного слоя могут быть получены с помощью электродного процесса.

Соотношения эти мы поясним на конкретном примере платино-водородного электрода в подкисленном растворе нейтральной соли CA , используя здесь указанную возможность.

Уравнению Гиббса для обратимой системы, построенной из компонентов H , HA и CA , может быть придан вид

$$d\sigma = -\Gamma_H d\mu_H - \Gamma_{CA} d\mu_{CA} - \Gamma_{HA} d\mu_{HA} \quad (3)$$

Химические потенциалы μ , как и адсорбции Γ , выражены в электрических единицах (μ - в вольтах, а Γ - в кул/см²). Мы не учитываем воду, поскольку $\Gamma_{H_2O} = 0$.

Уравнение (3) можно написать также в виде

$$d\sigma = -\Gamma_H d\mu_H - \Gamma_{H^+} d\mu_{H^+} - \Gamma_{C^+} d\mu_{C^+} - \Gamma_{A^-} d\mu_{A^-} \quad (4)$$

так как

$$\Gamma_{H^+} = \Gamma_{HA} \quad (5)$$

$$\Gamma_{C^+} = \Gamma_{CA} \quad (6)$$

$$\Gamma_{A^-} = \Gamma_{HA} + \Gamma_{CA} \quad (7),$$

Величины Γ_H и Γ_{H^+} выражают Гиббсовские адсорбции водорода соответственно в атомной и ионной форме, т.е. количества атомов и ионов водорода, которые нужно добавить в систему при увеличении поверхности раздела на см² для того, чтобы состав объемных фаз, а следовательно и разность потенциалов между ними, остались неизменными. Величины Γ_H и Γ_{H^+} включают не только поверхностные избытки соответствующих компонентов, но и количества вещества, которые тратятся в результате потенциалоопределяющей адсорбции и при образовании новой фазы переходят из ред-формы в окс-форму или обратно. Уравнения (3) и (4) соответствуют случаю, когда образование новой поверхности происходит без подвода электричества извне. Уравнения (3) и (4) уже были использованы в наших более ранних работах для трактовки термодинамики $Pt-H$ системы [16, 17, 29, 35] и подтверждены многочисленными измерениями.

Преобразуем уравнения (3) и (4) так, чтобы они могли быть использованы при других условиях образования новой поверхности, введя величину φ_A - потенциала водородного электрода, измеренного против электрода обратимого относительно аниона A^- в том же растворе. Между величинами $d\mu_H$, $d\mu_{H^+}$, $d\mu_{A^-}$ и $d\varphi_A$ существует очевидное соотношение

$$d\mu_{H^+} - d\mu_H = d\varphi_A - d\mu_{A^-} \quad (8)$$

или

$$d\mu_{HA} = d\varphi_A + d\mu_H \quad (9)$$

Используя уравнения (5) и (9) получаем из (3), (4),

(6)-(8) два соотношения

$$d\sigma = \Gamma_H d\varphi_A - \Gamma_{CA} d\mu_{CA} - (\Gamma_H + \Gamma_{H+}) d\mu_{HA} \quad (I0)$$

и

$$d\sigma = -(\Gamma_H + \Gamma_{H+}) d\mu_H - \Gamma_{CA} d\mu_{CA} - \Gamma_{H+} d\varphi_A \quad (II)$$

Рассмотрим сначала уравнение (I0). Согласно ур. (I0)

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi_A} \right)_{\mu_{HA}, \mu_{CA}} = \Gamma_H = -Q' \quad (I2)$$

Если основываться на определении заряда, рассмотренном выше, величина $Q' = -\Gamma_H$ может рассматриваться как полный заряд электрода, а следовательно уравнению (I2) как уравнение Липпмана при условии $\mu_{HA} = \text{const}$. Действительно, введем при увеличении поверхности электрода на см^2 в систему заряд $Q' = -\Gamma_H$ и компенсируем изменение содержания водорода в объемных фазах введением водорода в количестве $\Gamma_H + \Gamma_{H+}$ в виде ионов водорода. В результате взаимодействия с введенным зарядом Γ_H ионов превратятся в Γ_H атомов и состав системы окажется таким образом восстановленным, предполагая, что постоянство величин μ_{C+} и μ_{A-} обеспечивается введением в раствор ионов C^+ и A^- в количестве Γ_{C+} и Γ_{A-} .

Однако, как легко показать, в случае обратимой системы выбор величины, которую мы идентифицируем с полным зарядом электрода, не однозначен. Действительно, из (II) следует

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi_A} \right)_{\mu_H, \mu_{CA}} = -\Gamma_{H+} = -Q'' \quad (I3)$$

Величина Γ_{H+} также может рассматриваться как полный заряд

электрода, если компенсировать изменение содержания водорода в системе при увеличении поверхности введением того же количества водорода $\Gamma_H + \Gamma_{H+}$, но не в виде ионов, а в виде атомов. В результате взаимодействия с зарядом $Q'' = \Gamma_{H+}$ равное Γ_{H+} количество атомов превратится в ионы, т.е. в систему войдет Γ_H атомов и Γ_{H+} ионов водорода, что и приведет к восстановлению исходного состава. Ур. (I3) является уравнением Липпмана, но при условии $\mu_H = \text{const}$. (см. дополн.* на стр. 45)

Рассмотрим теперь физический смысл величин $Q' = -\Gamma_H$ и $Q'' = \Gamma_{H+}$. При этом нам придется уже использовать некоторую модель поверхностного слоя и нетермодинамические величины. Мы предположим, что на поверхности имеются свободные заряды, плотность которых равна ε , что водород присутствует в двух формах, а именно в виде адсорбированных атомов и ионов, и что, наконец, отсутствует частичный перенос заряда на электрод с ионов A^- и C^+ . Поверхностные избытки водорода в том и другом виде мы обозначим соответственно через A_H и A_{H+}^*). Величина Γ_H равна Гиббсовской адсорбции водорода и включает как поверхностный избыток водорода в атомной форме A_H , так и то количество атомов водорода, которые при образовании см^2 поверхности раздела заряд $-\varepsilon$. Таким образом

$$-\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi_A} \right)_{\mu_{HA}, \mu_{CA}} = Q' = -\Gamma_H = \varepsilon - A_H \quad (I4)$$

Ур. (I4) выражает величину заряда обратимого электрода при условии $\mu_{HA} = \text{const}$, когда поверхностный слой создается из

*) В работах /I6, I7, 23/ величина A_{H+} была обозначена через Γ_{H+}^i .

заряда Q' и ионов водорода в количестве $\Gamma_H + \Gamma_{H^+}$. ж)

Подобным же образом величина Γ_{H^+} складывается из A_{H^+} , поверхностного избытка ионов H^+ , и того количества ионов водорода, которое при образовании новой поверхности переходит в атомы, сообщая поверхности заряд ε . Таким образом

$$-\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi_A}\right)_{\mu_H, \mu_{CA}} = Q'' = \Gamma_{H^+} = \varepsilon + A_{H^+} \quad (I5)$$

Ур. (I5) выражает величину заряда при условии $\mu_H = \text{const}$, когда поверхностный слой создается из заряда Q'' и атомов водорода в количестве $\Gamma_H + \Gamma_{H^+}$. жж). Если мы уточним нашу модель еще более, а именно предположим, что ионы H^+ , поверхностная плотность которых определяет величину A_{H^+} , входят в состав ионной обкладки двойного слоя, то в присутствии достаточного избытка посторонних катионов A_{H^+} должно обратиться в нуль и полный заряд Q'' сделаться равным свободному ε .

Из (I4) и (I5) следует

ж) При проводившихся до сих пор экспериментальных определениях термодинамической величины Γ_H использовались выходящие за рамки термодинамики предложения о строении двойного слоя на границе платина/раствор /22, 24/. Независимое от таких предположений определение Γ_H возможно было бы на основе измерений адсорбции на предварительно обезгаженном в вакууме платиновом электроде. Несмотря на экспериментальные трудности такие измерения представляются принципиально осуществимыми.

жж) Из (3), (5), (I3) и (I5) при $[CA] = \text{const}$ получается заслуживающее внимание соотношение

$$d\sigma = (\varepsilon - A_H) d\mu_H - (\varepsilon + A_{H^+}) d\mu_{H^+} \quad (3a)$$

$$\Gamma_H + \Gamma_{H^+} = A_H + A_{H^+} = \Gamma_{H^+}^s \quad (I6)$$

Таким образом, хотя A_H и A_{H^+} порознь являются нетермодинамическими величинами, $A_H + A_{H^+}$ равно термодинамической величине $\Gamma_H + \Gamma_{H^+}$ и выражает суммарную Гиббсовскую адсорбцию ред- и окс-компоненты обратимой редокс-системы H, H^+ .

Из вышеизложенного следует, что Липпмановское определение величины Q , равной $-\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi}$, сохраняет свою силу и в случае обратимых систем, но значение Q оказывается зависимым от того, сохраняем ли мы постоянным химический потенциал восстановительной или окислительной компоненты при изменении потенциала электрода. Однако, можно наложить и другие условия на химические потенциалы или концентрации ред- и окс-компонент при изменении потенциала электрода. Подбирая соотношение между той частью суммарной адсорбции, которая вводится в виде окс- и той, которая вводится в виде ред-компоненты, можно обеспечить выполнение уравнения Липпмана, т.е. возможность истолкования полученной из адсорбционного уравнения Гиббса величины $-\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi}$ как заряда электрода в соответствии с данным нами определением этого понятия. Пример такого расчета будет приведен ниже. Таким образом, можно было бы получить бесконечное число значений заряда и электрокапиллярных кривых для каждой редокс-системы. Однако, в пользу выбора указанных нами значений полного заряда, помимо того, что они входят в ур. (4) и простоты рассмотренных условий изменения потенциала электрода, можно привести еще один аргумент. Действительно, заряд Q' , определенный как $-\Gamma_H =$

$= \varepsilon - A_H$, выражает с обратным знаком количество отрицательного электричества, которое можно извлечь из см^2 поверхности электрода, прекратив обмен между электродом и объемом раствора, при исчерпывающем окислении, т.е. получении такого поверхностного слоя, который согласно ур.(3а) и (4) мог бы быть построен из окисленной формы H^+ без введения атомов H и зарядов извне. Подобным же образом заряд Q'' , определенный как $\Gamma_{H^+} = \varepsilon + A_{H^+}$, выражает количество положительного электричества, которое можно извлечь из см^2 поверхности электрода при исчерпывающем восстановлении. Таким образом, данное здесь /22/ определение "заряда" является двухмерным аналогом общепринятого в прикладной электрохимии определения заряда электрода источника тока. Это подтверждает основное положение настоящей работы, согласно которому при рациональном определении понятия "заряд" уравнение Липпмана сохраняет свою силу не только для идеально поляризуемых, но и для обратимых электродов. Поэтому мы не можем согласиться с высказанным в /36/ утверждением, что для обратимой системы уравнение Липпмана не существует.

В наших более ранних работах были приведены значения $\varphi_{Q=0}$ для платиноводородного электрода, соответствующие обоим способам изменения потенциала, а именно величины $\varphi_{\Gamma_H=0}$ и $\varphi_{\Gamma_{H^+}=0}$ /16, 22, 24, 29, 30, 37/. Так напр., для Pt в 0,01 N HCl + I и KCl $\varphi_{\Gamma_H=0} = 0,14$ в, а $\varphi_{\Gamma_{H^+}=0} = 0,04$ в по нвэ.

Мы называли первую величину потенциалом нулевого полного заряда, а вторую - потенциалом нулевого свободного заряда. Последнее, однако, правильно лишь приближенно, а именно той степенью точности, с которой можно принять $A_{H^+} = 0$ и

пренебречь хемосорбционным взаимодействием с поверхностью электрода всех ионов раствора, кроме иона H^+ . В более общем случае $\varphi_{\Gamma_{H^+}=0}$ - потенциал нулевого полного заряда при выполнении условия $\mu_H = \text{const}$, а величина $\Gamma_{H^+} = \Gamma_A - \Gamma_{C^+}^*$. В приведенном здесь рассмотрении платиноводородного электрода мы исходили из ур.(3), рассматривая его как обратимый. Однако, как показано в приложении, можно прийти к тем же конечным результатам исходя из уравнения

$$d\sigma = -Qd\varphi_A - \Gamma_{C^+} d\mu_{CA} - \Gamma_{H^+}^s d\mu_{HA} \quad (I7)$$

идеально поляризуемого электрода /II-13/, где Q - полный заряд поверхности электрода, Γ_{C^+} и $\Gamma_{H^+}^s$ - Гиббсовские адсорбции C^+ и H^+ , φ_A - потенциал измеренный относительно электрода сравнения обратимого по аниону A^- . Однако, при переходе от ур.(I7) к ур.(3) приходится вводить нетермодинамические величины, например ε и A_H , чего мы здесь не делали до введения модельных представлений о строении поверхностного слоя.

*) Приведенные здесь значения пнз платины существенно расходятся со значениями полученными Бокрисом и его сотрудниками /3/. Мы здесь не будем останавливаться на причинах этого расхождения, поскольку согласно /3/ полученные значения относятся к неактивированному платиновому электроду, не находящемуся в равновесии с водородом, в то время как основной предпосылкой настоящего исследования являлось установление такого равновесия, которое достигалось платинировкой электрода и анодно-катодной активацией. К вопросу об истолковании значений пнз полученных в /3/ мы предполагаем вернуться в другом месте.

Металлический электрод в растворе, содержащем
ионы металла

Во многих случаях выбор между двумя вышеуказанными способами изменения потенциала электрода обратимой редокс системы определяется тем, какой из химических потенциалов ее компонентов удобнее поддерживать постоянным. Рассмотрим с этой точки зрения систему Hg , Tl , K^+ , A^- , H_2O , где Tl может присутствовать как в виде ионов Tl^+ так и в виде атомов, растворенных в ртути. Мы ограничимся при этом областью потенциалов, в которой появлением ионов ртути в растворе можно пренебречь, и областью концентраций Tl^+ и K^+ достаточно малых, чтобы можно было считать $\mu_{\text{H}_2\text{O}} = \text{const}$. Положение границы раздела в этом случае удобнее всего определить условием $\Gamma_{\text{Hg}} = 0$. При указанных допущениях данную систему можно рассматривать, как построенную из компонентов Tl , TlA и KA , и трактовать также, как мы трактовали систему, построенную из H , HA и CA . В соответствии с (I2) имеет место соотношение

$$d\sigma = -\Gamma_{\text{Te}} d\mu_{\text{Te}} - \Gamma_{\text{KA}} d\mu_{\text{KA}} - \Gamma_{\text{TeA}} d\mu_{\text{TeA}} \quad (\text{I8})$$

Из (I8) легко получить также, как были получены ур.(I0), (II) (I4), (I5) и (I6), уравнения

$$\begin{aligned} d\sigma &= -(A_{\text{Te}} + A_{\text{Te}^+}) d\mu_{\text{Te}} - \Gamma_{\text{KA}} d\mu_{\text{KA}} - \Gamma_{\text{Te}^+} d\varphi_{\text{A}} = \\ &= -(A_{\text{Te}} + A_{\text{Te}^+}) d\mu_{\text{Te}} - \Gamma_{\text{KA}} d\mu_{\text{KA}} - (\varepsilon + A_{\text{Te}^+}) d\varphi_{\text{A}} \end{aligned} \quad (\text{I9}),$$

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi_{\text{A}}} \right)_{\mu_{\text{TeA}}, \mu_{\text{KA}}} = -Q' = \Gamma_{\text{Te}} = A_{\text{Te}} - \varepsilon \quad (20)$$

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi_{\text{A}}} \right)_{\mu_{\text{Te}}, \mu_{\text{KA}}} = -Q'' = -\Gamma_{\text{Te}^+} = -\varepsilon - A_{\text{Te}^+} \quad (21)$$

где A_{Tl} - количество Tl , присутствующее в поверхностном слое в виде атомов, а A_{Tl^+} - величина адсорбции ионов Tl^+ , оставшихся в ионной обкладке двойного слоя, т.е. не отдающих свой заряд поверхности электрода.

Рассмотрим с точки зрения вышеизложенного процессы происходящие при катодной поляризации Hg в растворе, содержащем ионы Tl^+ . До тех пор, пока изменение $[\text{Tl}^+]$ в результате образования амальгамы Tl при катодной поляризации электрода мало, условие $\mu_{\text{TeA}} = \text{const}$ можно считать выполненным. В этом случае зависимость σ ртутного электрода от φ_{A} в растворе $\text{TlA} + \text{KA}$ определяется ур.(20), которое можно рассматривать как ур. Липпмана электрокапиллярной кривой ртути в данном растворе*). Такие кривые были неоднократно получены /38-4I/, причем при их трактовке предполагалось, что величиной A_{Tl} можно пренебречь, т.е. электрод рассматривался как идеально поляризуемый при наличии специфической адсорбции ионов

*) В /3I/ было уже указано, что при образовании амальгамы в результате разряда катионов раствора в правую часть ур. Липпмана, наряду с членом учитывающим заряд, должен входить член, учитывающий адсорбцию атомов растворяющегося в ртути металла.

Tl^+ ж). Однако по Лоренцу /6/, часть заряда ионов Tl^+ переходит на ртуть, что эквивалентно допущению конечного значения A_{Tl} в ур.(20). При достаточно отрицательных потенциалах таллий практически целиком переходит в амальгаму, концентрация Tl^+ в растворе делается ничтожно малой, а μ_{Tl} — постоянной величиной. Электрокапиллярная кривая электрода в этой области потенциалов удовлетворяет ур.(21) и полный заряд электрода имеет иное значение, что обозначено в ур.(21) заменой символа q' на q'' . В присутствии избытка ионов K^+ величиной A_{Tl}^+ при достаточно отрицательных потенциалах можно, вероятно, пренебречь и рассматривать поведение электрода, как идеально поляризуемого электрода из амальгамы Tl /41a/, если, конечно, не учитывать возможность разряда ионов K^+ . Таким образом из приведенной здесь трактовки электрокапиллярного поведения обратимой системы вытекает, что в рассматриваемой системе можно получить электрокапиллярные кривые двух родов. При катодной поляризации ртутного электрода в подкисленном растворе 0,2 н $TlNO_3$ + 0,8 н KNO_3 две электрокапиллярные кривые с помощью капиллярного электрометра действительно были получены, как видно из рис. I, заимствованного из работы Фрумкина и Поляновской /39,40/. Хотя измерения в этом случае проводились в условиях, не соответ-

ж) Как следует из работ /39-41/, в присутствии комплексобразующих анионов Tl^+ адсорбируется на ртути в первую очередь в виде анионных комплексов. Величина, которую мы обозначаем через A_{Tl}^+ , учитывает количество Tl^+ в ионной обкладке независимо от того, в каком виде ионы таллия адсорбируются.

ствующих предпосылкам термодинамического вывода, а именно, в области достаточно отрицательных потенциалов при прохождении заметного тока через систему и наличии градиентов концентрации таллия в амальгамной и ионов Tl^+ в водной фазах, полученные результаты все же могут служить качественной иллюстрацией правильности вывода ж).

ж) При достаточно отрицательных потенциалах электрод из амальгамы таллия в растворе KNO_3 практически является идеально поляризуемым. Вывод уравнения Липпмана для такого рода электрода, исходя из уравнения Гиббса для обратимой системы, был дан в ранней работе Фрумкина, в которой рассматривался ртутный электрод /31/. Этот вывод подвергался впоследствии критике с ссылкой в частности на то, что концентрации ионов Hg^{2+} , с которыми мы имеем дело в этом случае при не очень положительных потенциалах исчезающе малы /11,42/. Такая критика была бы обоснована, если бы речь шла о рассмотрении кинетики образования двойного слоя, но не может затрагивать правильности вывода условий равновесия.

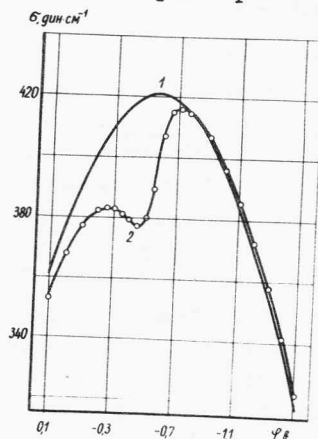
Хотя в настоящем сообщении и была показана возможность трактовки платиноводородного электрода, как идеально поляризуемого, вряд ли будет оспариваться законность рассмотрения системы Pt, H_2, H^+ как обратимой в указанном выше интервале потенциалов на основании того, что напр. при потенциале 0,48 по водородному электроду в том же растворе концентрация H_2 в растворе снижается до 10^{-20} моль/л.

Представление об идеально поляризуемом электроде позволило облечь вывод основного уравнения электрокапиллярности в изящную форму, однако слишком далеко идущее противопоставление идеально поляризуемых и обратимых электродов привело впоследствии к ошибочным выводам, примером которых может служить предположение о существовании в случае обратимых электродов некой нулевой точки Биллицера, отличной от нулевой точки Липпмана, характерной для идеаль-

Крутой подъем σ , φ кривой в интервале - φ 0,50 - 0,55 по н.к.э. указывает согласно ур.(21), что при этих потенциалах величина A_{Tl^+} сохраняет большое положительное значение несмотря на падение концентрации ионов Tl^+ в растворе.

Рис. I.

Зависимость пограничного натяжения от потенциала (по н.к.э.): 1 - ртуть - I и KNO_3 ;
2 - ртуть - 0,2 и $TlNO_3$ + 0,8 и KNO_3 (по данным /39/).



Следует отметить, что такое четкое разделение двух электрокапиллярных кривых редокс системы, как на рис. I, возможно только при большом различии значений $\varphi_{Q'=0}$ и $\varphi_{Q''=0}$. Так, оно не реализуется в случае катодной поляризации ртути в растворе солей кадмия /39/, хотя адсорбционное поведение ионов Cd^{2+} и Tl^+ во многих отношениях сходно.

Рассмотрим несколько подробнее вопрос о соотношении между Q и ε и о форме уравнения Липпмана для часто встречающе-
ж) прод. стр. 25

но поляризуемых электродов /44, 44а, 45/. В действительности придание идеально поляризуемому ртутному электроду свойства обратимости, если оно достигается введением достаточно малых количеств более электроотрицательного компонента, как показывает опыт, не отражается на строении двойного электрического слоя /45/.

гося случая, когда состав металлической фазы задан. В этом случае согласно (15) или (21) можно написать

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi} = -Q = -\Gamma_{Me^{n+}} = -\varepsilon - A_{Me^{n+}} \quad (22),$$

где $\Gamma_{Me^{n+}}$ выражает суммарную адсорбцию ионов Me^{n+} , а $A_{Me^{n+}}$ - ту часть ионов Me^{n+} , исчезающих из раствора при создании новой поверхности без подвода электричества извне, которая остается в ионной части двойного слоя и не отдает свой заряд поверхности металла. Индекс при $\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi}$ можно опустить, так как при постоянстве анионного состава раствора потенциал электрода сравнения обратимого относительно аниона остается постоянным и величину φ можно, следовательно, относить к любому постоянному электроду сравнения. Как уже было указано, введение в ур. (22) нетермодинамической величины ε оправдано лишь при допущении отсутствия ковалентных связей между поверхностью металла и ионами ионной обкладки двойного слоя.

Несовпадение того, что мы называем сейчас полным и свободным зарядами в случае обратимых ртутного и амальгамного электродов было ясно давно, хотя и не формулировалось в этих терминах. Уже Крэггер /46/ для объяснения асимметрии электрокапиллярной кривой в растворах, содержащих ионы галоидов, высказал предположение, что на положительно заряженной поверхности ртути происходит адсорбция комплексных анионов ртути, которые входят в состав ионной обкладки двойного слоя. Крэггер придал уравнению Липпмана вид

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi} = \varepsilon + F(k-1)c\delta \quad (23),$$

где c - концентрация ртути в растворе, K - коэффициент распределения ртутной соли между поверхностным слоем и объемом раствора, δ - толщина поверхностного слоя; потенциал отсчитывался от раствора к электроду.

Предположение о прямой связи между вторым членом правой части ур.(23) и асимметрией электрокапиллярной кривой было ошибочным /31/, что не затрагивает однако термодинамической правильности вывода Кругера /34/ж). Если называть адсорбированным только те ионы, которые не отдадут свой заряд поверхности металла, и выражать адсорбцию в молях на см^2 , то ур. (23) можно написать в виде

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi} = -\varepsilon - n \Gamma_{\text{Me}^{n+}} F \quad (24)$$

(ε - "заряд" - в действительности свободный заряд), что совпадает с ур.(22).

В таком виде это уравнение было, по-видимому, впервые приведено в /31/; оно было значительно позже вновь выведено Мохильнером /47/, как "аналог классического уравнения Липпмана для идеально поляризуемого электрода в случае обратимого электрода". Как уже было указано /34/, такая формулировка исторически не оправдана.

Уравнения электрокапиллярности для границы между металлом и раствором, содержащим ионы металла, в последнее время были вновь рассмотрены Плитом и Феттером /36,48/. Нетрудно показать, что различия между соотношениями, выведенными эти-

ж) Предположение, близкое к предположению Кругера, но с иной мотивировкой, было недавно высказано Баркером /43/.

ми авторами, и соотношениями, приведенными здесь и частично в более ранних наших работах вызваны различием в обозначениях, в то время как математическое содержание выводов в обоих случаях в действительности совпадает. Так, например, в /36/ для случая амальгамы Zn в растворе $\text{KCl} + \text{ZnCl}_2$ дается выражение (ур.(29) цитированной работы), которое мы упростим, оставляя только члены, существенные для сопоставления обоих способов трактовки. С этой целью мы положим $\Gamma_{\text{H}_2\text{O}} = 0$ и $\mu_{\text{KCl}} = \text{const}$ и примем, что концентрация Zn в амальгаме мала, а $[\text{Zn}^{2+}]$ мало по сравнению с $[\text{K}^+]$. При этих упрощениях указанное уравнение приобретает вид:

$$d\sigma = -\left(\Gamma_{\text{Zn}} - \frac{q^M}{2F}\right) d\mu_{\text{Zn}} - \left(\Gamma_{\text{Zn}^{2+}} + \frac{q^M}{2F}\right) d\mu_{\text{Zn}^{2+}} \quad (25)$$

Здесь Γ_{Zn} и $\Gamma_{\text{Zn}^{2+}}$ величины адсорбции Zn и Zn^{2+} , а q^M - заряд (по нашей терминологии - свободный заряд поверхности металла). При сопоставлении ур.(25) с соотношениями, выведенными нами, следует иметь в виду, что величины Γ в /36/ соответствуют нашим A , а не нашим Γ^* и что величины Γ и μ не переведены, в отличие от настоящей работы, в электрические

ж) Обозначение Γ для поверхностных избытков ред- и оксформы, хотя и широко распространено, но по нашему мнению незаконно. Гиббсовская адсорбция Γ - термодинамическая величина; таковыми являются величины $\Gamma_0 = A_0 + \varepsilon$ и $\Gamma_R = A_R - \varepsilon$, но не A_0 и A_R (0 и R обозначают окс- и редкомпоненты редокс системы). В условиях соблюдения равновесия невозможно найти величину A непосредственно из опыта. Нельзя также дать определение A не вводя представления о свободном заряде ε .

единицы. Сохраняя обозначения /36/ и учитывая, что

$$d\mu_{Zn^{2+}} = d\mu_{Zn} + 2Fd\varphi$$

получаем из (25)

$$d\sigma = -(\Gamma_{Zn} + \Gamma_{Zn^{2+}}) d\mu_{Zn} - (q_v^M + 2\Gamma_{Zn^{2+}} F) d\varphi \quad (26)$$

Учитывая сказанное выше о физическом смысле и размерности величин Γ в ур.(26) и условие $\mu_{KCl} = \text{const}$, очевидно, что уравнение (26), которое не выводится в /36/, эквивалентно нашему ур.(19). Также, как из ур.(19), из (26) можно получить уравнение электрокапиллярной кривой при условии $\mu_{Zn} = \text{const}$

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi}\right)_{\mu_{Zn}} = -(q_v^M + 2\Gamma_{Zn^{2+}} F).$$

Несмотря на тождественность математических соотношений, по-видимому, существует некоторое расхождение в понимании их физического смысла. Действительно, в /36/ высказывается предположение, что значения $\Gamma + \frac{q_v^M}{zF}$, полученные из уравнений типа ур.(25), могут быть исправлены на величину $\frac{q_v^M}{zF}$ определением с помощью электрокапиллярных и емкостных измерений, не оговаривая, что такое исправление осуществимо лишь при введении дополнительных нетермодинамических предположений*).

*) Величина $q_v^M + 2\Gamma_{Zn^{2+}} F$ в ур.(26) по нашей терминологии представляет полный заряд электрода при $\mu_{Zn} = \text{const}$. По крайней мере в случае электрода типа платиноводородного разделение компонентов полного заряда путем измерений емкости при высоких частотах также неосуществимо, так как на таком электроде значение q_v^M , определенное при высоких частотах, отличается от равновесного.

В /48/ Плит и Феттер рассматривают случай, когда ред- и окс-компоненты раствора в адсорбированном состоянии неразличимы. При этом, следуя идеям Лоренца/5,6/, предполагается, что в адсорбированном состоянии вещество несет заряд, отличающийся на λ_n от заряда редкомпоненты, где n — разность заряда окс- и редкомпоненты, а $0 < \lambda < 1$ *). В частном случае металлического электрода в растворе, содержащем ионы с зарядностью z соответственно принимается, что заряд адсорбированных частиц равен λz . Для этого случая Плит и Феттер выводят уравнения электрокапиллярности (/48/, ур.(54)), которые, если считать все химические потенциалы, кроме μ_M и $\mu_{M^{z+}}$, постоянными и положить $\Gamma_{H_2O} = 0$, приобретает вид

$$d\sigma = -\left[(1-\lambda)\Gamma_{ad} - \frac{q_v^M}{zF}\right] d\mu_M - \left[\lambda\Gamma_{ad} + \frac{q_v^M}{zF}\right] d\mu_{M^{z+}} \quad (27)$$

И в этом случае Плит и Феттер разъединяют процессы перехода в поверхностный слой и потенциалопределяющей адсорбции, обеспечивающей возникновение заряда металлической обкладки двойного слоя, так что величины Γ_{ad} следует сопоставлять с нашими Λ . Используя соотношение Нернста

$$d\mu_{M^{z+}} = d\mu_M + zFd\varphi$$

*) В отличие от Лоренца, Плит и Феттер через величину λ обозначают не долю заряда, перешедшего на электрод, а долю заряда, оставшегося на адсорбированной частице. Величина λ в обозначениях Плита и Феттера соответствует величине $1-\lambda$ в обозначениях Лоренца.

получаем из (27)

$$d\sigma = -\Gamma_{ad} d\mu_m - (q^M + \lambda z \Gamma_{ad} F) d\varphi \quad (28)$$

Величина Γ_{ad} выражает суммарный избыток адсорбирующегося вещества в поверхностном слое и соответствует величине ($A_{T1} + A_{T2} +$) в ур. (19). Величина $q^M + \lambda z \Gamma_{ad} F$ по нашей терминологии - полный заряд поверхности электрода при $\mu_m = \text{const}$ ж), который в ур. (19) выражен величиной $\varepsilon + A_{T1}$. Так как член $\lambda z \Gamma_{ad} F$ дает величину заряда адсорбированной частицы, а мы полагали, что адсорбированный T1, не включенный в A_{T1} , находится в поверхностном слое в незаряженном состоянии, то величины $\lambda z \Gamma_{ad} F$ и A_{T1} для рассматриваемого нами случая идентичны по своему содержанию и различаются лишь способом начертания. Далее, учитывая, что химические потенциалы всех остальных компонентов раствора мы считали постоянными, в ур. (19) $d\mu_{Ca} = 0$ и $d\varphi_A = d\varphi$. Таким образом, по своему математическому содержанию ур. (28) и (19) идентичны. Однако, вывод Плита и Феттера, согласно которому заряд $\lambda z \Gamma_{ad} F$ следует отнести к ионной обкладке двойного слоя, нам представляется необоснованным, так как вопрос об отнесении какого-либо заряда в обратимой редокс системе к металлической или ионной обкладке двойного слоя вообще не может быть решен в рамках чисто термодинамической трактовки и решение его требует детального выяснения строения двойного слоя. В равной мере определение некоторой величины, как полного заряда поверхнос-

ж) Полный заряд при $\mu_{M^{z+}} = \text{const}$ определяется из выражения

$$d\sigma = -\Gamma_{ad} d\mu_{M^{z+}} - [q^M - (1 - \lambda) z F \Gamma_{ad}] d\varphi \quad (28a)$$

ти электрода, ни в какой мере не равносильно утверждению, что этот заряд действительно сидит на поверхности металла.

Вряд ли можно согласиться также с предложенным в /48/ методом определения λ . Согласно Плиту и Феттеру, в случае сильно адсорбирующегося вещества при избытке электролита фона

$$\lambda \approx \frac{\partial \sigma}{\partial \mu_0} / \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_0} + \frac{\partial \sigma}{\partial \mu_R} \right) = - \frac{Q''}{Q' - Q''} \quad (29),$$

где μ_0 и μ_R - химические потенциалы окислителя и восстановителя соответственно (смысл величин Q' и Q'' дается ур. (20) и (21)). Соотношение (29) непосредственно вытекает из ур. (27), если предположить, что свободный заряд мал по сравнению с величиной $z F \Gamma_{ad}$. Неприменимость такого предположения в общем случае может быть продемонстрирована на примере рассмотренной выше системы Hg, Tl, K^+ , A^- , H_2O . В самом деле, как видно из рис. I, при потенциалах, положительнее левого электрокапиллярного максимума, ур. (29) дает $\lambda > 1$, а при потенциалах, отрицательнее правого электрокапиллярного максимума, $\lambda < 0$, что лишено физического смысла. В интервале потенциалов между этими максимумами, согласно ур. (29), λ изменяется от 1 до 0. Пользуясь иными методами, с однозначностью которых также нельзя согласиться /7/, Салье и Лоренц /50/ для той же самой системы пришли к прямо противоположному выводу о независимости доли перенесенного заряда от φ . Эти результаты подтверждают принципиальную невозможность чисто термодинамическими методами определить частичный перенос

заряда при адсорбции.

Случай амальгамы Zn в растворе соли Zn, напр. $ZnSO_4$, представляет любопытный пример различия между свободным и полным зарядом. Так как ионная обкладка двойного слоя построена из ионов Zn^{2+} и SO_4^{2-} , то

$$\varepsilon = - (A_{Zn^{2+}} - \Gamma_{SO_4^{2-}}) \quad (30),$$

где $A_{Zn^{2+}}$ - часть адсорбированного количества ионов Zn^{2+} , которая входит в состав ионной обкладки двойного слоя.

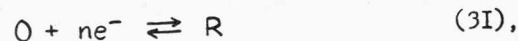
Полный заряд Q равен в соответствии с (21)

$$Q = \varepsilon + A_{Zn^{2+}} = \Gamma_{SO_4^{2-}} \quad (30a)$$

Так как при достаточно отрицательном потенциале отрицательная адсорбция аниона мала по сравнению с абсолютной величиной отрицательного заряда поверхности, то согласно ур.(30a), полный заряд амальгамы Zn в растворе $ZnSO_4$ составляет лишь небольшую долю свободного /32/. Уравнения типа ур.(30a) впоследствии выводились неоднократно заново /10,12,36/, частично с использованием в качестве примера той же амальгамы цинка. Приведенный пример иллюстрирует необходимость различать свободный и полный заряды поверхности, однако, различие между этими величинами в рассматриваемом случае устранимо добавлением достаточного избытка постороннего электролита, и не имеет принципиального значения, поскольку мы не предполагали наличия ковалентных связей в двойном слое.

Общий случай обратимой редокс системы

После разбора двух примеров приложения теории электрокапиллярности к обратимым системам мы ограничимся кратким рассмотрением общего случая простейшей обратимой редокс системы



предполагая химические потенциалы всех компонентов, кроме O и R практически постоянными.

Уравнение Нернста для такой системы можно записать в виде

$$d\varphi = d\mu_o - d\mu_R \quad (32),$$

а уравнение Гиббса в виде

$$d\sigma = - \Gamma_o d\mu_o - \Gamma_R d\mu_R \quad (33),$$

где значение символов Γ , μ и φ остается прежнее. При выражении величин Γ и μ в электрических единицах учитывается величина n из ур.(31), как это ясно из ур.(34), (35), (43) и (44). (см. дополн.* на стр.45)

Предполагая, в соответствии с ур.(33), что двойной электрический слой создается без подвода электричества извне, получаем для связи между величиной заряда и адсорбцией частиц окислителя выражение

$$\Gamma_o = A_o + \varepsilon \quad (34),$$

и аналогично для адсорбции частиц восстановителя

$$- \Gamma_R = - A_R + \varepsilon \quad (35),$$

где символы A и ε также имеют прежние значения.

При $\mu_0 = \text{const}$, $d\varphi = -d\mu_R$ и $d\sigma = \Gamma_R d\varphi$, откуда с учетом (35) находим

$$-\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi}\right)_{\mu_0} = -\Gamma_R = \varepsilon - A_R = Q' \quad (36),$$

где Q' — как было показано ранее, полный (термодинамический) заряд поверхности при постоянной активности окислителя.

При $\mu_R = \text{const}$, $d\varphi = d\mu_0$ и $d\sigma = -\Gamma_0 d\varphi$, откуда с учетом (34) находим

$$-\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi}\right)_{\mu_R} = \Gamma_0 = \varepsilon + A_0 = Q'' \quad (37),$$

где Q'' — полный (термодинамический) заряд поверхности при постоянной активности восстановителя. Аргументы, оправдывающие трактовку величин Q' и Q'' , как значений полного заряда электрода, были уже изложены при рассмотрении редокс-системы Pt , H , H^+ .

Согласно вышесказанному, в редокс-системе (31) можно реализовать электрокапиллярные кривые двух типов: при $\mu_0 = \text{const}$ и при $\mu_R = \text{const}$. Эти кривые совпадают лишь при условии $A_0 = A_R = 0$. Связь между Q' и Q'' вытекает из уравнений (36) и (37):

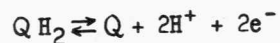
$$Q'' = Q' + A_0 + A_R \quad (38)$$

В заключение этого раздела следует еще раз подчеркнуть, что, как это уже оговаривалось, при рассмотрении обратимых систем мы для простоты не учитывали возможность каких-либо переносов заряда в адсорбционном слое, кроме выражаемого урав-

нением (31). Только это позволило рассматривать величину ε в уравнениях, выражающих полный заряд обратимого электрода, как свободный заряд.

Органические редокс-системы

Представляет интерес применить данную здесь трактовку и органическим редокс-системам. В недавно появившейся работе Плита /49/, посвященной адсорбции хинона и гидрохинона на Hg электроде, рассматривается равновесие между тремя компонентами



(здесь Q — хинон), с учетом промежуточного образования семихинона QH . Автор приходит к трем соотношениям (ур. (13), (14) и (15) цитированной работы), которые при принятых нами способах обозначения должны были бы иметь вид:

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_{QH_2}}\right)_{\mu_Q, \mu_{H^+}} = -A_{QH_2} - \frac{1}{2} A_{QH} + \varepsilon \quad (39)$$

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_Q}\right)_{\mu_{QH_2}, \mu_{H^+}} = -A_Q - \frac{1}{2} A_{QH} - \varepsilon \quad (40)$$

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_{H^+}}\right)_{\mu_{QH_2}, \mu_Q} = -\varepsilon - A_{H^+} \quad (41)$$

Однако, в правой части уравнения (15) Плита, из которого получено ур. (41), опущен член, соответствующий A_{H^+} , в предполо-

ложении, что эта величина мала по сравнению с ε . Благодаря этому нетермодинамическому допущению, законность которого мы здесь не будем рассматривать, автор получает возможность определить не только суммарную адсорбцию $A_{QH_2} + A_{QH} + A_Q$, но и отделить поверхностные концентрации ред- и окс-компоненты от ε . При $\mu_{H^+} = \text{const}$ левые части ур.(39) и (40) делаются соответственно равными $-(\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi})_{\mu_0}$ и $(\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi})_{\mu_R}$, и уравнения эти приводятся к виду ур.(36) и (37). Введение третьей переменной $-\mu_{H^+}$ позволяет построить еще одну электрокапиллярную кривую, как это следует из ур.(41). В общем случае число характерных, т.е. удовлетворяющих обобщенному уравнению Липпмана, электрокапиллярных кривых равно числу независимых переменных в уравнении Нернста. В [49] концентрации QH_2 , Q и H^+ изменялись в недостаточно широких пределах, чтобы построение электрокапиллярных кривых могло быть фактически реализовано.

Рассмотрим теперь электрокапиллярную зависимость, получающуюся при выполнении условия

$$[O] + \nu [R] = \text{const} \quad (42),$$

где ν постоянная величина. Ур.(42) при $\nu = \frac{D_R^{1/2}}{D_O^{1/2}}$, где D_R и D_O коэффициенты диффузии соответственно ред- и оксформ, моделирует изменение концентрации окс- и редформы у поверхности капельного электрода, если уносом вещества, адсорбированного на поверхности капли, можно пренебречь, а концентрацию ионов водорода, если последние участвуют в электродном процессе, можно считать постоянной. Ур.(42) передает также приближенно соотношение $[O]$ и $[R]$ в условиях, при кото-

рых была получена σ , φ кривая рис.1.

Так как $\mu_0 - \mu_R = \varphi - \varphi_{1/2} + \text{const}$, где $\varphi_{1/2}$ - потенциал, при котором $[O] = \nu [R]$ (в полярографических условиях потенциал полуволны реакции электровосстановления), то из (42) следует

$$\mu_0 = (\varphi - \varphi_{1/2}) - \frac{RT}{nF} \ln [1 + \exp \frac{nF}{RT} (\varphi - \varphi_{1/2})] + \text{const} \quad (43)$$

$$\mu_R = - \frac{RT}{nF} \ln [1 + \exp \frac{nF}{RT} (\varphi - \varphi_{1/2})] + \text{const} \quad (44)$$

Из (33), (34) и (35) следует

$$d\sigma = -(\varepsilon + A_0) d\mu_0 + (\varepsilon - A_R) d\mu_R \quad (45)$$

откуда, принимая во внимание (43) и (44), а также (36) и (37)

$$\begin{aligned} \frac{\partial \sigma}{\partial \varphi} &= -\varepsilon + \frac{-A_0 + A_R \exp \frac{nF}{RT} (\varphi - \varphi_{1/2})}{1 + \exp \frac{nF}{RT} (\varphi - \varphi_{1/2})} = \\ &= - \frac{Q'}{1 + \exp \frac{nF}{RT} (\varphi - \varphi_{1/2})} - \frac{Q''}{1 + \exp \frac{nF}{RT} (\varphi - \varphi_{1/2})} \end{aligned} \quad (46)$$

При $\varphi \gg \varphi_{1/2}$ ур.(46) переходит в ур.(36), при $\varphi \ll \varphi_{1/2}$ в ур.(37), т.е. в уравнения Липпмана, соответствующие усло-

виям $\mu_0 = \text{const}$ или $\mu_R = \text{const}$ *). Ур.(46) уже было введено в литературе /51-53/, при этом, однако, не рассматривались вопросы, которым посвящено настоящее сообщение, и величины, которые мы обозначаем через A_0 и A_R , трактовались, как Гиббсовские адсорбции. Как легко убедиться, в случае одинаковой адсорбируемости О- и R-форм, второй член правой части ур.(46) в области Генри исчезает при всех значениях φ и при любых заполнениях при $\varphi = \varphi_{1/2}$. Если величиной A_R можно пренебречь при $\varphi > \varphi_{1/2}$, а величиной A_0 при $\varphi < \varphi_{1/2}$, то адсорбционные факторы сказываются на форме σ , φ зависит только через их влияние на величину ε и электрокапиллярная кривая, соответствующая дифференциальному уравнению (46) в первом приближении может быть составлена из двух электрокапиллярных кривых идеально поляризуемых электродов. Однако, сильная адсорбция R при $\varphi > \varphi_{1/2}$, которая имеет место в случае появления предволны /54/ и может быть результатом возникновения поверхностного комплекса RO /55/, долж-

*) При $\nu = 1$ ур.(46) приобретает особенно простой вид

$$-\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi} = (1 - \alpha) Q' + \alpha Q'' \quad (46a),$$

где $\alpha = \frac{[O]}{[R] + [O]}$ молярная доля окс-компоненты в редокс-системе в приэлектродном слое, т.е. вблизи поверхности электрода, но вне пределов адсорбционного слоя. Правую часть ур.(46a) можно рассматривать, как плотность заряда электрода, если мы условимся компенсировать убыль $A_0 + A_R$ в объеме раствора при увеличении поверхности на единицу введением $(1 - \alpha)(A_0 + A_R)$ в О-форме и $\alpha(A_0 + A_R)$ в R-форме. Такой выбор условий опыта представляется однако несколько искусственным.

на привести к резкому падению σ . Напротив, адсорбция О при $\varphi < \varphi_{1/2}$ должна привести к подъему σ . Так как совместная адсорбция О и R в общем случае должна происходить в некотором интервале потенциалов включающем $\varphi_{1/2}$, особенно если они образуют сильно адсорбирующееся промежуточное соединение типа OR или I/OR без расщепления волны, то на электрокапиллярной зависимости вблизи $\varphi_{1/2}$ можно ожидать появления более или менее асимметричной впадины, форма которой зависит от того, насколько сильно проявляются указанные адсорбционные процессы. В полярографической литературе приведены многочисленные "электрокапиллярные кривые", выражающие зависимость времени образования (или веса) капли от наложенного на капельный электрод потенциала /54, 56-58/. Вид этих кривых во многих случаях подтверждает изложенные здесь сообщения. Кривые эти до сих пор, однако, не были подвергнуты обоснованному теоретическому рассмотрению. На возможность появления двух максимумов на электрокапиллярной кривой в полярографических условиях указывает Баркер /43/, однако, он не истолковывает потенциал второго максимума, как п.н.з. *).

*) Потенциал правого максимума полярографической электрокапиллярной зависимости φ_{II} согласно ур.(46) является потенциалом нулевого полного заряда, если величина $\frac{nF}{RT}(\varphi_{II} - \varphi_{1/2})$ достигает достаточно высокого отрицательного значения, что во многих случаях реализуется на опыте. Для потенциала левого максимума φ_I аналогичное условие выполняется при достаточно высоком положительном значении величины $\frac{RT}{nF}(\varphi_I - \varphi_{1/2})$. Нетрудно показать, что существует точка нулевого свободного заряда ($\varepsilon = 0$) вблизи потенциала $\varphi_{1/2}$ если $A_0 \sim A_R$ при $\varphi = \varphi_{1/2}$ и минимум σ , φ кривой лежит приблизительно при $\varphi = \varphi_{1/2}$, как это имеет место в случае кривой на рис. 2

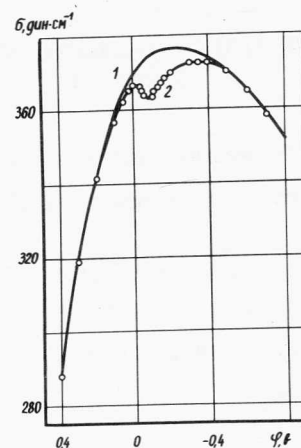
ур.(46), как нам кажется, может служить основанием для истолкования полярографических "электрокапиллярных кривых". К сожалению, результаты определения σ , φ зависимости по времени образования капель искажаются тангенциальными движениями поверхности ртути, возникающими при прохождении тока и осложненными адсорбционными процессами *).

Насколько нам известно, определения σ , φ зависимости для органических редоксистем с помощью капиллярного электрометра, т.е. таким же методом, как была измерена кривая рис.1, были выполнены лишь Безуглым и Коршиковым /59/. На электрокапиллярных кривых кислых растворов антрахинона и 2-иод антрахинона в различных растворителях эти авторы наблюдали два четко выраженных максимума и резкое падение σ при приближении к потенциалу начала восстановления, на электрокапиллярных кривых кислых растворов нитроанилинов резкое возрастание σ в том же интервале потенциалов. На рис.2 приведена электрокапиллярная кривая 0.01 М раствора антрахиона + М H_2SO_4 в диметилформамиде по Коршикову. Аналогия этой кривой с кривой рис.1 очевидна. Максимальное значение $\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi}$ наблюдается при $\varphi \sim -0,04$ (против водного нас.к.э.), из которого с помощью ур.(45), учитывая, что $\exp \frac{2F}{RT} (\varphi - \varphi_{1/2}) \approx 20$, так как $\varphi_{1/2} \sim -0,08$ и, что, следовательно, величиной A_0 можно пренебречь по сравнению с $A_R \exp \frac{2F}{RT} (\varphi - \varphi_{1/2})$, находим для величины полного заряда $\varepsilon - A_R$ значение ~ -12 кул/см², *). Величина $\varepsilon - A_R$, полученная с помощью ур.(46), могла бы быть сопоставлена со значением той же величины, полученным из высоты предволны, хотя обычно неправильно предполагается /54/, что последняя определяет непосредственно A_R .

указывающее на значительную адсорбцию A_R *).

Рис.2.

Зависимость пограничного натяжения от потенциала (по водному нас.к.э.): 1 - М H_2SO_4 ; 2 - 0,01 М антрахион + 1 М H_2SO_4 в диметилформамиде (по данным /59/).



Как ясно из вышесказанного, в рамках термодинамической теории раздельное определение величин A и ε неосуществимо.

Выражаем свою признательность Б.М.Графову и Л.А.Коршикову за ценное обсуждение.

*) Найденное значение $A_R - \varepsilon$ слишком велико, чтобы его можно было отнести целиком за счет члена $-\varepsilon$ (здесь мы выходим за рамки термодинамики). Резкий подъем σ при потенциалах несколько более отрицательных, чем $\varphi_{1/2}$, указывает на заметную адсорбцию A_0 . По-видимому, оба компонента редоксистемы присутствуют одновременно в поверхностном слое.

ПЕРЕХОД ОТ УРАВНЕНИЯ ГИББСА ИДЕАЛЬНО ПОЛЯРИЗУЕМОГО
ЭЛЕКТРОДА К УРАВНЕНИЮ ОБРАТИМОГО

Уравнение Гиббса для идеально поляризуемого электрода в растворе содержащем ионы C^+ , A^- , H^+ имеет вид /II-13/:

$$d\sigma = -Q d\varphi_A - \Gamma_{C^+} d\mu_{CA} - \Gamma_{H^+}^S d\mu_{HA} \quad (I),$$

где обозначения прежние.

Разобьем величину $\Gamma_{H^+}^S$ на две части, которые обозначим через A_{H^+} и A'_{H^+} :

$$\Gamma_{H^+}^S = A_{H^+} + A'_{H^+} \quad (2)$$

Величину Q также разобьем на две части, выделив из нее величину $-A'_{H^+}$; $Q + A_{H^+}$ обозначим через ε

$$Q = \varepsilon - A'_{H^+} \quad (3)$$

Далее введем величину μ_H - химический потенциал H , полагая поверхностную концентрацию H настолько малой, что присутствием H практически не нарушается идеальная поляризуемость электрода.

Учтя соотношение

$$d\mu_{HA} - d\mu_H = d\varphi_A \quad (4)$$

и заменив Γ_{C^+} на Γ_{CA} получаем:

$$\begin{aligned} d\sigma &= -(\varepsilon - A'_{H^+})(d\mu_{HA} - d\mu_H) - \Gamma_{CA} d\mu_{CA} - (A_{H^+} + A'_{H^+}) d\mu_{HA} = \\ &= -(-\varepsilon + A'_{H^+}) d\mu_H - \Gamma_{CA} d\mu_{CA} - (\varepsilon + A_{H^+}) d\mu_{HA} \end{aligned} \quad (5)$$

Будем теперь считать, что часть A'_{H^+} ионов H^+ связывает эквивалентное количество отрицательных зарядов, так что из первоначального заряда Q остается свободным заряд ε . Возникшие из A'_{H^+} частицы можно рассматривать как атомы H и переписать ур.(5) в виде

$$d\sigma = -(A_H - \varepsilon) d\mu_H - \Gamma_{CA} d\mu_{CA} - (\varepsilon + A_{H^+}) d\mu_{HA} \quad (6)$$

Ур.(6) соответствует соотношениям Плита и Феттера и построению поверхностного слоя из частиц CA , H , H^+ и e^- . В то же время оно идентично уравнению, полученному в предположении создания поверхностного слоя из незаряженных компонентов, т.е. при условии, когда

$$A_H - \varepsilon = \Gamma_H \quad (7)$$

$$A_{H^+} + \varepsilon = \Gamma_{H^+} = \Gamma_{HA} \quad (8)$$

и

$$d\sigma = -\Gamma_H d\mu_H - \Gamma_{CA} d\mu_{CA} - \Gamma_{HA} d\mu_{HA} \quad (9)$$

Ограничение, связанное с допущением малости величины A_H при выводе ур.(9) отпадает.

*) Изменение потенциала $Pt-H$ электрода в этом случае определяется изменением $[HA]$. Для того, чтобы потенциал выбранного нами электрода сравнения оставался при этом постоянным, необходимо, чтобы выполнялось дополнительное условие $[HA] \ll [CA]$.

**) Соотношение между концентрациями O и R и концентрациями других компонентов раствора выберем таким образом, чтобы можно было изменять μ_O и μ_R , сохраняя химические потенциалы остальных компонентов постоянными.

Разобрано понятие о заряде для случая идеально поляризуемого электрода. Показано, что следует различать между величинами полного заряда, который входит в термодинамические соотношения, и свободного заряда, определение которого возможно только в рамках некоторой модели двойного электрического слоя. Дано определение полного заряда, применимое в равной мере к случаям идеально поляризуемых и к случаям обратимых электродов, как количества электричества, которые необходимо сообщить электроду для сохранения постоянным его потенциала при увеличении поверхности на единицу и сохранении постоянства состава объемных фаз системы. Определенный таким образом полный заряд во всех случаях удовлетворяет уравнению Липпмана. Даны выражения для уравнения Липпмана в случае обратимых окислительно-восстановительных систем на примере платино-водородного и амальгамно-таллиевого электродов. Показано, что в этих системах возможна реализация электрокапиллярных кривых двух родов, которые отличаются тем, химический потенциал какой из компонент-окислительной или восстановительной — поддерживается постоянным. Рассмотрен общий случай редокс системы и показано, что число характерных электрокапиллярных кривых равно числу независимых переменных в уравнении Нернста, содержащем условия электрохимического равновесия системы. Полученные результаты применимы к истолкованию электрокапиллярных зависимостей наблюдаемых в полярографических условиях.

1. A. Frumkin, *Svensk Kem. Tidskr.*, **77**, 300 (1965).
2. L. I. Antropov, *Kinetics of Electrode Processes and Null Points of Metals*, Council of Scientific and Industrial Research, New Delhi, 1959.
3. S. D. Argade, E. Gileadi, *Electrosorption*, ch. 5, edit. E. Gileadi, Plenum Press, New York, 1967; J. O' M. Bockris, S. D. Argade and E. Gileadi, *Electrochim. Acta*, **14**, 1259 (1969).
4. R. S. Perkins, T. N. Andersen, *Modern Aspects of Electrochemistry*, v. 5, edit. J. O' M. Bockris and B. E. Conway, 1969, Plenum Press, New York, p. 203.
5. W. Lorenz, *Z. physikal. Chem.*, **219**, 421 (1962).
6. W. Lorenz, *Z. physikal. Chem.*, **224**, 145 (1963); **232**, 176 (1966); *Z. physikal. Chem.*, N. F., **54**, 191 (1967); W. Lorenz, G. Krüger, *Z. physikal. Chem.*, N. F., **56**, 268 (1967).
7. Б. Б. Ламаскин, *Электрохимия*, **5**, 771 (1969).
8. J. O' M. Bockris, M. A. V. Devanathan, K. Müller, *Proc. Roy. Soc.*, **A 274**, 55 (1963); T. N. Anderson, J. O' M. Bockris, *Electrochim. Acta*, **9**, 347 (1963).
9. F. Koenig, *Z. physikal. Chem.*, **38**, 111, 339 (1934).
10. D. C. Grahame, R. B. Whitney, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 1548 (1942).
11. D. C. Grahame, *Chem. Rev.*, **41**, 441 (1947).
12. R. Parsons, *Modern Aspects of Electrochemistry*, v. 1, edit. J. O' M. Bockris and B. E. Conway, 1954, Butterworths, London, p. 103.
13. D. M. Mohilner, *Electroanalyt. Chem.*, v. 1, edit. Allen J.

Bard, 1966, Marcel Dekker, New York, p. 241.

14. Н. Балашова, В.Е. Казаринов, Успехи химии, 31, 1721 (1965).

15. A. Frumkin, N. Balashova, V. Kazarinov, J. Electrochem. Soc., 113, 1011 (1966).

16. A. Frumkin, O. Petry, A. Kossaya, V. Entina, V. Topolev, J. Electroanal. Chem., 16, 175 (1968); 17, 244 (1968).

17. О.А. Петрий, А.Н. Фрумкин, В.В. Тополев, Электрохимия, 5, 1104 (1969).

18. N. A. Balashova, V. E. Kazarinov, Electroanal. Chem., v. 3, Edit. Allen J. Bard, 1969, Marcel Dekker, New York, p. 136.

19. A. Slygin, A. Frumkin, Acta physicochim. URSS, 3, 791 (1935).

20. А. Фрумкин, А. Шлигин, Acta physicochim. URSS, 5, 819 (1936).

21. F. P. Bowden, E. K. Rideal, Proc. Roy. Soc., A 120, 59 (1928); F. P. Bowden, ibid., A 125, 446 (1929).

22. A. Frumkin, O. Petry, R. Marvet, J. Electroanal. Chem., 12, 504 (1966); А. Фрумкин, О. Петрий, Р. Марвет, Электрохимия, 3, 1311 (1967).

23. О.А. Петрий, А.Н. Фрумкин, И.Г. Шигорев, Электрохимия в печати.

24. О.А. Петрий, Р.В. Марвет, А.Н. Фрумкин, Электрохимия, 3, 116 (1967).

25. M. Planck, Ann. Phys., 44, 385 (1891).

26. О.А. Петрий, И.Г. Шигорев, В.А. Сафонов, Электрохимия в печати.

27. B. I. Bowles, Electrochim. Acta, 10, 717, 731 (1965).

28. Э.И. Ляховецкая, К.Ш. Шарифов, ДАН СССР, 84, 543 (1952); З.А.

Иофа, Т.Б. Рождественская, ДАН СССР, 91, 1159 (1953).

29. A. Frumkin, O. Petry, Electrochim. Acta, in print.

29a. А. Фрумкин, О. Петрий, Б. Дамаскин, Электрохимия, 6, 614 (1970).

30. О.А. Петрий, А.Н. Фрумкин, Ю.Г. Котлов, Электрохимия, 5, 476 (1969).

31. A. Frumkin, Z. physikal. Chem., 103, 55 (1923).

32. A. Frumkin, Phil. Mag., 40, 363 (1920).

33. G. Lippman, Ann. Chim. Phys. (5), 5, 794 (1875).

34. A. Frumkin, J. Electroanal. Chem., 18, 328 (1968).

35. А.Н. Фрумкин, О.А. Петрий, А.М. Косая, Электрохимия, 4, 475 (1968).

36. W. Plieth, K. Vetter, Ber. Bunsenges. physikal. Chem., 72, 673 (1968).

37. О.А. Петрий, А.Н. Фрумкин, Ю.Г. Котлов, Электрохимия, в печати.

38. А.Н. Фрумкин, А.С. Титиевская, Ж. физ. химии, 31, 485 (1957).

39. А.Н. Фрумкин, Н.С. Поляновская, Ж. физ. химии, 32, 157 (1958).

40. A. Frumkin, Surface Phenomena in Chemistry and Biology, J. Danielli, K. Pankhurst, A. Riddiford, Pergamon, London, 1958.

41. P. Delahay, G. G. Susbielles, J. Phys. Chem., 70, 647 (1966); G. G. Susbielles, P. Delahay, E. Solon, ibid., 70, 2601 (1966).

41a. A. Frumkin, A. Gorodetzka, Z. physikal. Chem., 136, 451 (1928).

42. J. Th. G. Overbeek, Colloid Science, Edit. H. R. Kruyt, Elsevier Amsterdam, 1952, p. 119.

43. G. G. Barker, Pure and Applied Chem., 15, 239 (1967).

44. H.J.Oel, H.Strehlow, Z.physikal.Chem., N.F., 4, 89(1955);
Z.Elektrochem., 58, 665 (1954); 59, 818, 821 (1955).
- 44a. P.Rüetschi, P.Delahay, J.Chem.Phys., 23, 697 (1955).
45. A.Frumkin, Z.Elektrochem., 59, 807, 821 (1955).
46. F.Krüger, Nachr.Ges.Wiss.Göttingen, Math.phys.Kl., 33
(1904).
47. D.M.Mohilner, J.Phys.Chem., 66, 724 (1962).
48. W.J.Plieth, K.J.Vetter, Ber.Bunsenges.physikal.Chem.,
73, 79 (1969).
49. W.J.Plieth, J.Electroanalyt.Chem., 23, 305 (1969).
50. G.Salić, W.Lorenz, Z.physikal.Chem., N.F., 29, 408 (1961);
Z.Elektrochem., 68, 197 (1964).
51. P.Delahay, G.Susbielles, J.Phys.Chem., 70, 3150 (1966).
52. B.Timmer, M.Sluyters-Rehbach, J.Sluyters, J.Electroana-
lyt.Chem., 15, 343 (1967).
53. R.de Levie, J.Electroanalyt.Chem., 20, 332 (1969).
54. R.Brdicka, Z.Elektrochem., 48, 278 (1942).
55. Е.Д.Хмельницкая, Г.А.Тедорадзе, Я.М.Золотовицкий, Электро-
химия, 4, 886 (1968); Е.Д.Хмельницкая, Г.А.Тедорадзе,
Я.М.Золотовицкий, "Электрохимические процессы с участием
органических веществ", Изд-во "Наука", М., 1969, стр.9.
56. T.Bednarski, J.Jordan, J.Am.Chem.Soc, 89, 1552 (1967).
57. G.Bengtsson, Acta Chem.Scand., 21, 2544 (1967).
58. B.Nygard, Polarographic Investigations of Organic Dis-
lenides and Azo Compounds, Almqvist & Wiksells, Uppsala,
1967.
59. В.Д.Безуглый, Л.Я.Хейфец, Н.А.Собина, Л.А.Коршиков, Ж.общ.

- хим., 38, 1458 (1968); Л.Коршиков, Канд.диссертация, Харь-
ков, 1967; Л.А.Коршиков, В.Б.Титова, Н.В.Крупская, В.Д.Бе-
зуглый, Электрохимия, 5, 726 (1969).
60. Л.Клюкина, Б.Дамаскин, Известия АН СССР, ОХН, 1022(1963).
61. Б.Дамаскин, И.Мишутушкина, В.Герович, Р.Каганович, И.Физ.
химии, 38, 1797 (1964).
62. Б.Дамаскин, А.Фрумкин, С.Дяткина, Известия АН СССР, Сер.
хим., 2171 (1967).