

АДСОРБЦИЯ ИОНОВ НА МЕТАЛЛАХ И УГЛЕ

А. Фрумкин

Адсорбция ионов на металлах и на телах с металлической проводимостью* обладает рядом характерных особенностей, чем и оправдывается специальное изучение этой области явлений. Работа адсорбции зависит в этом случае в первую очередь от скачка потенциала на поверхности раздела электрод — раствор, величина которого, как известно, определяется условиями равновесия между обеими фазами. При соприкосновении твердой фазы с раствором ионы начинают переходить из твердой фазы в раствор, или обратно, до тех пор, пока не установится равновесный скачок потенциала. Этот процесс, который мы можем назвать процессом распределения или электродным процессом, определяет величину заряда металлической поверхности, а следовательно, также количество адсорбированных ионов. До тех пор, следовательно, пока этот процесс распределения не известен, ничего нельзя сказать и о механизме адсорбции**.

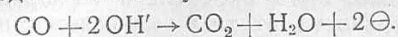
В качестве примера рассмотрим сначала случаи серебра в растворе $\text{AgNO}_3 + \text{KNO}_3$ при не слишком малых концентрациях ионов серебра. Электродный процесс в этом случае заключается в переходе ионов серебра из раствора на металл который при этом заряжается положительно: $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}_{\text{мет}} + \oplus$.

На поверхности металла, заряженной положительно, адсорбируются ионы NO_3^- , которые и образуют внешнюю обкладку двойного слоя. Если принять, что ионы NO_3^- адсорбируются только электростатически, без специфической адсорбции, и что можно пренебречь отрицательной адсорбцией ионов K^+ по сравнению с положительной адсорбцией ионов NO_3^- , то число адсорбированных ионов NO_3^- будет эквивалентно числу ионов серебра, исчезающих из раствора; то, что в этих условиях наблюдается экспериментально, таким образом ничем не отличается от обычной адсорбции азотнокислого серебра. В других случаях, а именно тогда, когда за счет твердой фазы образуются новые ионы, аналитическое исследование изменения состава раствора при соприкосновении с твердым телом уже может дать представление о механизме адсорбционного процесса. В качестве примера рас-

* Аналогичные соотношения наблюдаются также при адсорбции на поверхности хорошо проводящих ионных проволочников, как, например, иодистое серебро, вообще во всех тех случаях, когда при соприкосновении двух фаз устанавливается равновесие распределения путем перехода заряженных составных частей из одной фазы в другую. В этом докладе я ограничусь, однако, случаем металлических проводников.

** Характерные особенности этих адсорбционных явлений были впервые констатированы Фрумкиным и Обручевой¹; Ланге и Бергер² предложили для этих адсорбционных явлений обозначение „potentialbestimmende Ionenadsorption“.

смотрим поведение платинированного угля, насыщенного CO , в соприкосновении с раствором KOH *. Заряжение (отрицательное) поверхности происходит в этом случае за счет образования CO_2 из CO :



Отрицательные заряды поверхности притягивают эквивалентное количество ионов калия из раствора, так что после адсорбции в растворе может быть доказано присутствие CO_2 в количестве, эквивалентном исчезнувшим ионам калия.

Принадлежность адсорбционного процесса к той категории явлений, которые были здесь охарактеризованы, может быть выведена также из зависимости адсорбированного количества от концентрации, как это было показано Ланге и его сотрудниками⁴.

Если мы будем считать емкость двойного слоя C постоянной, что более или менее допустимо в случае опытов, проведенных в присутствии избытка индифферентного электролита, то изменение адсорбированного количества

Γ должно быть пропорционально изменению разности потенциалов раствор/металл φ ($nF\Delta\Gamma = C d\varphi$). Так как, кроме того, $d\varphi = -\frac{RT}{n_i F} d \lg c$, если мы обозначим через c и через n_i концентрацию и валентность ионов, определяющих потенциал, то мы имеем приближенно:

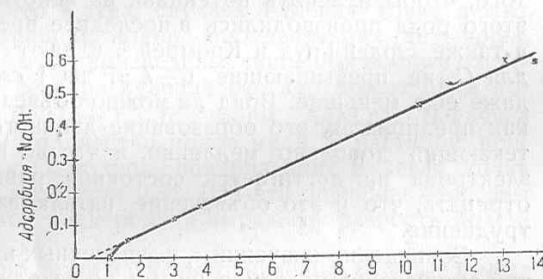


Рис. 1. Зависимость между адсорбцией NaOH водородным углем pH раствора

$$d\Gamma = K d \lg c, \quad (1)$$

где K есть постоянная величина. Наличие линейной зависимости между адсорбированным количеством и $\lg c$ было действительно установлено Ланге и его сотрудниками, сначала в случае адсорбции на иодистом серебре, а затем на основании опытных данных Брунса и Фрумкина, а также Проскурнина и Фрумкина в случае адсорбции на угле, насыщенном водородом, и на металлическом серебре.

Здесь я приведу результаты опытов М. Лифшиц и Н. Бах, дающие зависимость количества щелочи, адсорбированной водородным платинированным углем из растворов $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ или $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaOH}$ (в миллиэквивалентах на грамм угля), от pH раствора при постоянной общей концентрации ионов (приблизительно нормальной). Как видно из рис. 1, в этом случае линейная зависимость между адсорбированным количеством и pH раствора сохраняется в широких пределах. Коэффициент K в уравнении (1) пропорционален емкости двойного слоя; определение этой величины имеет, следовательно, фундаментальное значение для вычисления количества адсорбированных ионов. К сожалению, между значениями C , вычисленными различными способами, существуют значительные расхождения. Величина C может быть получена двумя путями, причем в качестве объ-

* Согласно опытам Брунса и Зарубиной³.

екта для опытов в первую очередь приходится использовать ртуть, так как значение величины поверхности должно быть точно известно.

1. Емкость может быть определена из заряда поверхности. Заряд единицы поверхности ртути ϵ вычисляется из силы тока, который течет от покоящейся к каплюющей ртути, или с помощью уравнения Липпмана-Гельмгольца из уравнения электрокапиллярной кривой. Автором ^{5*} было доказано, что оба метода дают хорошо совпадающие значения ϵ . Если известна величина ϵ при различных потенциалах, то можно легко вычислить емкость C , так как C равно $-\frac{d\epsilon}{d\varphi}$. Таким путем можно получить значения C , которые в случае

отрицательного заряда металлической поверхности при концентрациях, при которых диффузность строения двойного слоя уже не сказывается, составляют примерно $20 \mu\text{F}$ на 1 см^2 .

2. Непосредственное определение емкости возможно из количества электричества, которое нужно пропустить через электрод для того, чтобы изменить потенциал на некоторую величину. Измерения этого рода производились в последнее время Боуденом и Райдлем ⁷, а также Эрдей-Груз и Кромрей ⁸, и дают гораздо меньшие значения для C , не превышающие $6-7 \mu\text{F}$ на 1 см^2 , а в некоторых случаях даже еще меньшие. Вряд ли можно объяснить это расхождение иначе, как предполагая, что образование двойного слоя есть процесс, протекающий довольно медленно, и что во время быстрого заряжения электрода не достигается состояния равновесия. Нельзя, однако, отрицать, что и это объяснение наталкивается на значительные затруднения.

Совпадение значений ϵ , вычисленных из электрокапиллярной кривой со значениями, измеренными по методу падающих капель, указывает на то, что эти величины соответствуют состоянию равновесия в двойном слое и являются, следовательно, надежным основанием для вычисления емкости двойного слоя. Меньшие значения емкости, кроме того, трудно совместить с нашими представлениями о строении двойного слоя. Если мы вычислим из уравнения $C = \frac{D}{4\pi d}$ значение диэлектрической постоянной D , принимая при этом C равным $20 \mu\text{F}$ на 1 см^2 и толщину двойного слоя d равной $1,5 \cdot 10^{-8}$, то для диэлектрической постоянной получается значение 3,4. Если учесть тот факт, что силовые линии проходят частью через самые ионы, а частью через ориентированные молекулы воды, это значение представляется вполне разумным. Если же исходить из меньших значений C , полученных по второму методу, то D должно быть равно единице или даже меньше. В соответствии с этим мне представляется, что значения емкости, полученные из электрокапиллярных данных, заслуживают большего доверия.

Для характеристики этих адсорбционных процессов существенное значение имеет знание положения в ряду напряжений той точки, в которой $\Gamma = 0$. Мы будем называть эту точку „точкой нулевого заряда“, причем под зарядом металлической поверхности мы понимаем заряд ионов, определяющих потенциал, которые исчезают из раствора при образовании 1 см^2 поверхности раздела металл/раствор. Определенный таким образом заряд является величиной, наиболее

* В последнее время Фильпот ⁶ производил непосредственные определения величины ϵ при различных значениях потенциала на каплюющей ртути.

легко поддающейся непосредственному измерению, из всех тех величин, которые характеризуют процесс образования двойного слоя. В случае незначительной концентрации в растворе ионов, определяющих потенциал ^{*}, и незначительного содержания этих ионов в обкладке двойного слоя, обращенной к раствору, можно отождествить эту величину с той частью свободного электростатического заряда металлической поверхности, которая возникает при обмене ионов между металлом и раствором ^{**}. Заряды же, обусловленные наличием дипольных молекул растворителя, не входят в эту величину.

Я упомяну теперь вкратце методы, которые позволяют определить положение нулевой точки заряда.

1. Непосредственное наблюдение процесса адсорбции при соприкосновении раствора с большой металлической поверхностью. Этот метод, на который впервые указал Биллитцер, был применен Проскурным и Фрумкиным ¹¹ в случае серебра и Проскурным ¹² в случае меди. Главная трудность заключалась в том, что в этих случаях нулевая точка лежит при очень низких концентрациях ионов, определяющих потенциал, так что опыты эти могут быть произведены лишь при полном отсутствии кислорода. В случае серебра нулевой раствор может быть получен разбавлением (норм. $\text{KNO}_3 + 1,5 \cdot 10^{-5}$ норм. AgNO_3). В случае меди это неосуществимо, и количество ионов меди в растворе приходится понижать помощью катодной поляризации. Нулевая точка серебра лежит при $-0,23$, меди при $0,32$. Все эти значения отнесены к нормальному каломельному электроду и выражают разность потенциалов раствор/металл.

Сравнительно подробно были изучены те явления, которые имеют место при соприкосновении водных растворов с твердыми телами, ведущими себя, как газовые электроды, т. е. посылающими в раствор ионы OH или H за счет адсорбированного кислорода или водорода. Особенно детально был изучен с этой точки зрения активный уголь ¹³. На этом мы, однако, не будем здесь останавливаться, в особенности потому, что упомянутые исследования были выполнены не с целью определения положения нулевой точки заряда. Продолжение прямой линейной части кривой рис. 1 пересекает ось абсцисс при pH , равном 0,5, из чего следует, что нулевая точка для угля, насыщенного водо-

* При более высоких концентрациях ионов, определяющих значение потенциала в токовании наблюдаемых эффектов возникают затруднения, связанные с одновременной адсорбцией растворителя ⁹. Я не хочу останавливаться на этом вопросе подробнее, так как постановка его аналогична таковой в случае адсорбции нейтральных молекул; известно, что при адсорбции нейтральных молекул представляется затруднительным вывести заключения о строении поверхностного слоя из адсорбированного количества тогда, когда концентрация адсорбированного вещества уже не мала.

** Особого внимания заслуживает тот случай, когда посланные в раствор ионы целиком остаются во внешней обкладке двойного слоя. Этому случаю соответствует с известным приближением поведение цинковой амальгамы в растворе сернокислого цинка. Ионы цинка, переходящие в раствор, остаются в двойном слое в результате притяжения со стороны отрицательных зарядов поверхности металла ¹⁰.

Величина заряда, как мы ее определили, в этих условиях равна нулю, и процесс образования двойного слоя ускользает от наблюдения. Эта трудность может быть отчасти обойдена, если ограничиться системами, содержащими избыток постороннего электролита. Если ионы двойного слоя, определяющие потенциал, удерживаются только электростатическими силами, то они могут быть вытеснены ионами индифферентного электролита, чем устраняется указанное затруднение. Однако в случае достаточно сильной специфической адсорбции ионов, определяющих потенциал, я не вижу, каким образом можно было бы обнаружить существование подобного „компенсированного“ двойного слоя.

родом, должна лежать при 0,31. Наблюдаемая нулевая точка адсорбции лежит при $pH=1$; небольшой сдвиг мог бы зависеть частью от адсорбции анионов, частью от неполного обмена ионов водорода в двойном слое на ионы натрия (концентрация ионов водорода в нулевой точке в этом случае уже не мала по сравнению с концентрацией ионов натрия). В последнее время А. Шлыгиным была исследована адсорбция серной кислоты из сантинормального раствора на платинированной платине в зависимости от потенциала (рис. 2). Сначала электрод насыщался водородом; в этом состоянии он не адсорбировал кислоты, заряд поверхности, следовательно, отрицателен, и обкладка двойного слоя, повернутая к раствору, состоит из ионов водорода. Если теперь действовать на электрод слабым током кислорода (последний целесообразно разбавить значительным избытком азота), то потенциал делается постепенно более положительным; для получения еще более положительных значений потенциала ($\varphi < -0,7$)

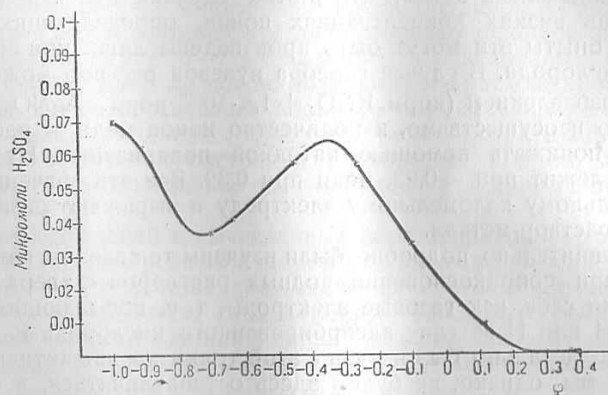


Рис. 2. Зависимость между количеством H_2SO_4 , адсорбированным платинированной платиной, и потенциалом электрода.

электрод подвергался перед адсорбционным измерением анодной поляризации. При значениях φ , меньших чем 0,2, адсорбция кислоты делается заметной, и при дальнейшем действии кислорода зависимость количества адсорбированной кислоты от потенциала делается почти линейной. Электрод, следовательно, теперь перезаряжен, и внешняя обкладка двойного слоя состоит из ионов SO_4 . При значениях φ , лежащих ниже чем $-0,35$, кривая меняет свое направление; тут появляется новый эффект, который будет рассмотрен впоследствии.

Рис. 2 дает наблюдаемую зависимость адсорбированного количества (в микрограммах на квадратный сантиметр поверхности электрода) от потенциала. К подобным же результатам привели опыты Шлыгина и в случае раствора Na_2SO_4 . Платинированная платина, насыщенная водородом, адсорбирует из такого раствора ионы натрия, которые вступают в обмен с ионами водорода, так что раствор делается кислым; при действии же на электрод кислорода адсорбированная щелочь освобождается до тех пор, пока не наступает перезарядка электрода, и начинается адсорбция кислоты; нулевая точка заряда, которая в этом случае может быть резко определена, лежит

при значении $\varphi = 0,15$ (рис. 3). При дальнейшем действии кислорода и в этом случае наблюдаются новые явления (см. ниже).

2. Измерение количества электричества, которое должно быть сообщено электроду для того, чтобы при увеличении его поверхности потенциал оставался неизменным (ток заряжения). В этом случае определяется не количество адсорбированных ионов, а непосредственно заряд металлической поверхности. В случае жидкого металла положение нулевой точки этим путем может быть точно определено*. Увеличение жидкой поверхности производится при этом помощью образования капель, в случае же твердых металлов увеличение поверхности достигается, например, растяжением металлических проволок. Опыты этого рода были поставлены Биллитцером¹⁵, но до сих пор не дали еще достаточно ясных результатов. Было бы целесообразным произвести эти опыты растяжения с монокристаллическими проволоками, подобными цинковым, так как в этом случае при растяжении действительно обнажается свежая металлическая поверхность. Знак заряда твердого металла может быть определен и из направления тока, который течет между электродом, заряженным до потенциала равновесия, и электродом, только что введенным в раствор. Этот метод дает для серебра¹¹ и меди¹² те же результаты, что и первый.

По Бенневицу¹⁶, наконец, заряд металлической поверхности может быть найден с помощью „трущегося электрода“ (Schabelelektrode). Хотя этот способ и привел в случае серебра к тем же результатам, что и другие методы, тем не менее физическое истолкование полученных этим путем результатов представляется не совсем ясным².

3. Непосредственное измерение потенциала электрода в условиях, делающих невозможным образование двойного слоя. Эти условия осуществляются в случае жидких металлов с помощью капельного электрода Пашена-Гельмгольца. Если концентрация ионов, определяющих потенциал, с самого начала мала, например, если ртуть течет в раствор азотно-кислого калия, насыщенный тщательно водородом, то потенциал, соответствующий нулю заряда, устанавливается с некоторым приближением и при медленном капании, так что даже не встречается надобности в применении настоящего капельного электрода. Этот метод принципиально может быть распространен и на твердые металлы, но до сих пор подобные измерения не были произведены.

4. Зависимость пограничного натяжения металл/раствор от потенциала. Результаты, полученные этим методом в случае ртути и амальгам, хорошо совпадают с результатами 1-го и 2-го методов^{5, 14}.

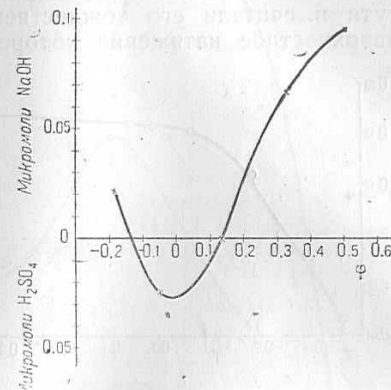


Рис. 3. Адсорбция $NaOH$ и H_2SO_4 из раствора Na_2SO_4 платинированной платиной

* Ср., например, измерения Фрумкина и Сервиса с амальгамами Tl и Cd ¹⁴.

Полученная этим путем нулевая точка заряда в случае ртути в растворах, не содержащих капиллярно-активных ионов, соответствует $\varphi = 0,5$; в случае жидкого галлия ¹⁷ в 0,1 норм. HCl — норм. KCl $\varphi = 0,9$; и в случае 41% амальгамы таллия в норм. Na₂SO₄ $\varphi = 0,93$ ¹⁸.

Несколько лет назад Бенневиц и Делижаннис оспаривали правильность определения максимума электрокапиллярной кривой помощью капиллярного электрометра ¹⁹. По мнению этих авторов, максимум электрокапиллярной кривой оказывается совершенно на другом месте, чем это принимают обычно, а именно в нашем обозначении при $\varphi = -0,2$, если снимать кривую в отсутствии тока, т. е. изменяя потенциал ртути не поляризацией, а разбавлением. Поверхностное натяжение определялось при этом по весу капель. Фрумкин и Обручева ²⁰ указали на источник ошибки в методе Бенневица и Делижанниса, а именно: последние определяли потенциал покоящейся ртути и считали его тождественным потенциалу капающей ртути, поверхностное натяжение которой измерялось; допущение это при

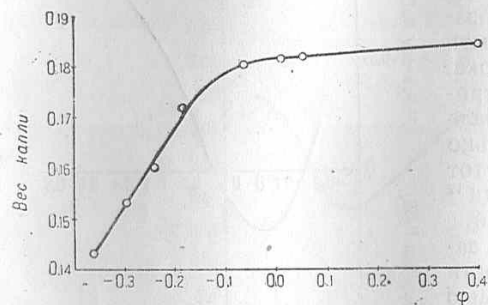


Рис. 4.

малых концентрациях ионов ртути приводит к совершенно ложным результатам. В последней работе Бенневиц и Кюхлер ²⁴ признали правильность возражения, но все же доказывали, что по крайней мере в отсутствии посторонних солей максимум и при замыкании накоротко покоящейся и капающей ртути лежит приблизительно при $\varphi = -0,25$ *. Чтобы выяснить этот вопрос мною еще раз было предпринято экспериментальное исследование **. Не входя в подробное описание опытов, я хочу привести здесь только кривую, полученную в условиях, вполне соответствующих требованиям Бенневица и Кюхлера (рис. 4). Исследованные растворы не содержали посторонних электролитов и были тщательно насыщены водородом. Различные концентрации ионов Hg₂⁺⁺ получались в случае отрицательных значений φ разбавлением слабо подкисленного раствора Hg₂(NO₃)₂, а точки кривой, соответствующие $\varphi = 0,014$ и $\varphi = 0,050$, наблюдались просто в чистой воде при длительном насыщении водородом. Для того чтобы достигнуть значения $\varphi = 0,4$, раствор перед измерением освобождался от следов кислорода и ионов ртути катодной поляризацией. Во время измерений капающая и покоящаяся ртуть были всегда накоротко замкнуты без включения внешнего источника тока. Как видно, полученная кривая протекает монотонно; при возрастании φ поверхностное натяжение растет во всем исследованном интервале значений φ , и максимума в указанном Бенневицем месте не

* Здесь следует отметить, что в сильно разбавленных и поэтому плохо проводящих растворах, с которыми производятся измерения вблизи максимума, замыкание накоротко, как это видно из ориентировочного подсчета, не дает выравнивания разности потенциалов между покоящейся и капающей ртутью.

** Неопубликованные опыты. Брейндль и Зейлер ²² также не могли подтвердить данных Бенневица.

наблюдается. Пологий ход кривой при положительных значениях φ соответствует требованиям теории, ибо в этом интервале растворы очень разбавлены, двойной слой имеет диффузное строение и малую емкость. Так, например, в 10⁻⁵ - норм. растворе одновалентного электролита понижение поверхностного натяжения по известной формуле диффузного двойного слоя Гуи и Чампана на расстоянии 0,3 V от максимума электрокапиллярной кривой равно лишь 4,7 абс. ед., т. е. около 1%. Таким образом нет причин для того, чтобы на основании опытов Бенневица и Делижанниса сомневаться в правильности результатов обычных электрокапиллярных измерений ²³. В случае твердых металлов измерение пограничного натяжения металл/раствор не может быть осуществлено непосредственно. Тем не менее из измерений краевого угла можно вывести заключения о зависимости этой величины от потенциала, на что впервые было указано Меллером ²⁴, так как краевой угол θ , с которым пузырек газа сидит на металлической поверхности, определяется соотношением

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{13} - \sigma_{12}}{\sigma_{23}}, \quad (2)$$

где σ_{12} , σ_{13} и σ_{23} — соответственно пограничные натяжения на поверхностях раздела металл/раствор, металл/газ и раствор/газ. При изменении φ в первую очередь изменяется величина σ_{23} , и этим вызывается изменение θ , могущее быть измеренным непосредственно ²⁵.

Рис. 5 дает кривые зависимости θ от φ , наблюдаемые на ртути и платине ^{25-а}. Как видно, максимум значения краевого угла в случае ртути соответствует примерно тому же потенциалу, что и максимум электрокапиллярной кривой, как это можно было ожидать из уравнения (2). В случае платины максимум пограничного натяжения лежит около значения $\varphi = 0,0$, а в случае серебра при $\varphi \approx -0,3$.

5. Электрокинетические измерения. Эти последние могут быть использованы для определения заряда в том смысле, в каком эта величина нами понимается, лишь с осторожностью, так как дзета-потенциал очень чувствителен к адсорбционным процессам и может даже менять знак без того, чтобы существенно изменился общий заряд. Эти соотношения, как известно, были выяснены Фрейндлихом и его сотрудниками. В отдельных случаях, когда совершенно отсутствует специфическая адсорбция, нулевые точки электрокинетического потенциала и общего заряда могут тем не менее точно совпадать. Такой случай был найден Н. Бах, Пилояном и Криворучко ²⁶.

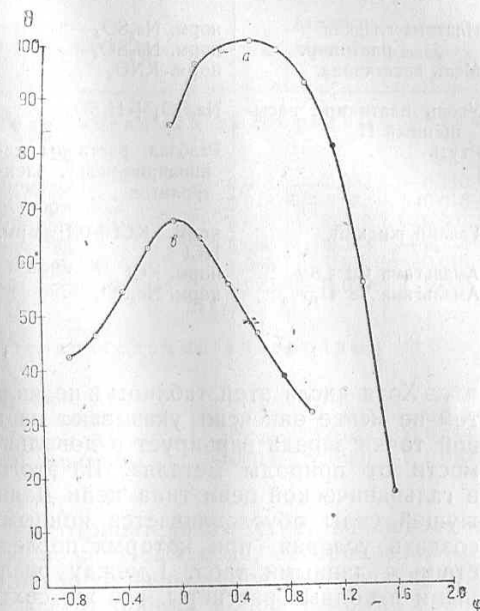


Рис. 5. Зависимость краевого угла от поляризации: а — ртуть, б — платина.

В табл. 1 сопоставлены результаты различных способов определения нулевой точки.

ТАБЛИЦА 1

Электрод	Раствор	Метод	Положение нулевой точки
Серебро гладкое	норм. Na_2SO_4	Краевой угол	$\sim -0,3$
Серебро травлен.	норм. KNO_3	Адсорбция, ток заряжения	$-0,3$
Платина гладкая	норм. Na_2SO_4	Краевой угол	$0,0$
Платинир.	норм. Na_2SO_4	Адсорбция	$0,15$
Медь восстановл.	норм. KNO_3	Адсорбция, ток заряжения	$0,32$
Уголь платинир., насыщенный H_2	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$	Адсорбция	$0,3$
Ртуть	Разбавл. растворы капиллярно-неакт. электролитов	Электрокапилляр. кривая, капельн. электрод, ток заряжения, краевой угол	$0,50$
Галлий жидкий	норм. $\text{KCl} + 0,1$ норм. HCl	Электрокапилляр. кривая	$0,9$
Амальгама Cd 4,8%	норм. KCl	Ток заряжения	$0,75$
Амальгама Te 41,5%	норм. Na_2SO_4	Электрокапилляр. кривая, ток заряжения	$0,93$

Хотя числа этой таблицы и не являются еще вполне надежными, тем не менее они ясно указывают на тот факт, что положение нулевой точки заряда варьирует в довольно широких пределах в зависимости от природы металла. Из этого следует между прочим, что в гальванической цепи типа цепи Даниеля только часть электродвижущей силы обуславливается ионными двойными слоями, ибо если создать условия, при которых последние исчезают, то в соответствии с данными табл. 1 между различными металлами, погруженными в водные растворы, все же сохраняется разность потенциалов. В случае комбинации — серебро/водный раствор/амальгама таллия/серебро — эта разность потенциалов, например, составляла бы 1,2 В. Эта разность потенциалов аналогична контактным потенциалам, которые наблюдаются между различными металлами в вакууме и могут быть локализованы частью на границах металл/вакуум, частью на границе между различными металлами. Имеющийся материал слишком ограничен для того, чтобы вывести заключение о связи между положением нулевой точки и другими свойствами металлов.

Рассматривая образование двойного слоя, мы принимали до сих пор во внимание лишь электростатическое притяжение ионов и оставляли в стороне вопрос о специфической адсорбции. В действительности же эта последняя играет большую роль в этих процессах, особенно в том случае, когда внешняя обкладка двойного слоя образована анионами, как это было впервые выведено из электрокапиллярных данных Гуи и Фрейндлихом. Мы не будем, однако, рассматривать здесь вопроса об адсорбции анионов на ртути, ибо в течение последних лет в этой области не появилось новых работ. Из табл. 2, в которой приведены результаты неопубликованной работы А. Жуховицкого об адсорбции KCl и KI на платинированном угле (содержа-

ние платины 0,5%), ясно видно, как электростатическая и специфическая адсорбции накладываются друг на друга при образовании двойного слоя. Адсорбированные количества, как и заряд поверхности угля ($\frac{e}{F}$), даны в миллиэквивалентах на 1 г угля. Величина заряда определялась в случае кислородного угля из количества появившихся в растворе ионов OH^- , в случае водородного угля из количества ионов H^+ . Адсорбция анионов Γ_A определялась непосредственно аналитически, адсорбция катионов Γ_K из соотношения

$$\frac{e}{F} = \Gamma_A - \Gamma_K.$$

Из этого сопоставления видно, что в децинормальном и сантинормальном * растворе KCl мы наблюдаем лишь эффекты, возникающие под влиянием электростатического притяжения или отталкивания. На положительном угле хлор адсорбируется положительно, а ионы калия отрицательно, на отрицательном же угле, наоборот, происходит положительная адсорбция ионов калия и отрицательная ионов хлора. В то же время, в растворах иодистого калия всегда, т. е. и на отрицательном угле, наблюдается положительная адсорбция ионов иода. Ионы иода, адсорбированные специфически, притягивают, кроме того, из раствора ионы калия, чем и обуславливается положительная адсорбция ионов калия на положительном угле в случае растворов иодистого калия **.

Отрицательный уголь в растворах KI при одинаковых концентрациях несет значительно меньший отрицательный заряд, чем в растворах KCl . Это происходит вследствие того, что в первом случае часть отрицательных зарядов двойного слоя связана с адсорбированными ионами иода, так что число зарядов на поверхности угля при равном

* Факт отрицательной адсорбции хлора на положительном угле в случае нормального раствора KCl может показаться удивительным. В действительности эта отрицательная адсорбция вызывается положительной адсорбцией растворителя, влияние которой довольно значительно в нормальных растворах. Можно было бы также сказать, что ионы хлора и калия обнаруживают на поверхности угля специфическую отрицательную адсорбцию, которая накладывается на притяжение свободными зарядами поверхности. Сходные явления наблюдаются для многих ионов и в случае поверхности ртути, так как целый ряд неорганических солей повышает поверхностное натяжение ртути вблизи максимума, т. е. когда поверхность ртути не очень сильно заряжена.

** По Миллеру ²⁷ положительный уголь адсорбирует из растворов неорганических солей чисто гидролитически, т. е. связывает только анион, причем в растворе выделяется эквивалентное количество ионов OH^- . Из табл. 2 видно, что это утверждение неправильно в случае раствора KI ; наряду с гидролитической адсорбцией здесь выступает ярко выраженная молекулярная адсорбция.

ТАБЛИЦА 2

2 г угля на 10 см³ раствора

Нач. концентр.	Заряд $\frac{e}{F}$	Адсорбция аниона Γ_A	Адсорбция катиона Γ_K
Положительный кислородный уголь			
норм. KCl	0,078	-0,032	-0,110
0,1 норм. KCl	0,048	+0,032	-0,016
0,01 норм. KCl	0,020	0,019	-0,001
норм. KI	0,080	0,203	+0,123
0,1 норм. KI	0,065	0,084	0,019
0,01 норм. KI	0,022	0,022	0,000

Отрицательный водородный уголь

0,1 норм. KCl	-0,045	-0,012	0,033
0,01 норм. KCl	-0,017	-0,002	0,015
0,1 норм. KI	-0,024	+0,034	0,058
0,01 норм. KI	-0,014	0,001	0,015

потенциале должно быть меньше. Заметим, наконец, что специфическая адсорбция ионов иода на угле не очень сильна и в норм. растворах разница между KCl и KI почти исчезает.

Интересным в теоретическом отношении и важным в практическом является вопрос об адсорбции на металлических поверхностях поливалентных ионов, особенно таких катионов, как Al^{+++} и Th^{++++} . Известное из коллоидной химии явление перезарядки часто истолковывается в том смысле, что этим ионам свойственна высокая специфическая адсорбируемость.

Тем не менее сомнительно, являются ли эти явления аналогичными таким, как, например, адсорбция аниона иода на поверхности ртути, и могут ли они быть описаны с помощью введения независимой от заряда специфической работы адсорбции иона. Против этого предположения говорит, во-первых, то обстоятельство, что поверхностное натяжение ртути в максимуме электрокапиллярной кривой по Гуи²⁸ не понижается солями поливалентных катионов. В случае электрокинетической перезарядки водородного угля солями Th мы как будто имеем случай адсорбции гидрата окиси тория²⁶.

Следующее обстоятельство, быть может, имеет значение для теории этого вопроса: при рассмотрении строения двойного слоя почти всегда принимается, что электрический потенциал в каждой точке раствора зависит лишь от расстояния от границы металл/раствор. Если мы исходим из этого предположения, как это делается, например, в теории Штерна²⁹, то неизбежно приходим к заключению, что падение потенциала в двойном слое происходит монотонно, если только не действуют специфические адсорбционные силы*. Однако можно прийти к иным выводам, если отказаться от выражения распределения потенциала рядом параллельных эквипотенциальных плоскостей и принять во внимание точечное строение двойного слоя. Если представить себе двойной слой состоящим из отдельных ионов, то уже из чисто электростатических соображений надо допустить, что вблизи поверхности происходит некоторое накопление ионов противоположного знака, избыточных по сравнению с числом зарядов на поверхности. Эти ионы в свою очередь будут притягивать противоположно заряженные ионы из раствора, так что падение потенциала в двойном слое будет происходить не монотонно, а с максимумом или минимумом. Условия здесь сходны с тем, что должно происходить при притяжении избыточных ионов заряженным центром, которое по Косселю³² дает возможность электростатически истолковать образование такого соединения как K_2PtCl_6 .

Естественно предположить, что эти явления выражены тем сильнее, чем выше заряд ионов, притянутых к поверхности. Однако количественный расчет этих представлений, к сожалению, упирается в значительные трудности, так что в настоящее время нельзя оценить, как велико в действительности влияние этой неоднородности двойного слоя.

Особого внимания заслуживает поведение ионов гидроксила, ибо специфическая адсорбция этих ионов тесно связана с образованием поверхностных окислов (ср. также дискуссию по докладу Л. К. Лепинь). В случае ртути ион гидроксила не относится к капиллярно-активным ионам в обычном смысле этого слова: присутствие

* Противоположное предположение было высказано Эйкенем³⁰, но впоследствии взято обратно им же самим³¹.

щелочи не понижает максимума поверхностного натяжения ртути, и вообще кроме анодного конца электрокапиллярной кривой поверхностное натяжение ртути при данном потенциале не зависит от pH раствора³³.

Однако, если положительный заряд ртутной поверхности достигает некоторого достаточно большого значения, то наступает довольно резко новая форма взаимодействия между ионами гидроксила и металлической поверхностью, как это видно из рис. 6*, на котором изображены анодные концы электрокапиллярных кривых (в абсолютных единицах) растворов KNO_3 с различным содержанием кислоты. Если увеличивать анодную поляризацию ртутной поверхности, то при определенном значении потенциала, зависящем от содержания кислоты, наблюдается резкое изменение направления электрокапиллярной кривой. Это явление наступает при тем более слабой анодной поляризации, чем меньше содержание кислоты в растворе; при более высоких значениях ϕ все кривые сливаются. Наблюдаемое явление может быть истолковано, лишь предполагая, что при определенном значении потенциала на поверхности ртути начинает образовываться окисная пленка. Вышеупомянутые опыты

Шлыгина указывают на возникновение такой окисной пленки и в случае платины. В то время как в интервале от 0,2 до $-0,35$ адсорбция кислоты постоянно возрастает (рис. 2) по мере того, как электрод делается более положительным (т. е. ϕ уменьшается) приблизительно при ϕ , равном $-0,35$, адсорбция кислоты начинает падать, и только ниже $\phi = -0,75$ анодная поляризация вызывает новое нарастание количества адсорбированных анионов. Это означает, что в интервале от $\phi = -0,35$ до $\phi = -0,75$ состояние поверхности претерпевает такое изменение, что тот же скачок потенциала может осуществиться при наличии меньшего количества адсорбированных ионов, так что часть адсорбированного электролита переходит обратно в раствор. Наиболее простое объяснение такого изменения состояния поверхности заключается в предположении об образовании поверхностной окисной или гидроокисной пленки. Эта последняя должна изменять скачок потенциала платина/раствор в ту же сторону, в которую изменяется под действием кислорода скачок потенциала платина/вакуум, а именно: в соответствии с дипольным характером связи платина-кислород, платина делается при этом более положительной. Поэтому, если при образовании окисной пленки сохранять суммарную разность потенциалов платина/раствор постоянной, то одновременно должно уменьшаться число положительных зарядов, происходящих от разряда ионов водорода на поверхности платины, а также число притянутых этими последними ионов

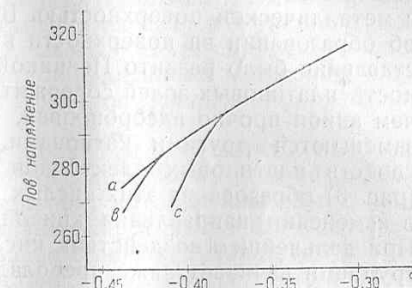


Рис. 6. a — $1/N KNO_3 + 0,1 N HNO_3$; b — $1/N KNO_3 + 0,01 N HNO_3$; c — $1/N KNO_3 + 0,001 N HNO_3$.

* По неопубликованным данным А. Городецкой. Патрик и Бахман³⁴ непосредственно наблюдали гидродитическую адсорбцию основания из солей ртути металлической ртутью, что прекрасно совпадает с результатами измерений поверхностного натяжения. Еще более ясно выражены такого рода явления на жидком галлии.

SO_4^{2-} , что и соответствует наблюдениям Шлыгина. Можно было бы также сказать, что при значениях φ , лежащих ниже $-0,35$, начинается специфическая адсорбция ионов OH^- , которые вытесняют частично ионы SO_4^{2-} .

Природа сил, действующих между поверхностью металла и адсорбированными ионами в этих случаях мало исследована; в частности, мы не можем судить о том, идет ли здесь речь о поляризационных силах, или о выявлении настоящих химических сил валентности, так что приходится пока воздержаться от дальнейшего обсуждения этого вопроса.

Те заключения, к которым приводят адсорбционные измерения в случае платины, находятся в соответствии с результатами, полученными другими методами: измерения поляризации³⁵ и наблюдения над пассивированием платино-водородного электрода³⁶ также указывают на то, что поверхность платины при некоторой определенной поляризации покрывается окисной пленкой.

Специфически адсорбированные на ртути ионы иода могут притягивать, как известно, в свою очередь катионы из раствора. Подобным же образом должны вести себя и ионы гидроксидов, связанные с металлической поверхностью. В этом случае мы можем говорить об образовании на поверхности кислого окисла. Аналогичное представление было развито Пенникойком³⁷, согласно которому поверхность платиновых золь содержит кислые соединения $Pt(OH)_6H_2$, причем анион прочно адсорбирован, а ионы водорода диссоциируют и замещаются другими катионами. При наблюдении адсорбционных свойств платиновых электродов в растворах нейтральных солей³⁸ (рис. 3) образование этих кислых поверхностных окислов выражается в изменении направления кривой, которое наступает ниже $\varphi = 0,0$. При дальнейшем воздействии кислорода адсорбция щелочи кислыми группами начинает даже преобладать над, так сказать, нормальной адсорбцией кислоты и при $\varphi < -0,13$ раствор в соприкосновении с платиной делается опять кислым так же, как в случае насыщения водородом.

В конце мне хотелось бы еще вернуться к проблеме водородного электрода, с учетом одного обстоятельства, о котором не упоминалось ранее. Если отрицательно заряженная поверхность находится в кислом растворе, то мы принимаем, что внешняя обкладка двойного слоя состоит из ионов водорода, так же, как, например, в растворе KCl она состоит из ионов калия. Этой простой картины достаточно для того, чтобы описать состояние поверхности ртути при катодной поляризации, ибо поверхностное натяжение ртути в кислом растворе при определенной катодной поляризации имеет то же значение, что и в нейтральном. Иначе обстоит дело в случае металла, который обладает, как платина, высоким адсорбционным потенциалом по отношению к водороду. Совершенно так же, как сухая платина, адсорбирует при комнатной температуре водород уже при низких давлениях до образования одноатомного слоя*, и поверхность платинового электрода должна нести водородную обкладку, если только потенциал электрода не является значительно более анодным, чем обратимый водородный потенциал в том же растворе. Существование этого адсорбированного слоя газа подтверждается ненормально высокими значениями емкости поляризации

* Ср. доклад Р. Х. Бурштейн.

поверхности платины, которая по измерениям Боудена в кислых растворах в интервале между обратимым водородным и обратимым кислородным потенциалами равна $5 \cdot 10^{-4} \text{ pF}$ на 1 см^2 . Боуден приписывает адсорбированным атомам водорода (а также атомам кислорода) дипольный момент и принимает, что весь скачок потенциала металл/раствор вызывается этими диполями. Это предположение не совместимо с термодинамикой, на что указали Эрдей-Груз и Фольмер³⁹.

Действительно, при заданном скачке потенциала металл/раствор и при заданной концентрации ионов водорода в растворе равновесное давление водорода полностью определяется уравнением Нернста, из этого же давления по адсорбционной изотерме определяется концентрация атомов водорода на поверхности платины. Скачок же потенциала, производимый диполями при этой концентрации атомов водорода, мог бы только случайно соответствовать скачку потенциала металл/раствор, из которого мы исходили*.

Таким образом для того чтобы удовлетворить условиям равновесия в случае платинового электрода, насыщенного водородом, нельзя ограничиться ни одной ионной, ни одной атомной обкладкой, а следует принять во внимание и ту и другую. Как разлагается суммарный скачок потенциала количественно на скачок в двойном ионном слое и на дипольный эффект, этого сейчас еще нельзя определить, но можно надеяться, что комбинированные измерения электродной емкости и адсорбционных эффектов поведут к разрешению этого вопроса.⁴¹

В настоящем реферате я не предполагал осветить проблему адсорбции ионов на металлических поверхностях во всех ее деталях и затронул в первую очередь те вопросы, которые связаны с областью моих собственных работ. Заканчивая, я хотел бы указать на то, что, по моему мнению, исследование строения границы металл/раствор представляет не только самостоятельный интерес, но является и необходимой предпосылкой для дальнейшего развития всей электрохимии.

Примечание при корректуре. Опыты, проведенные в течение 1933 г. Прокуринным и Борисовой, показали, что положение нулевой точки серебра, определенное методами 1 и 2, сильно зависит от условий его обезгаживания. Значение $\varphi = -0,23$ нельзя поэтому рассматривать в настоящее время как постоянную, характерную для чистой поверхности серебра. Это же относится, вероятно, и к нулевой точке меди. Работа с серебром продолжается.

* Эрдей-Груз и Фольмер пользовались не этими общими соображениями, а более специальным аргументом: они указывают на то, что только плотность ионной обкладки может изменяться линейно в зависимости от разности потенциалов, что соответствует результатам опытов Боудена, в то время как в случае обкладки из незаряженных атомов должна наблюдаться логарифмическая зависимость между адсорбированным количеством и разностью потенциалов. Однако это заключение правильно лишь для того случая, когда можно пренебречь силами, действующими между адсорбированными атомами. Если же принять, что между адсорбированными атомами существуют значительные отталкивающие силы, то плотность обкладки должна изменяться и в случае атомов примерно линейно с разностью потенциалов по крайней мере до тех пор, пока последняя остается в известных границах. Действительно, линейная зависимость плотности атомного слоя от разности потенциалов соответствует логарифмической адсорбционной изотерме электрохимически активного газа; в случае же наличия больших отталкивающих сил в поверхностном слое такая логарифмическая зависимость между адсорбированным количеством и давлением газов и должна иметь место, как это следует, например, из измерений скорости испарения слоев цезия на вольфраме при различных степенях заполнения поверхности⁴⁰.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фрумкин и Обручева, Ztschr. anorg. Chem. 158, 84, 1926.
2. Lange u. Berger, Ztschr. Electrochem. 36, 171, 1930.
3. Брунс и Зарубина, Ж. физ. хим. 2, 680, 1931.
4. Lange u. Berger, loc. cit., Ztschr. f. physik. Ch. (A) 147, 470, 1930; Andauer u. Lange, там же, 156, 241, 1931.
5. Ср. Erg. der exakten Naturwissenschaften 7, 242.
6. Philpot, Phil. Mag. 775, 1932.
7. Bowden & Rideal, Proc. Roy. Soc. (A) 120, 59, 1928.
8. Erdey-Gruz u. Kromrey, Ztschr. physik. Chem. (A) 157, 213, 1931.
9. Ср., например, Брунс и Фрумкин, Ж. физ. хим. 1, 219, 1930.
10. Фрумкин, Phil. Mag. 40, 373, 1920.
11. Проскурнин и Фрумкин, Ztschr. physik.-Chem. (A) 155, 29, 1931.
12. Проскурнин, Журн. физ.-хим. 3, 91, 1932.
13. Ср., Фрумкин, Kolloidzeitschr. 51, 123, 1930. Дальнейшие работы Ztschr. phys.-Chem. (A) 150, 421, 1930; Журн. физ. хим. 1, 219, 1930; 2, 271, 545, 680, 1931; 3, 97, 1932.
14. Фрумкин и Сервис, Ж. физ. хим. 1, 52, 1930.
15. Billitzer, Monatsh. Chem. 53/54, 813, 1929.
16. Bennewitz, Ztschr. physikal. Chem. 124, 115, 1926.
17. Фрумкин и Городецкая, Ztschr. physikal. Chem. 136, 215, 1928.
18. Фрумкин и Городецкая, Ztschr. physikal. Chem. 136, 451, 1928.
19. Bennewitz u. Delijannis, Ztschr. physikal. Chem. 125, 144, 1927.
20. Фрумкин и Обручева, Ztschr. physikal. Chem. 138, 246, 1928.
21. Bennewitz u. Küchler, Ztschr. physikal. Chem. (A) 153, 443, 1931.
22. Breindl u. Söllner, Ztschr. Elektrochem. 38, 843, 1932.
23. Ср. König u. Lange, Ztschr. Elektrochem. 35, 686, 1929.
24. Möller, Ztschr. physikal. Chem. 65, 226, 1908.
25. Подробнее см. Фрумкин, Городецкая, Кабанов и Некрасов, Журн. физ. хим. 3, 351, 1932.
- 25а. Городецкая и Кабанов, Журн. физ. химии 4, 529, 1933.
26. Бах, Пилоян и Криворучко, Koll-Ztschr., в печати.
27. Miller, Coll. Symp. Mon. 5, 55, 1928.
28. Gouy, Ann. chim. et phys. (7), 29, 145, 1903.
29. Stern, Ztschr. Elektrochem. 30, 508, 1924.
30. Eucken, Ztschr. physikal. Chem. (B) 1, 375, 1928.
31. Eucken, Lehrbuch der chemischen Physik., 1930, стр. 571.
32. Kossel, Ztschr. Elektrochem. 26, 317, 1920.
33. Фрумкин и Городецкая, Ztschr. physikal. Chem. 136, 226, 1928.
34. Patrick a. Bachman, Journ. Physic. Chem., 30, 134, 1926.
35. Bowden, Proc. Roy. Soc. (A) 125, 446, 1929.
36. Volmer и Thalinger, Ztschr. physikal. Chem. (A).
37. Pennicuik, Koll.-Ztschr. 49, 407, 1929; Ztschr. physikal. Chem. (A) 148, 413, 1930.
38. См. также Kolthof a. T. Kameda, Journ. Amer. Chem. Soc., 51, 2888, 1929.
39. Erdey-Gruz u. Volmer, Ztschr. physikal. Chem. (A) 150, 203, 1930.
40. Ср. Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc. 54, 2827, 1932.
41. Фрумкин и Шлыгин, Доклады Акад. Наук, в печати (прим. при корр.)