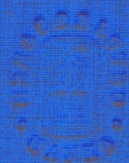


А. Н. ФРУМКИН

ПОТЕНЦИАЛЫ
НУЛЕВОГО
ЗАРЯДА





A. H. H. H.

Потенциалы нулевого заряда. Ф р у м к и н А. Н. М., «Наука», 1979, с. 260.

В монографии изложены и критически разобраны методы определения потенциалов нулевого заряда, разъяснено значение этой величины в электрохимической кинетике и теории адсорбции на поверхности металлов. Проанализировано историческое развитие и современное содержание представления о заряде электрода, рекомендованы наиболее достоверные значения потенциалов нулевого заряда.

Книга предназначена для научных сотрудников, преподавателей, аспирантов и студентов вузов, занимающихся различными вопросами электрохимии.

Таблиц 18. Иллюстраций 116. Библ. 1315 назв.

Ответственные редакторы:
доктор химических наук,
профессор Б. Б. ДАМАСКИН
и доктор химических наук
О. А. ПЕТРИЙ

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящая книга — это последний научный труд выдающегося советского электрохимика академика Александра Наумовича Фрумкина. Идеи А. Н. Фрумкина оказали исключительно плодотворное влияние на развитие современной теоретической электрохимии и привели к созданию одного из важнейших ее разделов — кинетики электродных процессов. Большую роль при этом сыграло фундаментальное представление о потенциале нулевого заряда электрода, которое было впервые введено А. Н. Фрумкиным в 1927 г.

Введение понятия потенциала нулевого заряда позволило разрешить проблему Вольта и дать научную интерпретацию попыткам ряда исследователей измерить или рассчитать «абсолютный» электродный потенциал. Развитие электрохимии в последние пятьдесят лет выявило ту роль, которую играют потенциалы нулевого заряда в электрокапиллярных и электрокинетических явлениях, в строении двойного электрического слоя и адсорбции на электродах ионов и нейтральных органических молекул, в явлениях смачивания и физико-химической механике твердых тел, фотоэмиссии электронов из металла в раствор и, наконец, в электрохимической кинетике. Все это говорит о том, что понятие потенциала нулевого заряда является одним из основополагающих понятий электрохимии и физической химии поверхностных явлений.

Со времени введения понятия потенциала нулевого заряда был разработан ряд экспериментальных методов измерения этой величины и появились сводные таблицы потенциалов нулевого заряда металлов. Однако не все эти методы были достаточно строго обоснованы и соответственно не все полученные значения потенциалов нулевого заряда оказались одинаково надежными. Поэтому нередко значения потенциалов нулевого заряда, приводимые для одного и того же металла разными авторами, существенно различались. Имеющиеся в литературе обзоры, посвященные потенциалам нулевого заряда, были написаны без строгого критического анализа как теоретической обоснованности отдельных методов, так и надежности экспериментальных измерений. Как отмечал А. Н. Фрумкин, «критерием при выборе метода определения потенциала нулевого заряда должна служить обоснованность теории, из которой этот метод исходит, а полученные опытные данные должны содержать в себе доказательство применимости теории к данному конкретному случаю».

Так появилась необходимость написания обстоятельной обзорной статьи по потенциалам нулевого заряда. Однако в дальнейшем А. Н. Фрумкин решил более детально проанализировать теорию явлений, связанных с понятием потенциала нулевого заряда, а также дать исторический обзор развития представлений о заряде электрода. В результате работа над этой темой растянулась на несколько лет, а подготовленный материал далеко перерос размеры намеченной вначале обзорной статьи.

В ходе анализа проблемы потенциала нулевого заряда во время написания книги у А. Н. Фрумкина возникали новые идеи, которые привели к постановке новых экспериментальных исследований. Часть этих исследований была выполнена сотрудниками Института электрохимии АН СССР и кафедры электрохимии МГУ; поступающие данные включались в книгу, что делало ее все более современной, но в то же время затрудняло ее завершение. Необходимо отметить также большой интерес к проблеме потенциала нулевого заряда в 1960—1970 гг. со стороны зарубежных электрохимиков, следствием которого явилось большое число зарубежных публикаций по этой проблеме. Отразить в книге все полученные материалы А. Н. Фрумкин не успел. Поэтому, кроме редакционной подготовки рукописи, нашей задачей явилось также дополнение ее изложением новых экспериментальных данных и вытекающих из них теоретических выводов. Это дополнение проводилось нами на основе работ А. Н. Фрумкина и его сотрудников, опубликованных в 1975—1976 гг. и после его смерти.

Приводимые в таблицах 4-1, 4-2, 5-2, 8-3 и 8-5 значения потенциалов нулевого заряда А. Н. Фрумкин рассматривал как наиболее надежные, которые можно рекомендовать для дальнейшего использования. К сожалению, такие надежные значения потенциалов нулевого заряда определены пока для небольшого числа металлов. Кроме того, они в большинстве случаев относятся к поликристаллическим электродам, кристаллографическая неоднородность которых, как показано в книге, может вызвать ряд серьезных осложнений в привычной для нас интерпретации экспериментальных данных. Таким образом, объектом будущих исследований является переход к монокристаллическим электродам с выведенными гранями, определение потенциалов нулевого заряда металлов, для которых эти величины пока не получены, проведение систематических измерений потенциалов нулевого заряда в неводных растворителях, а также получение более надежных данных по работам выхода металлов.

Кроме основного материала книги, содержащего глубокий научный анализ проблемы, дающего рекомендованные значения потенциалов нулевого заряда и предопределяющего объекты и направления дальнейших исследований, огромную ценность представляет также собранная в книге библиография, которая содержит практически все работы, опубликованные по рассматриваемым вопросам за последние 100 лет. Все это говорит о том, что настоящая монография станет необходимой для каждого электрохимика. Мы выражаем уверенность, что ее с большим интересом прочтут также физико-химики и специалисты, работающие в области химии поверхностных явлений.

Мы глубоко признательны доктору химических наук Э. Г. Переваловой, предоставившей нам рукопись и черновые наброски и заметки, отписки статей, которые были подготовлены А. Н. Фрумкиным для дальнейшей работы над книгой. Мы благодарны сотрудникам Института электрохимии АН СССР и кафедры электрохимии МГУ за подбор иллюстративного материала и А. С. Гурылевой за большую работу по подготовке рукописи.

Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий

ИСТОРИЧЕСКОЕ РАЗВИТИЕ
ПОНЯТИЯ О ЗАРЯДЕ ЭЛЕКТРОДА

Представление о двойном электрическом слое было введено Гельмгольцем в середине прошлого века [1, 2]. Гельмгольц указал, рассматривая распределение зарядов при соприкосновении двух тел, «что на противоположных сторонах плоскости, в чрезвычайно малых расстояниях друг от друга, возникают два слоя, из коих один содержит столько же положительного электричества, сколько другой отрицательного» («daß sich auf den entgegengesetzten Seiten einer Fläche, in ausserordentlich geringer Entfernung von einander zwei Schichten ausbilden, deren eine ebensoviel positive Elektrizität enthält, wie die andere negative»).

В появившейся в 1873 г. работе «О гальванической поляризации в жидкостях, свободных от газов» Гельмгольц пояснил механизм образования двойных слоев при электролизе [3]. Двойные слои образуются за счет приближения положительно заряженного водорода к одному электроду и отрицательно заряженного кислорода к другому, но так, чтобы обмен электричества между электродом и названными составными частями был бы невозможен. Эта формулировка близка к той, которую мы применяем в настоящее время к «идеально поляризуемым» электродам. При этом, по Гельмгольцу, каждый электрод образует с жидкостью конденсатор исчезающе малой толщины.

Несколько раньше Варли [4—6] произвел первые измерения емкости платиновых электродов. Эта проблема привлекает наше внимание и сейчас, более чем через 100 лет после появления работы Варли, положившего таким образом начало количественному исследованию двойного электрического слоя. Предполагая, что между электродом и водой находится слой газа, Варли нашел, что толщина двойного слоя составляет $0,8 \cdot 10^{-9}$ дюйма ($0,2 \text{ \AA}$). Однако Варли считал возможным, что диэлектрическая постоянная прослойки (по современной терминологии) равна 5 или даже больше. Это привело бы рассчитанную им толщину к $1 \text{ \AA}$, что уже приближается к современным оценкам. Варли констатировал также изменение электрического состояния ртути в растворе серной кислоты при сокращении ее величины ее поверхности. Если ртути был сообщен слабый отрицательный заряд, недостаточный для выделения водорода, то после резкого сокращения ее поверхности (примерно в 240 раз) можно было наблюдать появление пузырьков водорода, особенно в присутствии платиновой проволоки. По выражению Варли, «сокращение поверхности концентрирует поляризацию». Поляризация, по Варли, зависела от присутствия на поверхности водорода в момент выделения.

Такое представление о природе поляризации ртути получило в то время широкое признание. Так, в статье Липпмана 1873 г. [7] говорится, что в результате соприкосновения с раствором серной кислоты ртуть «поля-

ризуется водородом». Любопытно, что попытки, хотя и безуспешные, обнаружить на поверхности катодно поляризованной ртути адсорбированный атомарный водород предпринимались и до настоящего времени некоторыми японскими авторами (см., например, [8]). Упомянутая концепция Липпмана подверглась критическому разбору со стороны Квинке [9]. Квинке правильно поставил вопрос о токе, который идет между свежесформированной и находившейся уже долгое время в соприкосновении с раствором поверхностью металла, но в остальном его критика Липпмана была ошибочной. Квинке исходил из представлений, развитых им ранее [10] в связи с рассмотрением движения «материальных частиц под влиянием электричества», в частности открытого Рейссом в 1807 г. в Москве явления «электрического эндосмоса»¹.

На дальнейшее развитие электрохимии большее влияние оказало устройство, в котором использовалось не сокращение, а увеличение поверхности металла, а именно капельный электрод, предложенный Гельмгольцем [11] для определения потенциала нулевого заряда (пнз). Гельмгольц делает вывод: «Из этого я заключаю, что, когда изолированная масса ртути, от которой быстро отделяются капли, соприкасается с электролитом через капающий капилляр, ртуть и электролит не могут иметь различных потенциалов. Ибо, если бы они их имели, так, например, если бы ртуть была положительной, то каждая падающая капля образовывала бы на своей поверхности двойной слой, который бы уносил из ртути положительный заряд, и все более и более снижал ее положительный потенциал, пока последний не сделался бы равным потенциалу жидкости». На опыте предложение Гельмгольца было впервые реализовано Кёнигом [12].

Гельмгольц указал и источник положительных зарядов на свежесформированной поверхности — атомы растворенного кислорода. Диффундируя к поверхности ртути, последние могут отдавать ей положительный заряд. Приобретающие при этом отрицательный заряд атомы кислорода образуют, по Гельмгольцу, обращенную к раствору вторую обкладку двойного электрического слоя. Напрашивающийся отсюда вывод о желательности обезгаживания раствора для повышения эффективности капельного электрода был, однако, использован лишь через полвека [13, 14].

Метод определения пнз с помощью капельного электрода сохранил свое значение и на сегодня, но представление Гельмгольца, согласно которому при пнз исчезает разность потенциалов между электродом и раствором, хотя и естественное в то время, привело к тому, что определение пнз долгое время связывалось с ошибочными попытками нахождения абсолютных значений отдельных разностей потенциалов.

Другим истоком учения о двойном электрическом слое явились работы Липпмана [7, 15, 16]. Липпман сконструировал капиллярный электрометр — прибор, позволяющий установить количественную зависимость поверхностного натяжения ртути от потенциала², и заложил основы тер-

¹ На основании этой работы Квинке иногда приписывается приоритет в введении представления о двойном электрическом слое, для чего, однако, по нашему мнению, нет достаточных оснований.

² Работе Липпмана предшествовал ряд наблюдений качественного характера над изменением формы ртутных электродов при изменении заряда поверхности; литература этого периода приведена в мемуаре Липпмана 1875 г. [16].

модинамической теории электрокапиллярности] выводом прославленного уравнения

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi} = -Q. \quad (1-1)$$

Здесь σ — пограничное натяжение на границе ртуть/раствор электролита³; φ — потенциал электрода; Q — величина, которую Липпман называл «электрической емкостью единицы поверхности при постоянной разности потенциалов» («capacité électrique de l'unité de surface a différence électrique constante»).

Как видно из самого определения, Q обозначает количество электричества, которое необходимо сообщить электроду при увеличении его поверхности на единицу для того, чтобы потенциал его оставался постоянным. При этом Липпман не использовал какого-либо представления о строении двойного электрического слоя. Однако в более поздних работах [18, 19] Липпман исходя из представлений Гельмгольца рассматривал уже величину Q как заряд поверхности электрода, полагая, что она пропорциональна разности потенциалов между металлом и раствором. Это предположение приводило к параболическому соотношению

$$\sigma = \sigma_{\max} - \frac{C}{2} \varphi_0^2, \quad (1-2)$$

где потенциал $\varphi_0 = 0$ соответствует $\sigma = \sigma_{\max}$; C — емкость молекулярного конденсатора.

Термодинамическая теория электрокапиллярности получила дальнейшее развитие благодаря Гиббсу [17] и Планку [20]. Согласно Гиббсу, правая часть уравнения (1-1) выражает поверхностную плотность адсорбированного электрохимически активного вещества, выраженную в электрических единицах. Гиббс предполагал, что в случае ртути, катодно поляризованной в растворе H_2SO_4 в капиллярном электрометре Липпмана, таковым является водород. Это соответствовало представлениям о природе поляризации ртути в том виде, как они изложены у Варли и в ранних мемуарах Липпмана. Уравнение (690) Гиббса [17], изменяя обозначения и выражая поверхностный избыток в электрических единицах, можно переписать следующим образом:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi} = \Gamma_{\text{H}}. \quad (1-3)$$

Как указал Гиббс, возрастанию σ при росте катодной поляризации, т. е. согласно (1-1) положительному заряду поверхности, соответствует отрицательное Γ_{H} .

Уравнение (1-3) формально совпадает с одним из уравнений современной теории электрокапиллярности обратимого платиноводородного электрода (см. [21, уравнение (12)]). Отрицательное значение Γ_{H} для водородного электрода означало бы, что при образовании двойного электрического слоя водород выделяется в результате разряда ионов водорода,

³ В общем случае, следуя Гиббсу [17], мы будем обозначать через σ обратимую работу образования единицы поверхности раздела, которая совпадает с пограничным натяжением только для жидкостей. В тех случаях, когда это различие существенно, мы будем обозначать поверхностное натяжение через γ . К этому вопросу, на который обратили должное внимание лишь сравнительно недавно, мы вернемся в гл. 2.

отдающих свои положительные заряды поверхности. Для платиноводородного электрода в растворе H_2SO_4 такой процесс в принципе возможен при потенциалах значительно более положительных потенциала обратимого водородного электрода. Он, по-видимому, может быть реализован в случае активированного угля, на поверхность которого нанесены небольшие количества платины (водородный уголь) [22]. Для случая ртутного электрода в растворе H_2SO_4 конкретизация Гиббса была, конечно, неправильна.

Райс в [23] дает иное истолкование отрицательному значению правой части уравнения (1-3). Согласно Райсу, последнее означает недостаток ионов водорода в ионной обкладке двойного слоя, компенсирующий положительный заряд поверхности ртути. Нам кажется, однако, что формулировки Гиббса не дают оснований для такого толкования, к тому же приписывающего Гиббсу ошибочное представление о строении двойного слоя⁴.

Планк [20] вывел уравнение (1-1) для совершенно (или полностью) поляризуемого электрода («vollkommen polarisierbare Elektrode»), т. е. электрода, состояние которого полностью определяется пропущенным через него количеством электричества, подчеркивая, что этим не устанавливается какая-либо связь между этой величиной и свободными зарядами по обе стороны поверхности электрода. Это толкование существенно отличалось от восходящего к Гельмгольцу определения, согласно которому Q выражает именно плотность свободных зарядов на поверхности металла. Здесь уже выявляется расхождение между двумя истолкованиями величины Q , соответственно основанными на термодинамике и электростатистике, расхождение, которое получило свое полное разрешение только в наше время. Работа Планка до недавнего времени не учитывалась в последующих исследованиях, а если и цитировалась, то ошибочно (ср. [24]).

В период, последовавший за первыми работами Гельмгольца и Липпмана, благодаря применению капиллярного электрометра и капельного электрода был накоплен большой опытный материал. Вскоре было обнаружено смещение максимума электрокапиллярной кривой и потенциала капельного электрода под влиянием адсорбции поверхностно-активных анионов [25—29], причем оказалось, что и в присутствии таких анионов капельный электрод при соблюдении надлежащих условий опыта принимает потенциал максимума электрокапиллярной кривой [26]. При истолковании этого результата проявилось, однако, непонимание содержания уравнения Липпмана, с которым мы часто встречаемся и позже. Если понимать величину Q так, как понимал ее первоначально Липпман, то легко показать, что при увеличении поверхности металла без подвода электричества извне величина Q должна стремиться к нулю, а величина σ — к своему максимальному значению, независимо от того, при каком потенциале Q обращается в нуль. Однако, исходя из представления Гельмгольца о механизме действия капельного электрода, следовало ожидать, что потенциал капельного электрода (абсолютный нуль потенциала), измеренный относительно некоторого электрода сравнения, не должен зависеть от природы раствора. Что этот вывод не оправдывается на опыте,

⁴ В действительности в ионной обкладке двойного слоя на ртути в растворе H_2SO_4 при положительном заряде поверхности имеется не недостаток, а избыток ионов H_+ за счет сверхэквивалентной адсорбции ионов SO_4^{2-} .

было ясно уже в 1894 г. Ротмунду [27]. Несколько ранее Пашен [26], стараясь сохранить трактовку Гельмгольца, относил расхождения между потенциалами капельного электрода, измеренными в различных растворах, за счет разностей потенциалов между растворами электролитов. После того как природа этих разностей потенциалов была объяснена Нернстом [30] и Планком [31], такое объяснение сделалось, естественно, невозможным.

Представление о механизме возникновения разности потенциалов, развитое Нернстом [32, 33], которое пришло на смену представлению Гельмгольца, не решало этого противоречия. Теория Нернста использовала частично идеи Варбурга [34], обратившего впервые внимание на роль растворенной ртутной соли в электрокапиллярных явлениях. Обнаружив образование ртутной соли в серной кислоте, которая была в соприкосновении со ртутью на воздухе, Варбург объяснил понижение поверхностного натяжения адсорбцией (по терминологии Варбурга — «сгущением») ртутной соли на поверхности ртути, а его повышение при катодной поляризации — уменьшением этого «сгущения». При этом, однако, Варбург не связывал адсорбцию ртутной соли с возникновением двойного электрического слоя.

Это было сделано Нернстом в его осмотической теории возникновения разности потенциалов между металлом и раствором. Согласно Нернсту, знак возникающей разности потенциалов зависит от соотношения между осмотическим давлением ионов металла в растворе p и упругостью раствора металла P . Если $p > P$, ионы металла переходят из раствора на его поверхность и заряжают ее положительно, в результате чего концентрация этих ионов в растворе падает в соответствии с представлениями Варбурга. При $p < P$ процесс идет в обратном направлении, а значению $p = P$ соответствует незаряженная поверхность металла. Теория Нернста объясняла возникновение нисходящей ветви электрокапиллярной кривой, что представляло затруднения в рамках теории Варбурга. Но так как другие возможности возникновения разности потенциалов, помимо процесса ионизации металла, Нернстом не предусматривались, то из этой теории, как и из теории Гельмгольца, вытекало, что при пиз должна исчезать разность потенциалов металл/раствор. При явном противоречии опытных данных этому выводу совпадение потенциалов максимума σ и капельного электрода, которое Смит и Мосс [35] называли «законом Пашена», казалось непонятным. Это нашло выражение в формулировке, приведенной в первом издании известной монографии Фрейндлиха [36]: «Только когда смещение σ_{max} на σ , ϕ -кривой будет объяснено количественно, можно будет сказать, почему совпадение с поведением капельного электрода так велико». Даже в 1931 г. Биллитцер [37] мог писать: «Все же причина этого совпадения (подразумевается закон Пашена. — Прим. авт.) сегодня еще покрыта мраком».

Попытка объяснить закон Пашена, не входя в противоречие с теорией Нернста, была сделана Крюгером [38]. Следуя Нернсту, Крюгер принимал, что заряд ртути обращается в нуль при определенной концентрации ее ионов и, следовательно, при постоянном значении потенциала электрода, а наблюдавшиеся на опыте смещения потенциала максимума σ и капельного электрода вызваны адсорбцией комплексных соединений, образующихся при взаимодействии ионов ртути с поверхностно-активными

анионами. Согласно Крюгеру,

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \Phi} = -\varepsilon - F(k-1)c\delta, \quad (1-4)$$

где ε — плотность заряда поверхности электрода; c — концентрация ртутной соли в объеме раствора; k — коэффициент ее распределения между поверхностным слоем толщиной δ и объемом раствора; F — число Фарадея. Комплексообразование приводит к возрастанию величины c при заданном потенциале электрода и к отклонению потенциалов максимума σ и капельного электрода от значения, соответствующего $\varepsilon = 0$. Таким образом, термодинамически правильный вывод Крюгера связывал выполнение закона Пашена с определенным (как мы знаем сегодня, вообще говоря, неправильным) представлением о строении двойного электрического слоя.

Для того чтобы продвинуться дальше, следовало признать общую применимость термодинамического соотношения (1-1) и полностью отказаться от представления об исчезновении разности потенциалов металл/раствор в максимуме электрокапиллярной кривой. Однако электрохимики неохотно шли по этому пути. Вместо этого ван Лаар [39] предлагал ввести поправочный член в уравнение Липпмана⁵. Даже Гуи, чья трактовка электрокапиллярных явлений далеко опережала его время, упоминая о возможности возникновения разности потенциалов за счет ориентировки молекул растворителя — воды, в 1908 г. осторожно говорил [42]: «Рассмотрение этой гипотезы в настоящее время, по-видимому, не может принести пользы» («Il ne paraît pas utile pour le moment de s'arrêter à cette hypothèse»). Тем не менее сопоставление электрокапиллярного поведения ртути и концентрированной амальгамы сплава Липповица в растворах H_2SO_4 и HCl привело его однозначно к выводу, что, по крайней мере в некоторых случаях, разность потенциалов металл/раствор не обращается в нуль в максимуме электрокапиллярной кривой. Последнее сделалось очевидным после открытия Гуи смещения максимума электрокапиллярных кривых под влиянием адсорбции органических веществ [43]⁶.

Сопоставление вычисленных по уравнению (1-1) и измеренных на опыте значений Q , а также потенциалов максимума электрокапиллярных кривых и капельных электродов в присутствии различных адсорбирующихся веществ, в частности органических соединений, дало основание утверждать, что уравнение Липпмана сохраняет свою применимость независимо от механизма возникновения двойного слоя. Одновременно измерение электрокапиллярных кривых в неводных растворах сделало вероятным, что пнз смещается не только под влиянием адсорбции поверхностно-активных анионов или посторонних дипольных молекул, но и что положение пнз определяется также и ориентацией молекул растворителя. Таким образом, было показано, что независимо от выбора состава раствора нельзя приравнивать нулю разность потенциалов между металлом и раствором при пнз [40, 45, 46].

⁵ Подробный критический разбор вывода ван Лаара был дан в [40]. Попытка исправлять термодинамические соотношения может вызвать удивление; тем не менее такие попытки продолжаются и в наше время (см., например, [41]).

⁶ Позже Гуи более определенно указал на возможность того, что и в отсутствие поверхностно-активных молекул и ионов разность потенциалов между электродом и раствором может отличаться от нуля [44].

Эти выводы представляются нам сейчас элементарными, но в то время противоречили общепринятой среди электрохимиков точке зрения. Анализ вывода уравнения электрокапиллярности, который основывался на общем адсорбционном уравнении Гиббса [17], записанном в виде

$$d\sigma = -Qd\varphi - \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad (1-5)$$

(Γ_i — гиббсовские поверхностные избытки; μ_i — химические потенциалы компонентов системы, за исключением того, адсорбция которого вызывает зарядение поверхности; φ — потенциал, измеренный относительно некоего постоянного электрода сравнения), показал, что правая часть уравнения (1-1) в общем случае не может быть приравнена плотности свободного заряда поверхности металла [40, 45]. Было выведено два соотношения, которые в обозначениях, предложенных в [21], имели бы вид

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi} = -\varepsilon - A_{Me+}, \quad (1-6)$$

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi} = -\varepsilon + A_{Me}. \quad (1-7)$$

Здесь A_{Me+} выражает избыток металла в ионной форме в поверхностном слое при постоянном составе металлической фазы, а A_{Me} — избыток растворенного в ртути металла в атомной форме в результате образования амальгамы при поляризации ртути и постоянном значении $[Me^+]$ в объеме раствора (величины A_{Me} и A_{Me+} выражены в электрических единицах). На примере амальгамы Zn в растворе $ZnSO_4$ было показано, что игнорирование второго члена в правой части уравнения (1-6) может привести к существенным ошибкам. Однако более общее значение различия между Q и ε и между величинами Γ_i и A_i не было учтено в полной мере, что привело к неправильному начертанию уравнения (1-7).

В последующий период уравнения (1-6) и (1-7) длительное время не находили практического применения. Основное внимание было сосредоточено на строении двойного электрического слоя. В задачу настоящей книги не входит рассмотрение фундаментальных исследований строения двойного слоя, связанных с именами Гуи, Чапмена, Штерна, Есина, Грама, продолженных позже Эршлером, Парсонсом, Дамаскиным, Макдональдом, Левином, Левичем, Крыловым, Кирьяновым, Пэйном и др., поскольку в последнее время появился ряд обзоров, достаточно полно освещающих эту проблему [47—56].

Начиная с 1934 г. в работах по теории электрокапиллярности и двойному электрическому слою широко использовалось введенное Кёнигом [57] представление об идеально поляризуемом электроде, т. е. электроде, на поверхности которого не происходит перехода заряженных частиц между обеими обкладками двойного электрического слоя⁷. В случае идеально поляризуемого электрода липпмановская электроемкость при по-

⁷ «Идеально поляризуемый» электрод Кёнига не идентичен «совершенно поляризуемому» электроду Планка. Так, платиноводородный электрод, на поверхности которого имеется адсорбированный водород, в определенном интервале потенциалов является совершенно поляризуемым, но не идеально поляризуемым в смысле Кёнига [21, 58].

постоянном потенциале делается тождественной плотности заряда металлической обкладки двойного электрического слоя, так что

$$d\sigma = -ed\varphi - \sum_i \Gamma_i d\mu_i, \quad (1-8)$$

где индекс i относится теперь уже ко всем компонентам системы, а потенциал φ измеряется относительно постоянного электрода сравнения [59-60]. При изменении состава раствора использование постоянного электрода сравнения вызывает затруднения, связанные с необходимостью учета разности потенциалов между двумя растворами электролитов. Поэтому широкое применение получили соотношения, которые в простейшем случае имеют вид

$$d\sigma = -ed\varphi_A - \Gamma_C d\mu_{CA}, \quad (1-9)$$

$$d\sigma = -ed\varphi_C - \Gamma_A d\mu_{CA}. \quad (1-10)$$

Здесь потенциал φ_A измерен относительно электрода сравнения, обратимого по аниону фона, потенциал φ_C — относительно электрода сравнения, обратимого по катиону фона; Γ_C и Γ_A — гиббсовские адсорбции соответственно катиона и аниона фона; μ_{CA} — химический потенциал соли CA . Положение границы раздела определено условием $\Gamma_{H_2O} = 0$.

Уравнения типа уравнений (1-9) и (1-10) были выведены в [61], а исходя из адсорбционных представлений — в [62]. При уменьшении концентрации фона потенциалы электродов сравнения в уравнениях (1-9) и (1-10) сдвигаются к $\pm \infty$, что является недостатком этого способа начертания уравнения электрокапиллярности. Выход из этого положения был указан в [63]. Если относить потенциал электрода к некоторому воображаемому электроду сравнения, потенциал которого равен полусумме потенциалов электродов, обратимых относительно катиона и аниона, то уравнение электрокапиллярности идеально поляризуемого электрода в общем случае приобретает вид

$$d\sigma = -ed\varphi - (\Gamma_A + \Gamma_C) d\mu_{\pm}, \quad (1-11)$$

где $\mu_{\pm}$ — средний химический потенциал ионов электролита. В разбавленных растворах, как легко убедиться, уравнение (1-11) делается идентичным уравнению (1-5).

В выводах уравнения Липпмана авторы основывались [49, 59, 60, 64], так же как и в [40, 45, 46], на адсорбционном уравнении Гиббса. Однако, в то время как в [40, 45, 46] возникновение зарядов поверхности при образовании двойного электрического слоя связывалось с адсорбцией ионов некоторого сорта, сопровождавшейся переходом некоторой их части или всего адсорбированного количества в незаряженное состояние⁸, в [49, 60, 64] в число компонентов включались электроны металла. По-видимому, впервые это было сделано в ныне почти забытой работе Шофилда [66]. Плотность заряда металлической фазы при такой трактовке определяется как разность между суммой гиббсовских адсорбций катионов металлической фазы (предполагая атомы в последней диссоциированными на катионы Me^+ и электроны e^-) и гиббсовской адсорбцией электронов [64].

⁸ Адсорбцию такого рода Ланге предложил назвать «потенциалопределяющей» [65].

Идя по пути, использованному в [46], идеально поляризуемый электрод приходится рассматривать как предельный случай электрода с переносом заряда, соответствующий бесконечно малой концентрации потенциал-определяющего иона, в то время как введение электронов в качестве одного из компонентов системы позволило, сохраняя связь с термодинамикой Гиббса, дать вывод уравнения электрокапиллярности для случая идеально поляризуемого электрода без дополнительных допущений.

Меньшие успехи за тот же период были достигнуты в выводе уравнения электрокапиллярности для электродов, на которых реализуется перенос заряда и которые в рамках термодинамической трактовки мы рассматриваем как обратимые. Грэм и Уитни [59] привели такое уравнение для металла в растворе его соли MeA (без фона). В наших обозначениях и при $\Gamma_{H_2O} = 0$ оно имело бы вид

$$d\sigma = -\Gamma_A d\mu_{MeA}. \quad (1-12)$$

Уравнение (1-12) полностью эквивалентно уравнению (5), приведенному в первой из работ [45] (см. также уравнение (30) в [21]). Заслуживает внимания, что Грэм и Уитни при выводе этого уравнения вообще не вводят понятия о заряде.

Мохильнер [49] приводит ряд уравнений для обратимых редокс-систем, которые сводятся к двум типам соотношений, соответственно аналогичным уравнениям (1-6) и (1-7), и которые, выражая адсорбции в электрических единицах, можно представить в виде

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \Phi}\right)_{\mu_R} = -(e + \Gamma_O) \quad (1-13)$$

и

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \Phi}\right)_{\mu_O} = -(e - \Gamma_R), \quad (1-14)$$

где Γ_O и Γ_R — соответственно гиббсовские адсорбции окислителя и восстановителя; μ_O и μ_R — их химические потенциалы. В отличие от идеально поляризуемого электрода для случая обратимого электрода Мохильнер не дает термодинамического определения величины заряда e . Возникшая в этом вопросе неясность проявилась наиболее ярко в высказываниях различных авторов по вопросу о применимости уравнения Липпмана к обратимым системам. В то время как Мохильнер называет уравнения (1-13) и (1-14) «аналогами уравнения Липпмана» [49, 67], согласно Парсонсу (см. [48, с. 132]), «для неполяризуемого электрода не существует уравнения, аналогичного уравнению Липпмана (1-1)» («there is no equation for a non-polarizable electrode analogous to the Lippmann equation»). Утверждение Парсонса было повторено Плитом и Феттером [68].

На дальнейшее развитие вопроса о том, какую величину следует рассматривать как заряд металлической обкладки двойного электрического слоя, оказало влияние введение Лоренцом [69—73] представления о частичном переносе заряда. Предположим сначала, что мы имеем дело с идеально поляризуемым электродом, так что трудности, связанные с тем, что мы не знаем, к какой обкладке двойного слоя отнести частицу в адсорбированном состоянии, к металлической или к ионной, отпадают. Из принципа электронейтральности следует, что

$$Q = \sum \Gamma_A - \sum \Gamma_C. \quad (1-15)$$

где Γ_A и Γ_C — гиббсовские адсорбции аниона и катиона соответственно, выраженные в электрических единицах (последнюю оговорку мы будем в дальнейшем, как правило, опускать). Согласно Лоренцу, в случае двойного слоя на поверхности ртути или жидкого галлия часть заряда ионов галлоидов и щелочных металлов (калия, цезия) вследствие образования ковалентной связи переносится на поверхность металла. Лоренц рассматривает границу раздела между металлом и раствором с микрофизической точки зрения. Весь заряд со стороны металла за такой микрофизической границей рассматривается как истинный заряд электрода, а доля заряда, перенесенного через границу раздела, выражается элементарным (или микроскопическим, истинным) коэффициентом переноса λ . Способы расчета коэффициента переноса λ , предложенные Лоренцом, вызвали возражения [74, 75], однако принципиальная возможность такого переноса не может быть подвергнута сомнению, так как при наличии ковалентной связи между ионами в плотной части двойного слоя и металлом электрода он неизбежен.

Исследование адсорбции ионов на металлах группы платины, начатое в [76] и проведенное в последние годы с применением комплекса радиохимических, электрохимических и аналитических металлов [56, 58, 77—89], привело к выводу, что перенос заряда в этом случае сопровождается адсорбцией большинства ионов. Так, в случае адсорбции ионов Cl^- на платиновом электроде при потенциале $\varphi_r \approx 0,5$ в (измеренном по обратимому водородному электроду в том же растворе) коэффициент Есина—Маркова равен 1 (см.⁹). Это указывает на практическое отсутствие дискретности двойного слоя в результате перехода большей части заряда аниона на поверхность металла [73, 90]. Атомы водорода, адсорбированные на поверхности платины, можно также формально рассматривать как ионы водорода, для которых коэффициент переноса заряда близок к единице, хотя и не равен ей. Как было показано в [21], такая трактовка не приводит к противоречиям с термодинамикой. Упомянутое отличие коэффициента переноса заряда от единицы связано с полярностью связи между поверхностью металла и адсорбированными атомами водорода. Вследствие полярности связи при адсорбции нейтральной частицы — атома водорода — возникают диполи, оказывающие влияние на разность потенциалов на границе металл/раствор, что также является примером частичного переноса заряда [91, 92]. Наличие частичного переноса заряда в значительной мере делает нечеткой границу между идеально поляризуемыми и обратимыми электродами. Вместе с тем, поскольку а priori мы не знаем величину частичного переноса заряда, свободный заряд поверхности электрода, равный дефициту электронов в поверхностном слое металла, нельзя идентифицировать с величиной Q , входящей в правую часть уравнения Липпмана и определяемой уравнением (1-15), которую Лоренц называет «условным» (или термодинамическим) зарядом.

Учитывая возникшие неясности в таком основном представлении электрохимии, как представление о заряде электрода, нам казалось необходимым заново рассмотреть определение этой величины. Поскольку вопрос подробно рассмотрен в другом месте (см. [21]), здесь можно ограничиться кратким изложением основных выводов.

⁹ Коэффициентом Есина—Маркова, по предложению Грэма, называется величина $(F/RT) (\partial\varphi/\partial \ln c)_e$, где c — концентрация адсорбирующегося вещества.

Как в случае идеально поляризуемого, так и в случае электрода, на котором возможен обратимый перенос заряда, термодинамически значимое определение заряда должно основываться на уточненной концепции Липпмана. Зарядом электрода мы будем называть количество электричества, которое необходимо сообщить электроду при увеличении его поверхности на единицу и сохранении постоянной концентрации компонентов раствора. Последнее достигается введением в раствор этих компонентов в количествах Γ_i (адсорбированные количества, по Гиббсу).

Нам представляется, что последовательная термодинамическая трактовка адсорбционного процесса электрохимически активных компонентов может основываться только на определении гиббсовской адсорбции как количества вещества, которое должно быть введено в систему для поддержания постоянства состава объемных фаз при увеличении поверхности раздела на единицу. При этом дальнейшая судьба этой добавки не имеет значения: адсорбированное вещество может входить в состав равновесного двойного слоя в неизменном виде, а может вступить в электрохимическую реакцию с выделением или поглощением электронов. Так, например, в атмосфере водорода при увеличении поверхности платиноводородного электрода на единицу в растворе NaCl из газовой фазы исчезает некоторое количество водорода Γ_H . Последнее, однако, не равно количеству водорода, адсорбированного на единице поверхности, как это имело бы место в отсутствие раствора электролита. В самом деле, часть исчезнувшего из газовой фазы водорода ионизируется, заряжая поверхность электрода отрицательно, а образовавшиеся ионы водорода заменяются в поверхностном слое ионами Na^+ и поступают в раствор. При использовании в качестве водородного электрода активного угля с малым содержанием платины в растворе щелочи такова судьба основной части исчезнувшего из газовой фазы водорода, как это было показано в [22]. Иначе говоря, поверхностный избыток водорода может быть очень мал, несмотря на его значительную гиббсовскую адсорбцию.

В случае идеально поляризуемого электрода при увеличении поверхности электрода сохранение постоянства состава раствора достигается введением всех его компонентов, за исключением растворителя. В случае же обратимого электрода, потенциал которого определяется реакцией типа



при увеличении поверхности мы можем обеспечить сохранение постоянства состава введением в систему O-компонента в количестве Γ_O и R-компонента в количестве Γ_R , не вводя электричества извне. Можно поступить, однако, иначе, а именно ввести вещество, принимающее участие в редокс-процессе, в количестве $\Gamma_R + \Gamma_O$, что может быть сделано в двух вариантах: целиком в виде O-формы или целиком в виде R-формы. В первом варианте для поддержания постоянства состава раствора электроду нужно сообщить дополнительно количество электричества $Q' = -\Gamma_R$, во втором варианте — количество электричества $Q'' = \Gamma_O$. Для обратимого электрода выполняются, таким образом, два уравнения Липпмана:

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \Phi} \right)_{\mu_O, \mu_R} = -Q' = \Gamma_R \quad (1-17)$$

и

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \Phi}\right)_{\mu_R, \mu_i} = -Q'' = -\Gamma_O, \quad (1-18)$$

где индекс μ_i указывает на сохранение постоянными химических потенциалов остальных компонентов системы, не участвующих в редокс-процессе.

Согласно уравнениям (1-17) и (1-18) Q' и Q'' следует рассматривать как величины заряда обратимого электрода, соответствующие двум способам изменения его потенциала: при постоянном химическом потенциале компонента О и при постоянном химическом потенциале компонента R. Если постоянство химического потенциала одного из компонентов редокс-системы обеспечивается автоматически, как, например, в случае ртути в растворе, содержащем ртутную соль, то может быть использовано только одно из этих двух уравнений (в данном случае — второе). На основании экспериментального определения величин Γ_R и Γ_O или, в случае жидкого электрода, прямого определения σ , Φ -зависимости при соблюдении условий постоянства μ_O или μ_R для обратимого электрода могут быть построены электрокапиллярные кривые двух родов. Величины Q' и Q'' мы предложили называть *полными зарядами электрода* соответственно при постоянном химическом потенциале окислителя и восстановителя [21]. Такое определение величины заряда электрода отнюдь не является искусственным. Напротив, оно полностью соответствует общепринятому в прикладной электрохимии представлению о заряде как о количестве электричества, которое можно получить от электрода при полном его восстановлении (Q'') или (с обратным знаком) при полном его окислении (Q') (см. ¹⁰). В данном случае процессы восстановления и окисления проводятся не с объемной фазой, а с единицей поверхности, исключая обмен зарядами между поверхностью электрода и объемом раствора. В случае платино-водородного электрода уравнение (1-17) следует записать в виде

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \Phi}\right)_{\mu_{H^+}, \mu_i} = \Gamma_H, \quad (1-19)$$

что формально возвращает нас к гиббсовскому уравнению (1-3).

Сами по себе величины Q' и Q'' ничего не говорят о плотности свободного электричества ε на поверхности электрода. Для того чтобы установить связь между Q' и Q'' , с одной стороны, и ε — с другой, необходимо выйти за рамки термодинамики и использовать какое-либо модельное представление о природе компонентов раствора в их адсорбированном состоянии. Так, например, если мы предположим, что переносом заряда компонентов системы, кроме выраженного уравнением (1-16), можно пренебречь, и обозначим количество окислителя, приходящееся на единицу поверхностного слоя, через A_O , а количество восстановителя — через A_R (A_O и A_R — поверхностные избытки при определенном выборе положения поверхности раздела), то имеют место соотношения

$$Q' = -\Gamma_R = \varepsilon - A_R, \quad (1-20)$$

$$Q'' = \Gamma_O = \varepsilon + A_O \quad (1-21)$$

¹⁰ Под полностью восстановленным состоянием электрода следует понимать такое его состояние, которое может быть реализовано адсорбцией R-компонента на чистой поверхности без подвода электричества извне; соответственно определяется и полностью окисленное состояние.

и, следовательно,

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \Phi}\right)_{\mu_O} = -\varepsilon + A_R, \quad (1-22)$$

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \Phi}\right)_{\mu_R} = -\varepsilon - A_O. \quad (1-23)$$

Из уравнений (1-20) и (1-21) следует, что

$$A_O + A_R = \Gamma_O + \Gamma_R = \Gamma_\Sigma, \quad (1-24)$$

где Γ_Σ обозначает суммарную величину адсорбции. В уравнениях (1-17), (1-18), (1-22) и (1-23) потенциалы для простоты отнесены к постоянному электроду сравнения. Изменения, которые нужно вносить в эти уравнения, если использовать электрод сравнения, обратимый по аниону, приведены в [21]. Уравнения (1-20) — (1-23) были применены в [21, 56, 79—88, 93] при рассмотрении поведения электродов из платиновых металлов, на поверхности которых имеется адсорбированный водород или кислород. В противоположность полному заряду Q' или Q'' величину ε можно назвать *свободным зарядом*. Следует, однако, помнить, что это название до некоторой степени условно, так как при выводе (1-22) и (1-23) игнорировалась возможность переноса заряда, за исключением относящегося к объему раствора процесса (1-16)¹¹. В случае ионов водорода коэффициент переноса принимался равным нулю для ионов H^+ в обкладке двойного слоя, обращенной к раствору, и равным единице для ионов, перешедших в состояние атомов, которые, таким образом, не учитывались величиной ε (см. ниже).

Уравнения (1-22) и (1-23) совпадают с уравнениями, приведенными в [49], с тем, однако, существенным отличием, что величины, обозначенные здесь как $-A_R$ и A_O , обозначаются в [49] через $-\Gamma_R$ и Γ_O , т. е. трактуются как гиббсовские адсорбции, несмотря на то, что они неотделимы от ε опытным путем. В отдельных случаях аналогичное неправильное обозначение имело место и в [45, 46]. Грэм и Уитни [59], указывая, что из зависимости σ от металла в растворе его соли от величины концентрации последней можно найти величину (в наших обозначениях) $\varepsilon + A_{Me+}$, но не величины ε и A_{Me+} в отдельности, тем не менее непоследовательно трактуют A_{Me+} как гиббсовскую адсорбцию, обозначая ее через Γ_{Me+} . Попытка разделить термодинамически неразделимые компоненты полного заряда предпринималась и в ряде более поздних работ, например в [68]. В случае идеально поляризуемого электрода $A_R = A_O = 0$, и правая часть уравнений (1-21) и (1-22) выражает свободный заряд (предполагая отсутствие частичного переноса заряда по Лоренцу). Следует еще раз подчеркнуть, что введенная здесь величина ε не совпадает с определением свободного заряда по Лоренцу. Однако она соответствует обычному пониманию этого термина в теории двойного слоя и потенциалов нулевого заряда. Близкая к изложенной здесь термодинамическая трактовка представлений о заряде и уравнении электрокапиллярности была дана позже Соффером и Фольманом [95], рассмотревшими также случай угольного электрода.

¹¹ Неоднозначность определения величины полного заряда и различие между полным и свободным зарядами учтены в рекомендациях по электрохимической номенклатуре Международного союза по чистой и прикладной химии [94].

Уточнение понятия заряда электрода позволяет дать последовательную общую феноменологическую трактовку переноса заряда, что было сделано в [91, 92, 96, 97] исходя из представлений, развитых ранее применительно к металлам группы платины в [79, 82—85, 89, 98].

Рассмотрим простейший случай редокс-системы с одноэлектронным переходом, т. е. положим в уравнении (1-16) $n = 1$. Предполагая, что реакция протекает через некоторое промежуточное адсорбционное состояние А, описываемый уравнением (1-16) редокс-процесс можно разбить на две стадии:



Величины n_1 и n_2 по соображениям, изложенным ниже, мы назовем *формальными коэффициентами переноса заряда*. Очевидно, что $n_1 + n_2 = 1$. Если речь идет не о редокс-процессе, а о хемосорбции иона или молекулы, то процесс может оканчиваться на стадии (1-16a), когда он исходит из О, или на стадии (1-16b), когда он исходит из R. Выведенные ниже соотношения в равной мере применимы и к этому случаю.

Формальные коэффициенты переноса заряда n_1 и n_2 соответственно для О- и R-форм определяются соотношениями

$$n_1 = - \left(\frac{\partial Q'}{\partial \Gamma_\Sigma} \right)_\Phi = \left(\frac{\partial \Gamma_R}{\partial \Gamma_\Sigma} \right)_\Phi, \quad (1-25a)$$

$$n_2 = \left(\frac{\partial Q''}{\partial \Gamma_\Sigma} \right)_\Phi = \left(\frac{\partial \Gamma_O}{\partial \Gamma_\Sigma} \right)_\Phi. \quad (1-25b)$$

Действительно, $dQ' = -d\Gamma_R$ — это количество электричества, которое нужно подвести к системе для сохранения постоянства Φ , когда увеличение адсорбции данного вещества на $d\Gamma_\Sigma$ происходит за счет окисленной формы. Когда адсорбция происходит без подвода электричества извне, то переход от окисленной формы к восстановленной происходит путем отдачи электроду количества электричества $d\Gamma_R$. Если адсорбированное вещество находится и в адсорбированном состоянии целиком в окисленной форме, то $d\Gamma_R = 0$ и $n_1 = 0$, а $n_2 = 1$. Если $d\Gamma_R$ отлично от нуля, то отношение $d\Gamma_R/d\Gamma_\Sigma$ можно рассматривать как меру переноса заряда.

При адсорбции за счет восстановленной формы адсорбированное вещество принимает от электрода количество электричества $dQ'' = d\Gamma_O$, и коэффициент переноса заряда при процессе десорбции (1-16b) следует приравнять $d\Gamma_O/d\Gamma_\Sigma$, считая перенос положительным при переходе электричества от адсорбированной частицы к электроду. В этом случае если вещество в адсорбированном состоянии находится целиком в окисленной форме, то $d\Gamma_O = d\Gamma_\Sigma$ и $n_2 = 1$, что соответствует полной затрате электричества, необходимой для перехода от R к О. Подобным же образом, если вещество в адсорбированном состоянии находится целиком в восстановленной форме, $n_1 = 1$ и $n_2 = 0$.

Для вычисления n_1 и n_2 иногда удобнее исходить из соотношений, относящихся не к определенному значению Φ , а к заданным μ_O и μ_R . Как было показано для частного случая в [79, 93], а в общем виде — Графовым [91, 92, 96],

$$n_1 = \left(\frac{\partial \Gamma_R}{\partial \Gamma_\Sigma} \right)_\Phi = \left[\left(\frac{\partial \Gamma_R}{\partial \mu_O} \right)_{\mu_R} + \left(\frac{\partial \Gamma_R}{\partial \mu_R} \right)_{\mu_O} \right] / \left[\left(\frac{\partial \Gamma_\Sigma}{\partial \mu_R} \right)_{\mu_O} + \left(\frac{\partial \Gamma_\Sigma}{\partial \mu_O} \right)_{\mu_R} \right], \quad (1-26a)$$

$$n_2 = \left(\frac{\partial \Gamma_O}{\partial \Gamma_\Sigma} \right)_\Phi = \left[\left(\frac{\partial \Gamma_O}{\partial \mu_R} \right)_{\mu_O} + \left(\frac{\partial \Gamma_O}{\partial \mu_O} \right)_{\mu_R} \right] / \left[\left(\frac{\partial \Gamma_\Sigma}{\partial \mu_R} \right)_{\mu_O} + \left(\frac{\partial \Gamma_\Sigma}{\partial \mu_O} \right)_{\mu_R} \right]. \quad (1-26b)$$

Как показал Графов [91, 92], перекрестные соотношения, выведенные из адсорбционного уравнения Гиббса и используемые при выводе уравнений (1-26a) и (1-26b), могут быть получены также из соотношения взаимности Онзагера термодинамики необратимых процессов. В том случае, когда электрохимический процесс является не одно-, а n -электронным, величины n_1 и n_2 следует заменить на n_1/n и n_2/n .

Сказанное выше поясняет, почему величины n_1 и n_2 можно назвать «коэффициентами переноса заряда». Однако приведенное толкование не учитывает, что величины n_1 и n_2 , вообще говоря, не обращаются в нуль, если заряд адсорбирующейся частицы не изменяется в процессе адсорбции. В действительности если адсорбирующаяся частица обладает собственным дипольным моментом, вытесняет ориентированные диполи воды, изменяет емкость двойного слоя — словом, как-то влияет на распределение зарядов в двойном слое, то для поддержания постоянства Φ при ее адсорбции необходимо затратить некоторое количество электричества, так что термодинамические величины n_1 и n_2 не могут служить количественной мерой переноса заряда в смысле Лоренца. По сути дела, величины n_1 и n_2 в общем случае дают информацию не о состоянии вещества в адсорбированном слое, а о том, какие компоненты раствора необходимы для его образования. Поэтому правильно называть величины n_1 и n_2 *формальными коэффициентами переноса заряда*¹².

Применим теперь термодинамические выражения для n_1 и n_2 к модели, положенной в основу вывода уравнений (1-20), (1-21) и (1-24). Из этих уравнений и уравнений (1-26a) и (1-26b) получаем

$$v_1 = \left(\frac{\partial A_R}{\partial [A_O + A_R]} \right)_\Phi = \left(\frac{\partial [\Gamma_R + \varepsilon]}{\partial \Gamma_\Sigma} \right)_\Phi = n_1 + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \Gamma_\Sigma} \right)_\Phi, \quad (1-27a)$$

$$v_2 = \left(\frac{\partial A_O}{\partial [A_O + A_R]} \right)_\Phi = \left(\frac{\partial [\Gamma_O - \varepsilon]}{\partial \Gamma_\Sigma} \right)_\Phi = n_2 - \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \Gamma_\Sigma} \right)_\Phi. \quad (1-27b)$$

Уравнения (1-27a) и (1-27b) дают соотношения для изменений величин A_O и A_R при изменении Γ_Σ .

Представляет интерес следующий частный случай: адсорбирующееся вещество находится в поверхностном слое только в R-форме, тогда

$$v_1 = 1, \quad v_2 = 0, \quad A_O = 0, \quad \Gamma_O = \varepsilon, \quad \Gamma_\Sigma = A_R$$

и, следовательно,

$$n_1 = 1 - \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial A_R} \right)_\Phi, \quad (1-28a)$$

$$-n_2 = - \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial A_R} \right)_\Phi. \quad (1-28b)$$

¹² В [91, 92] предложен термин «макроскопический» или «аффективный» коэффициент переноса заряда.

Примером может служить адсорбция водорода на платинированном платиновом электроде в присутствии избытка постороннего электролита. Ион H^+ не проявляет специфической адсорбируемости на поверхности платины и легко вытесняется посторонними катионами из ионной обкладки двойного электрического слоя [85, 98]. Таким образом, $A_{H^+} = 0$, $\Gamma_{H^+} = \varepsilon$ и $\Gamma_{\Sigma} = A_H$, откуда согласно уравнениям (1-26) и (1-28)

$$n_1 = 1 - \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial A_H} \right)_{\varphi} = \left(\frac{\partial A_H}{\partial \mu_H} \right)_{\mu_{H^+}} / \left[\left(\frac{\partial A_H}{\partial \mu_H} \right)_{\mu_{H^+}} + \left(\frac{\partial A_H}{\partial \mu_{H^+}} \right)_{\mu_H} \right], \quad (1-29a)$$

$$-n_2 = - \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial A_H} \right)_{\varphi} = - \left(\frac{\partial A_H}{\partial \mu_{H^+}} \right)_{\mu_H} / \left[\left(\frac{\partial A_H}{\partial \mu_H} \right)_{\mu_{H^+}} + \left(\frac{\partial A_H}{\partial \mu_{H^+}} \right)_{\mu_H} \right]. \quad (1-29b)$$

Величина n_1 выражает в этом случае формальный коэффициент переноса заряда при переходе иона H^+ в адсорбированный атом H, а n_2 — тот же коэффициент для перехода растворенного атома H в адсорбированный¹³. Хотя последний процесс и неосуществим на опыте, величина n_2 представляет интерес, так как дает представление о степени полярности связи Pt—H.

Если адсорбирующееся вещество в поверхностном слое находится целиком в О-форме, то $v_1 = 0$, $v_2 = 1$, $A_R = 0$, $\Gamma_R = -\varepsilon$ и $\Gamma_{\Sigma} = A_O$. В этом случае

$$n_1 = - \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial A_{\Sigma}} \right)_{\varphi}, \quad (1-30a)$$

$$n_2 = 1 + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial A_{\Sigma}} \right)_{\varphi}. \quad (1-30b)$$

Введем теперь дополнительное предположение, согласно которому вещество в объеме раствора находится практически целиком в виде той формы, в которой оно адсорбируется [в виде R-формы в случае, описываемом уравнением (1-28b), и О-формы в случае применимости уравнения (1-30a)], т. е. перейдем от общего случая редокс-системы к процессу адсорбции из раствора, который содержит только один из ее компонентов и притом безразлично какой. Уравнения (1-28b) и (1-30a) можно привести теперь к общему виду, опустив индексы 1 и 2 и относя величину n_i в обоих случаях к процессу адсорбции:

$$n_i = \pm \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial A_{\Sigma}} \right)_{\varphi}. \quad (1-31)$$

Уравнение (1-31) отражает обмен зарядами между объемом раствора и поверхностью электрода, обеспечивающий выполнение условия $\varphi = \text{const}$ в процессе адсорбции.

Феттер и Шульце [99—101] предложили назвать величину, аналогичную n_i , которую они обозначают через γ_i в случае хемосорбции любой частицы i , «валентностью электросорбции» (electrosorption valency). Ве-

¹³ Так как $-(\partial \varepsilon / \partial A_H)_{\varphi} = -(\partial \Gamma_{H^+} / \partial A_H)_{\varphi} = (\partial \varphi / \partial A_H)_{\varepsilon} / (\partial \varphi / \partial \Gamma_{H^+})_{A_H}$, то, как это было показано уже в [93], величина n_2 выражает отношение вкладов атома водорода (X) и иона водорода H^+ вместе с соответствующим ему свободным зарядом (Y) в возникновение разности потенциалов.

личина γ_i , по Феттеру и Шульце, в простейшем случае присутствия избытка постороннего не адсорбирующегося специфически электролита определяется соотношением

$$\gamma_i = - \left(\frac{\partial q}{\partial \Gamma_i} \right)_\Phi. \quad (1-32)$$

Величина Γ_i , означающая, по терминологии Феттера и Шульце, гиббсовскую адсорбцию i -го компонента, в общем случае соответствует, однако, не нашему Γ_i , а нашему A_i , которое в случае систем, описываемых уравнениями (1-286) и (1-30а), тождественно A_Σ , а величина q соответствует нашему определению свободного заряда ε . Таким образом, существует полная аналогия между определениями n_i в (1-31) и γ_i в (1-32). Феттер и Шульце нашли величину «валентности электросорбции» для большого числа адсорбционных процессов. Они показали также, какой вид следует придать уравнению (1-32), чтобы оно было применимо и к системам, не содержащим избытка постороннего электролита. Полученные результаты представляют интерес; однако, как указывают и сами авторы и как следует из сказанного выше, величина γ_i не идентична величине λ Лоренца, так как влияние адсорбции на ε зависит не только от переноса заряда, но и от эффективного дипольного момента адсорбированной частицы, ее положения в адсорбированном состоянии в пределах плотного слоя и от вызванного адсорбцией изменения емкости последнего¹⁴. Мы считаем поэтому термин «формальный коэффициент переноса заряда» более правильным, чем термин «валентность электросорбции» [98]. Особенно неоправданным нам кажется применение термина «валентность электросорбции» к величине γ_i в тех случаях, когда практически все влияние адсорбции на заряд электрода определяется изменением строения двойного электрического слоя, как, например, при адсорбции предельных органических соединений на границе ртуть/раствор.

Ошибочное понимание нашей трактовки переноса заряда, данное в [100], было позже исправлено. В более поздних работах Шульце [102] предпринял попытку на основе модельных соображений выделить истинный коэффициент переноса заряда λ из экспериментально определяемой величины γ_i .

Понятие о пнз ($\Phi_{\Sigma=0}$) как о характерной величине, зависящей от природы металла, было сформулировано в [103] (см. также [104]) на основании определения положения максимума электрокапиллярной кривой амальгам таллия. Указания на такую зависимость могли бы быть получены и ранее из сопоставления изменений рН раствора при коагуляции зольей платины, наблюдаемых Биллитцером [105], с результатами измерений электрокапиллярных кривых ртути. Однако этот вывод не был сделан ни Биллитцером, который ставил себе задачей отыскание абсолютного нуля потенциалов, ни Гуи, который наблюдал смещение максимума электрокапиллярной кривой при переходе от ртути к концентрированной амальгаме сплава Липповица в растворах HJ и H₂SO₄ [42]. Первое сопоставление пнз различных металлов было дано в [106]. В последующий пе-

¹⁴ Величину, эквивалентную «валентности электросорбции» Феттера и Шульце, Лоренц [69—73] обозначает буквами l и f . Разбор трактовки Лоренца был дан Дамаскиным [74] и Парсонсом [75].

риод определению пнз было посвящено большое число работ, и в последние годы появился ряд сводок полученных результатов [107—111].

Потенциал нулевого заряда зависит от состава раствора и природы металла. Целесообразно, однако, разделить эти два фактора. Это можно сделать, если ограничиться рассмотрением растворов электролитов, взаимодействие ионов которых с металлом электрода определяется только электростатическими силами. О таких ионах говорят, что они адсорбируются неспецифически. Неспецифически адсорбирующиеся ионы при приближении к поверхности электрода сохраняют свою гидратную оболочку. Когда приведенное выше условие не выполняется, говорят о специфической адсорбции. Последняя может быть обусловлена взаимодействием иона с металлом электрода, которое сопровождается частичной потерей гидратной оболочки (по Лоренцу, и частичным переносом заряда), а также, особенно в случае больших органических ионов, выталкиванием иона из объема воды.

Исследования, выполненные в последние годы, показывают, что практически все ионы в большей или меньшей степени проявляют специфическую адсорбируемость на границе электрод/раствор. Однако сдвиг пнз в условиях слабой специфической адсорбции нередко оказывается меньше 0,1 мВ, т. е. меньше существующей точности определения этой величины [112]. К числу слабоадсорбирующихся ионов относятся катионы щелочных и щелочноземельных металлов, причем их адсорбируемость падает с уменьшением кристаллографического радиуса. Среди анионов специфическая адсорбируемость менее всего выражена для ионов F^- , HF_2^- , BF_4^- , PF_6^- , а также для некоторых двузарядных анионов, как, например, SO_4^{2-} или CO_3^{2-} .

Строение двойного слоя вблизи пнз тем меньше искажается специфической адсорбцией ионов, чем ниже концентрация раствора, и независимость найденной величины пнз от концентрации электролита в достаточно широком интервале концентраций указывает на то, что влияние специфической адсорбции удалось исключить. Таким образом, выполняя определение пнз с достаточно разбавленными растворами электролитов, ионы которых не проявляют заметной специфической адсорбируемости, или проводя экстраполяцию на бесконечное разбавление [113—115], мы приходим к значениям пнз, зависящим лишь от природы металла и растворителя.

В области обычных температур надежный набор значений пнз в настоящее время имеется в первую очередь для водных растворов. В отсутствие особого указания на состав раствора, к которому относится данное значение пнз, под потенциалом нулевого заряда металла мы будем подразумевать значение, полученное в водных растворах при обычных температурах, по возможности не искаженное специфической адсорбцией. Для этой величины Антропов предлагает термин «нулевая точка металла» и рекомендует разделять понятия «нулевая точка» и «потенциал незаряженной поверхности» [113, 114, 116]. Однако и в отсутствие специфической адсорбции ионов или нейтральных поверхностно-активных веществ приходится учитывать разность потенциалов, возникающую в результате ориентации молекул растворителя [40, 45, 46, 117], что в значительной мере стирает различие между пнз при наличии и при отсутствии специфической адсорбции.

ческой адсорбции. Отметим также, что в англо-американской литературе распространено и рекомендовано [94] в настоящее время обозначение pzc , которое является сокращением от «potential of zero charge», т. е. потенциал нулевого заряда.

Приводя значения piz , большинство авторов (за исключением Лоренца) не оговаривают, идет ли речь о потенциале свободного или полного нулевого заряда (соответственно $\Phi_{e=0}$ и $\Phi_{Q=0}$). В случае металлов, подобно ртути не адсорбирующих водород, в отсутствие специфической адсорбции и окисления поверхности это законно, так как $\Phi_{e=0} = \Phi_{Q=0}$, но для металлов группы платины пренебрежение этим различием недопустимо.

С той точностью, с которой можно пренебречь различием в величине емкости плотного слоя, при потенциалах, равноотстоящих от потенциалов нулевого свободного заряда, величину ϵ можно считать не зависящей от природы металла. Поскольку величина свободного заряда определяет адсорбционные свойства электрода и влияет на скорость протекающих на электроде электрохимических процессов, представляет интерес сравнение поведения различных электродов при потенциалах, удовлетворяющих указанному выше условию. Такого рода соображения легли в основу предложения Антропова относить потенциал электрода не к определенному электроду сравнения (например, стандартному водородному или каломельному), а к соответствующему потенциалу нулевого заряда или, по терминологии автора, выражать его в «приведенной» или «ф-шкале потенциалов» [118—122]. Позже Грэм предложил называть «рациональным» потенциал, отнесенный к потенциалу нулевого свободного заряда [60]. Последний термин получил довольно широкое распространение в англо-американской литературе. Поскольку предложение Грэма относилось непосредственно к ртутному электроду и имело, таким образом, более узкий характер, а также учитывая бесспорный приоритет Антропова, следовало бы отдать предпочтение термину «приведенный потенциал», предложенному последним.

Адсорбционные свойства электрода зависят, однако, не только от величины заряда, но и от свободной энергии смачивания электрода растворителем, от емкости плотного слоя, а в случае электродов, адсорбирующих водород или кислород, от степени покрытия поверхности последними. Все это ограничивает возможность делать количественные выводы из значения потенциала электрода в приведенной шкале потенциалов и приводит к ее практической неприменимости в случае металлов группы платины. Вопрос об использовании приведенной шкалы потенциалов в электрохимической кинетике будет рассмотрен нами в гл. 9.

Как это явствует из изложенного выше, первоначально предполагалось, что приемы, используемые в настоящее время для определения piz , позволяют найти потенциал, при котором обращается в нуль разность потенциалов (по современной терминологии Гальвани-потенциал) на границе металл/электролит. К тому же неправильное истолкование малости эффекта Пельтье приводило к выводу о незначительной величине разности потенциалов на границе между двумя металлами¹⁵. Таким образом,

¹⁵ Эффектом Пельтье именуется выделение тепла на границе между двумя металлами при прохождении тока. Малость эффекта Пельтье указывает лишь на малость измеряемого температурного коэффициента разности потенциалов на этой границе раздела, но не на малую величину самой разности потенциалов.

измерения, проведенные, например, с помощью капельного электрода, капиллярного электрометра или другими методами, к обсуждению которых мы вернемся, рассматривались как способы нахождения абсолютного нуля потенциала и, следовательно, определения абсолютного значения потенциала электрода сравнения.

В дальнейшем не было недостатка в попытках расчета абсолютных значений отдельных скачков потенциала, а также установления абсолютной шкалы потенциалов [123—132] уже на иной, псевдотермодинамической основе. Как это было показано в [133], способ расчета «абсолютного значения потенциала электрода», примененный в [123], при последовательном его проведении приводит к вычислению значения не Гальвани-потенциала металл/раствор, а доступной непосредственному измерению величины Вольта-потенциала, т. е. разности потенциалов между точками, находящимися вблизи поверхности металла и поверхности раствора на расстояниях от поверхности, превышающих радиус действия молекулярных сил. В работе Плыгина [124] были повторены ошибки работы [123], как это показано в [134]. Ошибочность расчета абсолютного электродного потенциала, данного в [125], была показана в [131].

В серии работ [126—132] была поставлена задача создать абсолютную шкалу потенциалов, используя в качестве электрода сравнения электрод, для которого максимальная работа некоторого воображаемого модельного электродного процесса равняется нулю. В качестве элементарного акта процесса, протекающего на изолированном электроде, при этом можно, например, рассматривать переход иона металла в раствор через газовую фазу, сопровождаемый переходом электрона из металла в точку, лежащую вблизи поверхности раствора, но вне его ¹⁶. Такой подход был развит Каневским [127, 128]. Нулевая точка «потенциала Каневского», как его называли Плесков и Эршлер [136—139], давшие детальный критический разбор этого вопроса, действительно может быть найдена из термодинамических данных; по Каневскому, она лежит при 4,39 в [128] по стандартному водородному электроду (с.в.э.). Менее последователен был подход Якушевского [129, 130], который содержит предположение о равенстве нулю поверхностного потенциала раствора и расчет которого выходит поэтому за рамки термодинамически доступных величин ¹⁷. По существу, как это уже было показано в [138, 139], выбор значения этих «абсолютных нулей» произволен, и использование «абсолютной шкалы» потенциалов не имеет преимуществ перед общепринятой шкалой, в которой потенциалы относятся к стандартному водородному электроду. На этих вопросах, обсуждение которых заняло много места в электрохимической литературе, можно было бы сейчас не останавливаться, если бы аналогичные попытки не были возобновлены в наше время.

Следуя Якушевскому, Траслати [131, 132] предложил считать абсолютным термодинамическим потенциалом электрода величину, которая определяется уравнением

$$E_T = \Delta_S^{Me} \varphi - \mu_e^{(Me)}, \quad (1-33)$$

¹⁶ Можно показать [135], что указанное здесь положение точки, в которую переносится электрон при этом воображаемом процессе, соответствует соотношениям, использованным при количественных расчетах в цитированных работах. Это, однако, как правило, не учитывалось авторами этих работ.

¹⁷ Такой же способ расчета был предложен ранее в первой работе Каневского [127].

где $\Delta_S^{\text{Me}}\psi$ — Гальвани-потенциал на границе между металлом Me и раствором S, а $\mu_e^{(\text{Me})}$ — выраженный в электрических единицах химический потенциал электрона в металле. Потенциал E_T отличается от «потенциала Каневского» E_K на величину поверхностного потенциала воды $\chi^{(\text{H}_2\text{O})}$:

$$E_K = E_T + \chi^{(\text{H}_2\text{O})}. \quad (1-34)$$

Нетрудно разобрать истинный физический смысл величин E_T и E_K , если ввести в рассмотрение сольватированный электрон, как находящийся в равновесии с металлом компонент раствора независимо от его концентрации [135]. Из условия равновесия по электрону на границе Me/S [140, 141] следует

$$\bar{\mu}_e^{(S)} = \bar{\mu}_e^{(\text{Me})}, \quad (1-35)$$

где $\bar{\mu}_e^{(S)}$ и $\bar{\mu}_e^{(\text{Me})}$ — электрохимические потенциалы электрона соответственно в растворе и металле. Переходя от электрохимических потенциалов к химическим, из (1-35) получаем

$$\Delta_S^{\text{Me}}\psi = \mu_e^{(\text{Me})} - \mu_e^{(S)}, \quad (1-36)$$

где $\mu_e^{(S)}$ — химический потенциал электрона в растворе (в единицах RT/F). Из (1-33) и (1-36) следует

$$E_T = -\mu_e^{(S)}. \quad (1-37)$$

Таким образом, E_T равно выраженному в электрических единицах и взятому с обратным знаком химическому потенциалу электрона в растворе или, иначе говоря, химической (идеальной) свободной энергии сольватации электрона при переходе его из вакуума в раствор, находящийся в электронном равновесии с металлом электрода. Из (1-34) и (1-37) следует, что E_K выражает реальную энергию сольватации для того же электронного перехода, которую можно было бы также назвать работой выхода электрона из указанного раствора.

Величину E_K можно сопоставить с работой выхода электрона из металла в вакуум W_e . Очевидно,

$$E_K = W_e + \Delta_S^{\text{Me}}\psi, \quad (1-38)$$

где $\Delta_S^{\text{Me}}\psi$ — Вольта-потенциал (внешний) между поверхностью раствора и металлом, а величина W_e выражена в единицах RT/F .

Из уравнения (1-38) легко найти численное значение E_K . Работа выхода электрона из ртути составляет 4,51 эв, а величина $\Delta_S^{\text{Me}}\psi$ при пнз ртути, по измерениям Рэндлса [142], равна $-0,26$ в. Таким образом, при этом же потенциале $E_K = 4,25$ в, а так как пнз ртути равен $-0,19$ в по с.в.э., то $(E_K)_{\text{H}^+, \text{H}_2} = 4,44$ в. По соображениям, к которым мы вернемся в гл. 7, Трасатти полагает $\chi^{\text{H}_2\text{O}} = 0,13$ в, и, следовательно, согласно уравнению (1-34) $(E_T)_{\text{H}^+, \text{H}_2} = 4,31$ в. Этот результат совпадает со значением, которое было рассчитано Трасатти [131, 132] на основе соотношения

$$(E_T)_{\text{H}^+, \text{H}_2} = - \left[\frac{1}{2} \Delta G_{\text{дис}} + \Delta G_{\text{ион}} + \Delta G_{\text{гидр}}^{(\text{хим})} \right] / F, \quad (1-39)$$

где $\Delta G_{\text{дис}}$ — стандартная свободная энергия диссоциации H_2 ; $\Delta G_{\text{ион}}$ — стандартная свободная энергия ионизации атома H ; $\Delta G_{\text{гидр}}^{(\text{хим})}$ — химическая энергия гидратации протона. Совпадение величины $(E_T)_{\text{H}^+, \text{H}_2}$, вычисленной по уравнениям (1-38) и (1-34), с одной стороны, и по (1-39) — с другой, не должно вызывать удивления, так как оба расчета используют те же самые опытные данные по свободным энергиям гидратации, полученные в работе Рэндлса [142].

Из определения величины E_K следует, что при потенциале ϕ , измеренном по с.в.э.,

$$(E_K)_\phi = (E_K)_{\text{H}^+, \text{H}_2} + \phi \approx 4,44 + \phi. \quad (1-40)$$

Потенциал ϕ может определяться, в частности, находящейся в растворе редокс-системой. Величина $(E_K)_\phi$, равная, согласно сказанному выше, работе выхода электрона из раствора, представляет интерес для истолкования явлений фото- и термоэмиссии из растворов. Однако, как это следует из всего изложенного выше, нет оснований называть ни эту величину, ни E_T абсолютными термодинамическими потенциалами электрода.

Отметим, что вместо общепринятого сейчас термина пиз Оль и Штрелов [143—145] использовали термин «потенциал Липпмана». Эти авторы противопоставили «потенциалу Липпмана» «потенциал Биллитцера», который в настоящее время почти исчез из литературы, но в свое время привлекал значительное внимание. Поскольку «потенциал Биллитцера» возник на основе некоторых опытных данных, хотя и неверно истолкованных, к нему целесообразнее будет вернуться при рассмотрении соответствующего экспериментального материала.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Helmholtz. — Pogg. Ann. Phys., 89, 228 (1853).
2. H. Helmholtz. — Ann. Phys., 7, 337 (1879).
3. H. Helmholtz. — Pogg. Ann. Phys., 150, 483 (1873).
4. C. Varley. — Phil. Trans. Roy. Soc., 161, 129 (1871).
5. C. Varley. — Proc. Roy. Soc., 19, 235 (1871).
6. C. Varley. — Phil. Mag., (9), 41, 310 (1871).
7. G. Lippmann. — Pogg. Ann. Phys., 149, 546 (1873).
8. A. Katayama, H. Kita. — Bull. Chem. Soc. Japan, 46, 3665, 3671 (1973).
9. G. Quincke. — Pogg. Ann. Phys., 153, 161 (1874).
10. G. Quincke. — Pogg. Ann. Phys., 113, 93 (1861).
11. H. Helmholtz. — Monatsber. Berl. Akad., November 1881, 45.
12. A. König. — Ann. Phys., 16, 35 (1882).
13. J. Philpot. — Phil. Mag., (7), 13, 775 (1932).
14. T. Erdey-Gruz, P. Szarvas. — Z. phys. Chem., (A), 177, 277 (1936).
15. G. Lippmann. — Compt. rend. Acad. sci., 76, 1407 (1873).
16. G. Lippmann. — Ann. chim. et phys., (5), 5, 494, (1875); 12, 265 (1877).
17. W. Gibbs. Equilibrium of heterogeneous substances (1877—1878). Coll. Works. vol. 1. New York — London — Toronto, Longmans and Green, 1931; Дж. В. Гиббс. Термодинамические работы. М. — Л., ГИТТЛ, 1950, уравнения (508) и (690).
18. G. Lippmann. — Compt. rend. Acad. sci., 95, 686 (1882).
19. G. Lippmann. — J. Phys., (2), 2, 116 (1883).
20. M. Planck. Ann. Phys., 44, 385 (1891).
21. А. Н. Фрумкин, О. А. Петруй, Б. Б. Дамаскин. — Электрохимия, 6, 614 (1970); A. Frumkin, O. Petry, B. Damaskin. — J. Electroanal. Chem., 27, 81 (1970).
22. Б. П. Брунс, А. Н. Фрумкин. — Ж. физ. химии, 1, 219 (1930); B. Bruns, A. Frumkin. — Z. phys. Chem. (A), 147, 125 (1930).

23. J. Rice.— In: A Commentary on the scientific writings of G. W. Gibbs, vol. 1. F. Donnan, A. Hans (Eds). New Haven, Yale Univ. Press, 1936, p. 691.
24. A. Frumkin.— J. Electroanal. Chem., 18, 328 (1968).
25. W. Ostwald.— Z. phys. Chem., 1, 589 (1887).
26. F. Paschen.— Ann. Phys., 41, 42, 177 (1890); 43, 585 (1891).
27. V. Rothmund.— Z. phys. Chem., 15, 1 (1894).
28. G. Meyer.— Ann. Phys., 56, 680 (1895).
29. G. Gouy.— Ann. chim. et phys., (7), 29, 145 (1903).
30. W. Nernst.— Z. phys. Chem., 4, 129 (1889).
31. M. Planck.— Ann. Phys., 39, 161 (1890); 40, 561 (1890).
32. W. Nernst. Über Berührungselektrizität. Beilage zum Wied. Ann., 58, (1896).
33. W. Nernst.— Z. Elektrochem., 4, 29 (1897).
34. E. Warburg.— Ann. Phys., 38, 321 (1889); 41, 1 (1890).
35. S. Smith, H. Moss.— Phil. Mag., (6), 15, 478 (1908).
36. H. Freundlich. Kapillarchemie. Leipzig, Akad. Verl., 1909, S. 200.
37. J. Billitzer.— Z. Elektrochem., 37, 736 (1931).
38. F. Krüger.— Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, math.-phys. Kl., 1904, 33.
39. Van Laar.— Z. phys. Chem., 41, 385 (1902).
40. А. Н. Фрумкин. Электрокапиллярные явления и электродные потенциалы. Одесса, 1919.
41. J. West. Electrodeposition and corrosion processes. London, Van Nostrand, 1965, p. 18.
42. G. Gouy.— Compt. rend. Acad. sci., 146, 612 (1908).
43. G. Gouy.— Ann. chim. et phys., (8), 8, 291 (1906); 9, 75 (1906).
44. G. Gouy.— Ann. chim. et phys., (9), 7, 176 (1917).
45. A. Frumkin.— Phil. Mag., 40, 363, 375 (1920).
46. A. Frumkin.— Z. phys. Chem., 103, 43, 55 (1923).
47. P. Delahay. Double layer and electrode kinetics. N. Y., Intersci., 1965; П. Делажей. Двойной слой и кинетика электродных процессов. Пер. под ред. А. Н. Фрумкина. М., «Мир», 1967.
48. R. Parsons. Modern aspects of electrochemistry, vol. 1. J. Bockris, B. Conway (Eds). N. Y., Acad. Press, 1954, p. 103; Р. Парсонс. Некоторые проблемы современной электрохимии. Под ред. Дж. Бокриса и В. Конуэя. М., ИЛ, 1958, с. 125.
49. D. Mohilner.— In: Electroanalytical chemistry, vol. 1. A. Bard (Ed.). N. Y., Marcel Dekker, 1966, p. 241.
50. J. Macdonald, C. Barlow.— Proceedings 1st Australian conference on electrochemistry. N. Y., Pergamon Press, 1964, p. 199.
51. C. Barlow, J. Macdonald.— Advances of Electrochemistry and Electrochemical Engineering, vol. 5, P. Delahay (Ed.). N. Y., Intersci., 1967, p. 1.
52. H. Hurwitz.— In: Electrosorption. E. Gileadi (Ed.). N. Y., Plenum Press, 1967, p. 147.
53. S. Levine, J. Mingins, G. Bell.— J. Electroanal. Chem., 13, 280 (1967).
54. R. Payne.— Progress in surface and membrane science, vol. 6. J. Danielli, M. Rosenberg, D. Cadenhead (Eds). London, Acad. Press, 1973, p. 51.
55. R. Reeves.— Modern aspects of electrochemistry, vol. 9. J. Bockris, B. Conway (Eds). N. Y., Plenum Press, 1974.
56. Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий. Введение в электрохимическую кинетику. Под ред. А. Н. Фрумкина. М., «Высшая школа», 1975.
57. F. Koenig.— J. Phys. Chem., 38, 111, 339 (1934).
58. A. Frumkin, O. Petry, R. Marvet.— J. Electroanal. Chem., 12, 504 (1966).
59. D. Grahame, R. Whitney.— J. Amer. Chem. Soc., 64, 1548 (1942).
60. D. Grahame.— Chem. Rev., 41, 441 (1947).
61. S. Crazford, O. Gatty, J. Philpot.— Phil. Mag., (7), 19, 965 (1935).
62. А. Н. Фрумкин, Э. А. Иофа.— Ж. физ. химии, 13, 931 (1939); S. Jofa, A. Frumkin.— Acta physicochim. URSS, 10, 473 (1939).
63. А. Н. Фрумкин.— Ж. физ. химии, 30, 2066 (1956).
64. R. Parsons, M. Devanathan.— Trans. Faraday Soc., 49, 404 (1953).
65. R. Lange, R. Berger.— Z. Elektrochem., 36, 171 (1930).
66. R. Schofield.— Phil. Mag., (7), 1, 641 (1926).
67. D. Mohilner.— J. Phys. Chem., 66, 724 (1962).
68. W. Plteth, K. Vetter.— Ber. Bunsenges. phys. Chem., 72, 673 (1968); 73, 79 (1969).
69. W. Lorenz.— Z. phys. Chem., 218, 272 (1961); 219, 421 (1962); 224, 145 (1963); 232, 176 (1966); Z. phys. Chem. (N. F.), 54, 191 (1967).

70. W. Lorenz, G. Salié.— Z. phys. Chem., 218, 259 (1961); Z. phys. Chem. (N. F.), 29, 390 (1961).
71. W. Lorenz, G. Krüger.— Z. phys. Chem., 221, 231 (1962); Z. phys. Chem. (N. F.), 56, 268 (1967).
72. G. Salié, W. Lorenz.— Z. phys. Chem. (N. F.), 29, 408 (1961); Z. Elektrochem., 68, 197 (1964); Z. phys. Chem., 256, 386 (1975).
73. W. Lorenz.— Z. phys. Chem., 244, 65 (1970); 248, 161 (1971); 252, 374 (1973); 253, 243 (1973); 254, 123 (1973).
74. Б. Б. Дамаскин.— Электрохимия, 5, 771 (1969).
75. R. Parsons.— Advances Electrochemistry and Electrochemical Engineering, vol. 7. P. Delahay (Ed.). N. Y., Intersci., 1970, p. 177.
76. A. Slygin, A. Frumkin, V. Medvedovsky.— Acta physicochim. URSS, 4, 911 (1936).
77. Н. А. Балашова, В. Е. Казаринов.— Успехи химии, 34, 1721 (1965).
78. N. Balashova, V. Kazarinov.— In: Electroanalytical Chemistry, vol. 3. A. Bard (Ed.). N. Y., Marcel Dekker, 1969, p. 136.
79. A. Frumkin, N. Balashova, V. Kazarinov.— J. Electrochem. Soc., 113, 1011 (1966).
80. A. Frumkin, O. Petry, A. Kossaya, V. Entina, V. Topolev.— J. Electroanal. Chem., 16, 175 (1968).
81. А. Н. Фрумкин, О. А. Петрий, А. М. Косая.— Электрохимия, 4, 475 (1968).
82. О. А. Петрий, А. Н. Фрумкин, Ю. Г. Котлов.— Электрохимия, 5, 476, 735 (1969).
83. О. А. Петрий, А. Н. Фрумкин, В. В. Тополев.— Там же, с. 1104.
84. A. Frumkin, O. Petry.— Electrochim. acta, 15, 391 (1970).
85. О. А. Петрий, А. Н. Фрумкин, И. Г. Щигорев.— Электрохимия, 6, 400 (1970).
86. В. Е. Казаринов, О. А. Петрий, В. В. Тополев, А. В. Лосев.— Электрохимия, 7, 1365 (1971).
87. Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий.— ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 16, 605 (1971).
88. А. Н. Фрумкин, О. А. Петрий.— ДАН СССР, 196, 1387 (1971).
89. A. Frumkin, O. Petrii.— Electrochim. acta, 20, 347 (1975).
90. В. Г. Левич, В. А. Кирьянов, В. С. Крылов.— ДАН СССР, 135, 1425 (1960).
91. B. Grafov, E. Pekar.— J. Electroanal. Chem., 31, 137 (1971).
92. B. Grafov, E. Pekar, O. Petrii.— J. Electroanal. Chem., 40, 179 (1972).
93. А. Н. Фрумкин, А. И. Шлягин.— Изв. АН СССР. Отд. физ.-мат. наук, 1936, 773; A. Frumkin, A. Slygin.— Acta physicochim. URSS, 5, 819 (1936).
94. Electrochemical nomenclature.— Pure and Appl. Chem., 37, 501 (1974); Электрохимия, 11, 1779 (1975).
95. A. Soffer, M. Folman.— J. Electroanal. Chem., 38, 25 (1972); A. Soffer.— J. Electroanal. Chem., 40, 653 (1972).
96. Б. М. Графов, Е. А. Укше. Электрохимические цепи переменного тока. Под ред. А. Н. Фрумкина. М., «Наука», 1973.
97. А. Н. Фрумкин, В. Б. Дамаскин, О. А. Петрий.— Электрохимия, 12, 3 (1976); A. Frumkin, B. Damaskin, O. Petrii.— Z. phys. Chem., 256, 728 (1975).
98. A. Frumkin, B. Damaskin, O. Petrii.— J. Electroanal. Chem., 53, 57 (1974).
99. K. Vetter, J. Schultze.— Ber. Bunsenges. phys. Chem., 76, 920, 927 (1972).
100. J. Schultze, K. Vetter.— J. Electroanal. Chem., 44, 63 (1973).
101. K. Vetter, J. Schultze.— J. Electroanal. Chem., 53, 67 (1974).
102. J. Schultze, F. Koppitz.— Electrochim. acta, 21, 327, 337 (1976).
103. A. Frumkin, A. Gorodetskaya.— Z. phys. Chem., 136, 451 (1928).
104. A. Frumkin.— Coll. Symp. Ann., 7, 89 (1930).
105. J. Billitzer.— Z. phys. Chem., 45, 307 (1903).
106. A. Frumkin.— Phys. Z. Sowjetunion, 4, 239 (1933).
107. A. Frumkin.— Svensk. kem. tidskr., 77, 300 (1965).
108. R. Perkins, T. Andersen.— In: Modern aspects of electrochemistry, vol. 5. J. Bockris, B. Conway (Eds). N. Y., Plenum Press, 1969, p. 203.
109. L. Campanella.— J. Electroanal. Chem., 28, 228 (1970).
110. S. Trasatti.— J. Electroanal. Chem., 33, 351 (1971).
111. A. Frumkin, B. Damaskin, N. Grigoryev, I. Bagotskaya.— Electrochim. acta, 19, 69 (1974).
112. B. Damaskin.— J. Electroanal. Chem., 65, 799 (1975).
113. Л. И. Антропов, М. А. Герасименко, Ю. С. Герасименко.— Укр. хим. ж., 36, 1218 (1970).
114. Л. И. Антропов, М. А. Герасименко, Ю. С. Герасименко.— Электрохимия, 7, 1524 (1971); 9, 731 (1973).
115. А. Н. Фрумкин, Н. Б. Григорьев, И. А. Багоцкая.— Электрохимия, 2, 329 (1966).

116. Л. И. Антропов.— Хим. технология, Харьковский ун-т, вып. 17, 75 (1971).
117. A. Frumkin, B. Damaskin, I. Bagotskaya, N. Grigoryev.— *Electrochim. acta*, 19, 75 (1974).
118. Л. И. Антропов.— Труды Ереванского политехн. ин-та, 2, 71, 97 (1946).
119. Л. И. Антропов.— Ж. физ. химии, 25, 1494 (1951); 37, 965 (1963).
120. L. Antropov. Kinetics of electrode processes and null points of metals. New Delhi, CSIR, 1960.
121. Л. И. Антропов.— Укр. хим. ж., 29, 555 (1963).
122. Л. И. Антропов. Приведенная или ф-шкала потенциалов и ее использование при изучении кинетики электрохимических реакций. Л., «Знание», 1965.
123. W. Latimer, K. Pitzer, C. Slansky.— *J. Chem. Phys.* 7, 108 (1939).
124. А. И. Шлягин.— Вестник МГУ. Серия мат., мех., астр., физ., хим. наук, № 3, 229 (1958).
125. J. Bockris, S. Argade.— *J. Chem. Phys.*, 49, 5133 (1968).
126. Е. Н. Гапон.— Ж. физ. химии, 20, 1025, 1209 (1946).
127. Е. А. Каневский.— Ж. физ. химии, 22, 1397 (1948).
128. Е. А. Каневский.— Ж. физ. химии, 24, 1511 (1950); 25, 854 (1951); 26, 633 (1952); 27, 296 (1953).
129. B. Jakuszewski.— *Bull. Soc. Sci. Lodz, Cl. III*, 81, 1 (1957).
130. B. Jakuszewski.— *J. Chem. Phys.*, 31, 846 (1959).
131. S. Trasatti.— *J. Electroanalyt. Chem.*, 52, 313 (1974).
132. S. Trasatti.— *J. Chem. Soc. Faraday Trans. Part I*, 70, 1752 (1974).
133. A. Frumkin.— *J. Chem. Phys.*, 7, 552 (1939).
134. Б. Д. Дамаскин.— Вестник МГУ. Химия, № 3, 27 (1961).
135. A. Frumkin, B. Damaskin.— *J. Electroanalyt. Chem.*, 66, 150 (1975).
136. В. А. Плесков.— Успехи химии, 16, 254 (1947); Ж. физ. химии, 23, 104 (1949); 24, 379 (1950).
137. В. А. Плесков, Б. В. Эршлер.— Ж. физ. химии, 23, 101 (1949).
138. Б. В. Эршлер, В. А. Плесков.— Ж. физ. химии, 25, 1258 (1951).
139. Б. В. Эршлер.— Успехи химии, 21, 237 (1952); Ж. физ. химии, 28, 957 (1954).
140. В. М. Новаковский.— Ж. физ. химии, 30, 2820 (1956).
141. А. Н. Фрумкин, Б. Б. Дамаскин.— ДАН СССР, 221, 395 (1975).
142. J. Randles.— *Trans. Faraday Soc.*, 52, 1573 (1956).
143. H. Oel, H. Strehlow.— *Naturwissenschaften*, 39, 478 (1952).
144. H. Oel, H. Strehlow.— *Z. phys. Chem. (N. F.)*, 1, 241 (1954); 4, 89 (1955).
145. H. Oel, H. Strehlow.— *Z. Elektrochem.*, 58, 665 (1954); 59, 818, 821 (1955).

ПОТЕНЦИАЛЫ НУЛЕВОГО ЗАРЯДА И ЭЛЕКТРОКАПИЛЛЯРНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Широко применяемым методом определения пнз жидких металлов до сих пор остается классическое измерение электрокапиллярных кривых, т. е. определение зависимости пограничного натяжения от потенциала. Положение максимума электрокапиллярной кривой, согласно сказанному в гл. 1, дает величину потенциала нулевого полного заряда электрода (пнпз). Пограничное натяжение обычно обозначают греческой буквой σ или γ (последнее обозначение рекомендовано Международным союзом по чистой и прикладной химии IUPAC [1]). Необходимо, однако, уточнить физический смысл этой величины. Пограничным (или поверхностным в случае границы с собственным паром, фактически обычно с воздухом) натяжением мы называем работу, затрачиваемую в обратимых условиях при увеличении границы раздела на единицу, например на 1 см^2 . Увеличение это может быть, однако, осуществлено различными способами, например растяжением или, в случае твердого тела, расщеплением, которые должны быть проведены обратимым путем.

Для жидкой поверхности работы, затрачиваемые в обоих случаях, идентичны, но для кристаллического твердого тела дело обстоит иначе. Например, если мы будем обратимо растягивать грань монокристалла, то затрачиваемая при растяжении на ds работа dW зависит от направления, в котором производится растяжение. Поверхностное натяжение $\gamma = \partial W / \partial s$ в этом случае является вектором, между тем как обратимая работа σ , необходимая для образования единицы поверхности, — скаляр. В общем случае для любого твердого тела физический смысл различия между γ и σ , на которое указал уже Гиббс [2] (см. также [3, 4])¹, связан с тем, что поверхность, образующаяся в результате растяжения в случае твердого тела, не тождественна нерастянутой поверхности. В термодинамические соотношения, являющиеся частными случаями общего адсорбционного уравнения Гиббса, например в уравнение Липпмана, входит величина σ , которая делается идентичной пограничному натяжению γ для жидких тел. Для величины σ в электрохимической литературе до сих пор нет общепринятого термина. Мы будем называть ее обратимой работой образования единицы поверхности [3], а зависимость σ от ϕ как в случае жидких, так и твердых тел — электрокапиллярной кривой.

Большая часть измерений электрокапиллярных кривых, в частности тех, которые позволяют судить о влиянии природы жидкого металла на пнз, до настоящего времени выполнялись с помощью капиллярного электрометра. В капиллярном электрометре измеряется давление p , необходимое для того, чтобы вогнать жидкий металл до определенной точки конического капилляра, смоченного раствором электролита (или

¹ К сожалению, это различие не учтено в рекомендациях комиссии IUPAC [4].

до конца капилляра). Давление это является мерой пограничного натяжения σ согласно соотношению $p = 2\sigma/r$ (r — радиус капилляра на уровне мениска), которое справедливо в предположении полного смачивания стенок капилляра раствором электролита. Современное устройство капиллярного электрометра было предложено Гуи [5] и до недавнего времени не претерпело принципиальных изменений, хотя был описан ряд усовершенствований техники определения величины давления и положения мениска в коническом капилляре (см., например, [6—11]). Величина r , как правило, не определяется экспериментально, а капилляр калибруется с помощью раствора (например, 0,1 N NaHSO_4), для которого величина σ была определена методом лежащей или висячей капли [12—14]. Примером прецизионного определения пнз с помощью капиллярного электрометра могут служить работы Грэма и сотр. [15, 16]. Капиллярный электрометр был применен для определения пнз амальгам таллия [17] и индия [18], галлия и его сплавов [19—21]. Электрокапиллярные кривые амальгам индия различной концентрации приведены на рис. 2-1.

Для того чтобы уменьшить влияние специфической адсорбции на положение максимума электрокапиллярной кривой или удостовериться в отсутствии такового, во многих случаях приходится прибегать к измерениям в разбавленных растворах электролитов. При этом возникают трудности, связанные с прилипанием ртути к стеклу капилляра [22—24]. Это явление сильнее всего выражено при положительном заряде жидкого металла, так как поверхность стекла, особенно при не слишком низких рН, несет отрицательный заряд. В щелочных растворах и некоторых неводных растворителях прилипание наблюдается и при относительно высоких концентрациях электролитов. Оценке величины протекающих отсюда ошибок при измерении σ и определении пнз ($\Phi_{\text{с=0}}$) был посвящен в последнее время ряд работ (см., например, [25—28]). Возрастающее внимание в связи с этим, а частично и по другим причинам привлекают в настоящее время методы определения σ , Φ -зависимости, не зависящие от смачивания стекла жидким металлом: по профилю лежащей капли (амальгамы индия) [29], времени образования, весу или объему отрывающейся капли [30—35], максимуму давления при росте капли на конце загнутого вверх капилляра [36, 37]. Хотя при применении последнего метода несколько возрастает опасность снижения σ в результате адсорбции присутствующих в растворе загрязнений, он является весьма перспективным и получит, по-видимому, широкое распространение. Капельные методы легко поддаются автоматизации [38—41]. В [42] показано хорошее согласие между результатами, полученными с помощью капиллярного электрометра и по времени образования капли.

Во многих случаях максимум электрокапиллярной кривой лежит в области практически идеальной поляризуемости электрода и потенциал максимума можно также рассматривать как потенциал нулевого свободного заряда (пренебрегая возможным частичным переносом заряда по Лоренцу). При пнз некоторых амальгам, например разбавленных амальгам таллия, условие идеальной поляризуемости может уже и не выполняться. Проводимые в обычных условиях электрокапиллярные измерения [17] дают в этом случае, если прохождение тока практически не изменяет состава металлической фазы и если можно не считать с вызываемым им нарушением равновесия на границе раздела, величину полного заряда при

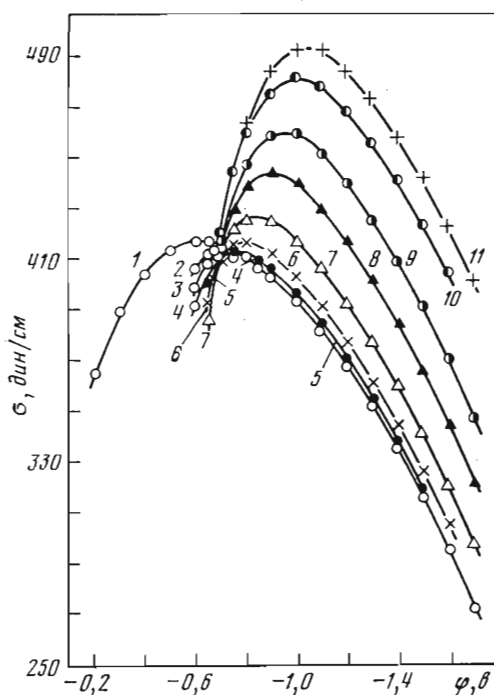


Рис. 2-1. Электрокапиллярные кривые амальгам индия в 1 М КВr + 0,005 М Н₂SO₄

Содержание In в амальгаме (в ат. %):

- 1 — 0;
- 2 — 0,19;
- 3 — 0,85;
- 4 — 1,97;
- 5 — 3,50;
- 6 — 7,80;
- 7 — 16,70;
- 8 — 30,40;
- 9 — 43,10;
- 10 — 62,20;
- 11 — 70,30.

Потенциалы приведены по н.к.э. По данным [18]

постоянной концентрации металла амальгамы, т. е. восстановленной формы $[Q']$ в уравнении (1-20), и, следовательно, соответствующее значение потенциала полного нулевого заряда. Полный заряд, однако, может уже не совпадать со свободным.

Более полное представление о потенциалах нулевого заряда в обратимых системах дает определение σ , ϕ -зависимости соответственно при постоянных химических потенциалах окисленной и восстановленной форм. В интервале потенциалов, в котором при равновесии в системе должны сосуществовать обе формы, например вблизи потенциала полуволны, такие данные не могут быть получены с достаточной точностью обычным методом снятия электрокапиллярных кривых. Это связано с тем, что поляризация мениска капиллярного электрометра вызывает нарушающее равновесие прохождение тока, влиянием которого в общем случае нельзя пренебречь. Равновесные электрокапиллярные кривые для обратимой системы амальгама $Tl/TlNO_3 + KNO_3$ были получены в [43, 44]. С помощью капиллярного электрометра измерялось поверхностное натяжение амальгам Tl с содержанием таллия от 0,002 до ~20 ат. % в растворах $TlNO_3 + KNO_3$, в которых концентрация аниона NO_3^- оставалась молярной, а концентрация Tl^+ варьировалась в пределах 0,001—0,1 N. В этих условиях влиянием изменения химического потенциала воды и ионов NO_3^- и K^+ на величину σ можно было пренебречь и применить к данной системе уравнения (1-22) и (1-23), которые принимают вид

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \phi}\right)_{\mu_{Tl^+}} = \Gamma_{Tl} = -\varepsilon + A_{Tl} \quad (2-1)$$

и

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \Phi}\right)_{\mu_{Tl}} = -\Gamma_{Tl+} = -\varepsilon - A_{Tl+}. \quad (2-2)$$

Положение поверхности раздела определяется условием $\Gamma_{Hg} = 0$.

Измерения при концентрациях амальгамы $Tl \geq 0,002$ ат. % и концентрациях Tl^+ в растворе не ниже 10^{-3} М производились в равновесных условиях, а именно без наложения поляризации при коротком замыкании между амальгамой в капилляре электрометра и амальгамой того же состава на дне ячейки. Данные, относящиеся к более низким концентрациям Tl , были получены при катодной поляризации ртутного мениска в растворах, содержавших ионы Tl^+ в различных концентрациях, до потенциалов, при которых протекание электролиза делалось заметным, а данные, относящиеся к наиболее низким концентрациям Tl^+ в растворе, — катодной поляризацией амальгам в 1 N KNO_3 . Предполагалось, что при столь низких концентрациях Tl или соответственно Tl^+ влиянием связанного с протеканием тока нарушения равновесия можно было уже пренебречь. Совокупность полученных значений σ была использована для построения двух семейств электрокапиллярных кривых, соответствующих условиям $\mu_{Tl+} = \text{const}$ и $\mu_{Tl} = \text{const}$, которые мы называли электрокапиллярными кривыми 1-го и 2-го рода (рис. 2-2—2-4). В максимуме электрокапиллярной кривой 1-го рода обращается в нуль согласно уравнению (2-1) величина $-\Gamma_{Tl} = \varepsilon - A_{Tl}$, в максимуме кривой 2-го рода согласно уравнению (2-2) — величина $\Gamma_{Tl+} = \varepsilon + A_{Tl+}$.

При применявшейся ранее трактовке электрокапиллярных кривых ртути в растворах солей Tl^+ и амальгам Tl фактически предполагалось, что вдоль кривой 1-го рода величиной A_{Tl} , а вдоль кривой 2-го рода величиной A_{Tl+} можно пренебречь, хотя это и не всегда оговаривалось. Потенциалы максимумов рассматривались как потенциалы нулевого свободного заряда: в первом случае — пнз ртути, смещенный в положительную сторону под влиянием специфической адсорбции иона Tl^+ , а во втором — потенциал нулевого свободного заряда амальгамы таллия, смещенный в отрицательную сторону под влиянием таллия, образующего со ртутью диполи, направленные своим отрицательным концом в глубь металла [17]. Однако появление минимума и второй восходящей ветви на электрокапиллярной кривой 1-го рода при более отрицательных потенциалах можно объяснить только исходя из уравнения (2-1) при учете отрицательной адсорбции таллия при больших его концентрациях в амальгаме. Последняя наблюдается в системе $Hg-Tl$ при достаточно больших концентрациях и на границе металл/вакуум, в то время как при малых концентрациях адсорбция на этой границе раздела положительна (рис. 2-5) [45, 46].

Спад электрокапиллярной кривой 1-го рода после прохождения через максимум может быть связан не только с переходом от положительных значений ε к отрицательным, но и с начальным ростом величины A_{Tl} при увеличении μ_{Tl} . При дальнейшем росте μ_{Tl} положительная адсорбция таллия, как и на границе с вакуумом, переходит в отрицательную, в результате чего на кривых 1-го рода появляется минимум, соответствующий потенциалу полного нулевого заряда: $-\Gamma_{Tl} = \varepsilon - A_{Tl} = 0$, который, однако, нельзя уже интерпретировать как потенциал нулевого свободного заряда.

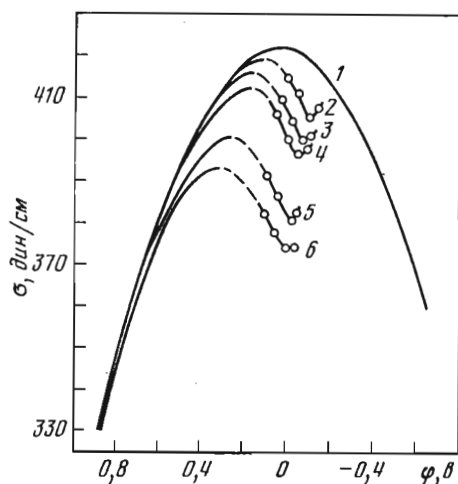


Рис. 2-2. Электрокапиллярные кривые 1-го рода в системе Hg, Tl, Tl⁺, H₂O

Концентрация Tl⁺ (x) в растворах x M TlNO₃ + (1 - x) M KNO₃: 1 — 0; 2 — 0,001; 3 — 0,005; 4 — 0,01; 5 — 0,05; 6 — 0,1. Электрод сравнения — 9,9%-ная амальгама Tl в 0,1 M TlNO₃ + 0,9 M KNO₃. По данным [44]

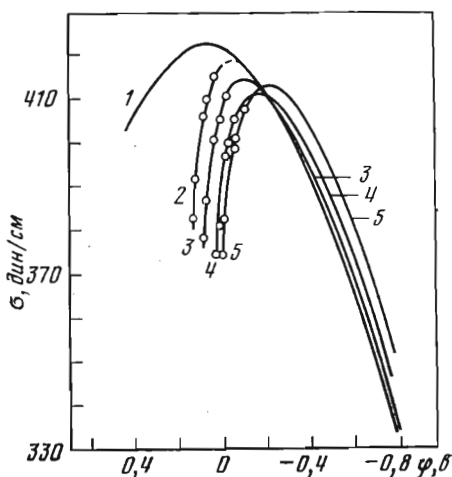


Рис. 2-3. Электрокапиллярные кривые 2-го рода в системе Hg, Tl, Tl⁺, H₂O

Концентрация Tl в амальгаме (в ат. %): 1 — 0; 2 — 0,1; 3 — 0,8; 4 — 4,8; 5 — 9,7. Электрод сравнения, как и на рис. 2-2. По данным [44]

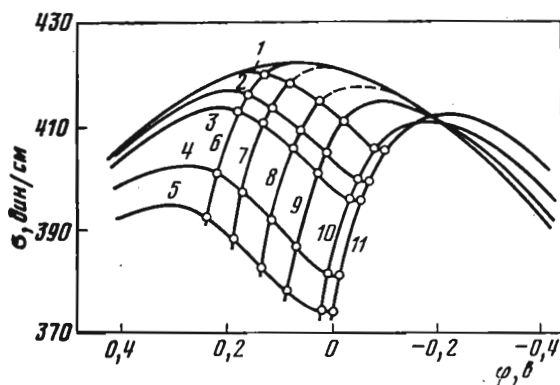


Рис. 2-4. Электрокапиллярные кривые 1-го и 2-го рода в системе Hg, Tl, Tl⁺, H₂O

Концентрация Tl⁺ (x) в растворах x M TlNO₃ + (1 - x) M KNO₃: 1 — 0,001; 2 — 0,005; 3 — 0,01; 4 — 0,05; 5 — 0,1. Концентрация Tl в амальгаме (в ат. %): 6 — 0,002; 7 — 0,014; 8 — 0,12; 9 — 0,7; 10 — 4,9; 11 — 7,8. Электрод сравнения, как и на рис. 2-2. По данным [44]

На положительной ветви электрокапиллярных кривых 2-го рода при сдвиге φ в сторону отрицательных значений после пересечения с кривыми 1-го рода наблюдается резкий рост σ. Этот результат в соответствии с уравнением (2-2) приводит к значениям ε + A_{Tl⁺}, которые слишком велики, чтобы их можно было истолковать как значения свободных зарядов поверхности металла, на которой адсорбированы только ионы NO₃⁻. Отсюда следует, что и после разряда большей части ионов таллия в растворе на поверхности остается адсорбированный таллий в окисленной форме.

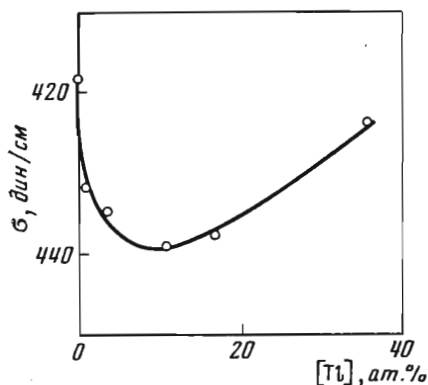


Рис. 2-5. Зависимость поверхностного натяжения на границе амальгама таллия /вакуум от содержания таллия в амальгаме при 20° С. По данным [45]

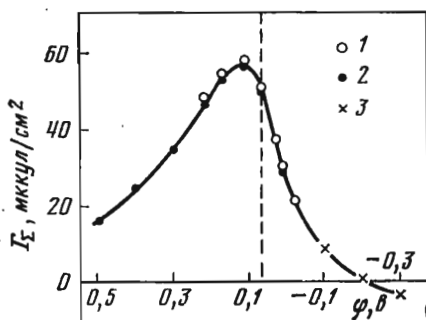


Рис. 2-6. Зависимость суммарной адсорбции $\Gamma_{\Sigma} = \Gamma_{Tl} + \Gamma_{Tl+}$ от φ вдоль электрокапиллярных кривых 1-го (левая часть кривой до пунктира) и 2-го рода (правая часть кривой), удовлетворяющих соответственно условиям $c_{Tl+} = 0,05 M$ и $c_{Tl} = 0,8\%$

Адсорбция рассчитана по уравнениям (2-3) (1), (2-7) (2) и (2-8) (3). Электрод сравнения, как и на рис. 2-2. По данным [44]

Из уравнений (2-1) и (2-2) получаем

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi}\right)_{\mu_{Tl+}} - \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi}\right)_{\mu_{Tl}} = \Gamma_{Tl} + \Gamma_{Tl+} = A_{Tl} + A_{Tl+} = \Gamma_{\Sigma}. \quad (2-3)$$

Таким образом, измерение наклона электрокапиллярных кривых при переходе от кривых 1-го рода к кривым 2-го рода в точке пересечения (см. рис. 2-4) дает удобный способ вычисления суммарной адсорбции таллия Γ_{Σ} в зависимости от μ_{Tl+} и μ_{Tl} (рис. 2-6). Величина Γ_{Σ} может быть также найдена и обычным способом из зависимости σ при постоянном φ от химического потенциала адсорбирующихся частиц. Действительно, так как в условиях проведенных измерений химические потенциалы компонентов системы, кроме μ_{Tl} и μ_{Tl+} , можно было считать постоянными, то адсорбционному уравнению Гиббса можно придать вид

$$d\sigma = -\Gamma_{Tl} d\mu_{Tl} - \Gamma_{Tl+} d\mu_{Tl+}. \quad (2-4)$$

Из уравнения (2-4) и уравнения Нернста

$$d\varphi = d\mu_{Tl+} - d\mu_{Tl} \quad (2-5)$$

следует

$$d\sigma = -(\Gamma_{Tl} + \Gamma_{Tl+}) d\mu_{Tl+} + \Gamma_{Tl} d\varphi = -(\Gamma_{Tl} + \Gamma_{Tl+}) d\mu_{Tl} - \Gamma_{Tl+} d\varphi, \quad (2-6)$$

откуда

$$-\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_{Tl+}}\right)_{\varphi} = \Gamma_{\Sigma} \quad (2-7)$$

и

$$-\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_{Tl}}\right)_{\varphi} = \Gamma_{\Sigma}. \quad (2-8)$$

На рис. 2-6 сопоставлены зависимости Γ_{Σ} от ϕ (при переходе от ртути в растворе, содержащем ионы Tl^+ , к амальгаме Tl через точку пересечения кривых 1-го и 2-го рода), рассчитанные по уравнениям (2-3), (2-7) и (2-8). Как видно из рисунка, наблюдается хорошее согласие трех указанных методов расчета Γ_{Σ} .

Полученные в [17, 43, 44, 47—49] данные, а также результаты исследования строения двойного электрического слоя ртути в растворах фторидов и нитратов, проведенного Делаксеем и сотр. [50—52], которые относятся, однако, только к восходящей ветви электрокапиллярной кривой, приводят к следующим ориентировочным выводам об изменениях строения поверхности при переходе от положительных к отрицательным потенциалам в системе ртуть—таллий [43, 44]. В области потенциалов, соответствующей восходящей ветви электрокапиллярной кривой 1-го рода, адсорбированный таллий находится в ионной обкладке двойного слоя, причем в растворах фторидов, вероятно, в виде простых ионов Tl^+ . В растворах нитратов ионы Tl^+ связаны с адсорбированными анионами NO_3^- , образуя ионные пары $Tl^+NO_3^-$ или полярные молекулы $TlNO_3$ (или, наконец, анионные комплексы типа $Tl(NO_3)_2^-$). В этих условиях наклон электрокапиллярной кривой определяется плотностью свободного заряда $\epsilon = -\Gamma_{Tl}$.

При более отрицательных потенциалах в области максимума или нисходящей ветви электрокапиллярной кривой таллий начинает входить в состав металлической обкладки двойного слоя. Состав поверхности при этом изменяется, и в металле возникают диполи, ориентированные отрицательным концом в глубь металла. Существование таких диполей доказывается уменьшением работы выхода при переходе от ртути к амальгаме таллия [46]. Возникновение разности потенциалов в поверхностном слое металла, имеющей тот же знак, что и разность потенциалов в двойном слое, влечет за собой снижение абсолютной величины последней, а следовательно, и величины отрицательного заряда ϵ . При достаточной концентрации Tl в поверхностном слое величина свободного заряда обращается в нуль и при дальнейшем сдвиге потенциала в отрицательную сторону делается положительной. Из этого следует, что минимум на кривой 1-го рода, соответствующий условию $\epsilon - A_{Tl} = 0$, наступает при потенциале более положительном, чем потенциал, соответствующий обращению A_{Tl} в нуль, и что в точке пересечения электрокапиллярной кривой 1-го рода с электрокапиллярной кривой 2-го рода (см. рис. 2-4) свободный заряд поверхности положителен. Последний вывод находится в полном согласии с крутым наклоном кривой 2-го рода в точке пересечения. Вблизи точки пересечения наклон кривой 1-го рода, определяемый величиной $-\epsilon + A_{Tl}$, т. е. разностью двух положительных величин, должен быть невелик. Напротив, наклон кривой 2-го рода (с обратным знаком) определяется величиной $\epsilon + A_{Tl}$, т. е. суммой двух положительных величин.

Как следует из сопоставления поведения ионов таллия на фоне различных анионов, величина A_{Tl} зависит от природы аниона. Высокие значения A_{Tl} , по-видимому, наблюдаются при адсорбции на поверхности наряду с ионами NO_3^- нейтральных комплексов $TlNO_3$, ионных пар $Tl^+NO_3^-$, обращенных своим отрицательным концом к металлу (или сильно адсорбирующихся анионов типа $Tl(NO_3)_2^-$). Первое предположение было

бы аналогично предположению Баркера [53], согласно которому высокая активность иона Pb^{2+} на фоне Brg^- на границе ртуть/раствор связана с адсорбцией нейтральной молекулы $PbBr_2$ (см. также [54] об адсорбции $PbCl_2$).

При дальнейшем продвижении по кривой 2-го рода из-за сдвига потенциала в отрицательную сторону, который при $\mu_{Tl} = \text{const}$ приводит к падению концентрации содержащих таллий ионов в растворе, величина A_{Tl+} снижается и в конце концов приходит к нулевому значению, в результате чего уравнение (2-2) приобретает обычную форму уравнения электрокапиллярной кривой с величиной $-\varepsilon$ в своей правой части. Расположение этих электрокапиллярных кривых по оси ординат определяется отрицательной величиной A_{Tl} в уравнении (2-1) при отрицательных потенциалах.

Таким образом, учет влияния членов A_{Tl} и A_{Tl+} в уравнениях (2-1) и (2-2) позволяет объяснить появление минимума и второй восходящей ветви на электрокапиллярной кривой 1-го рода и тот на первый взгляд парадоксальный факт, что в точке пересечения с кривой 2-го рода поверхность заряжена положительно, несмотря на то, что эта точка находится на нисходящей ветви кривой 1-го рода.

Потенциал нулевого свободного заряда кривой 2-го рода согласно уравнению (2-2) должен лежать несколько положительнее потенциала нулевого полного заряда (максимума электрокапиллярной кривой 2-го рода), однако в случае концентрированных амальгам, как это следует из измерений дифференциальной емкости в разбавленных по фону растворах [55], эти два значения пнз близки. Напротив, на электрокапиллярных кривых 1-го рода согласно уравнению (2-1) потенциал нулевого свободного заряда должен лежать несколько отрицательнее максимума кривой, т. е. потенциала нулевого полного заряда. Мы не располагаем пока данными, которые позволили бы дать количественную оценку величинам этого сдвига, однако, вероятно, он не велик из-за малой величины концентрации таллия в ртути при этих потенциалах. Наиболее интересным является вывод о появлении на электрокапиллярной кривой 1-го рода второго потенциала нулевого свободного заряда, вызванного адсорбцией таллия и возникновением в поверхностном слое диполей $\bar{Hg}-\overset{+}{Tl}$. Схематическую картину зависимости свободного заряда от потенциала при переходе от ртути к амальгаме таллия через точку пересечения электрокапиллярных кривых 1-го и 2-го рода дает кривая 1 на рис. 2-7.

Как показывает более детальный анализ, в случае разбавленных растворов Tl^+ и низкой концентрации Tl в амальгаме, при переходе от ртути к амальгаме Tl через точку пересечения электрокапиллярных кривых 1-го и 2-го рода, положительное значение ε может сохраняться во всем интервале потенциалов от восходящей ветви кривой 1-го рода до потенциала нулевого свободного заряда кривой 2-го рода. Соответствующая зависимость ε от ϕ передана кривой 2 на рис. 2-7.

Изложенная здесь трактовка электрокапиллярных явлений в системе Hg, Tl, Tl^+, H_2O основана, как это и было указано выше, на представлениях [56], которые легли в основу вывода уравнений (1-20) и (1-21). Иначе говоря, мы предполагали, что поверхностный слой строится из частиц Tl^+ и Tl , отличающихся на целочисленную величину заряда,

а промежуточные состояния описывались различным их сочетанием. Можно, однако, провести расчет, введя представление о формальном коэффициенте переноса заряда и используя формулы

$$n_1 = (\partial \Gamma_{Tl} / \partial \Gamma_{\Sigma})_{\varphi} \quad (2-9)$$

и

$$n_2 = (\partial \Gamma_{Tl+} / \partial \Gamma_{\Sigma})_{\varphi}, \quad (2-10)$$

которые являются частными случаями уравнений (1-25а) и (1-26б). Такие расчеты были проведены в [57, 58]. Оказалось, что формальный коэффициент переноса заряда при адсорбции иона Tl^+ (т. е. величина n_1) при положительных ε в растворе фона равен 0,2—0,25 (рис. 2-8), что находится в согласии с результатами, приведенными в [59—61]. С другой стороны,

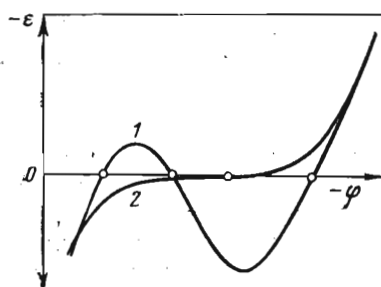


Рис. 2-7. Схематические зависимости ε от φ в системе Hg, Tl, Tl^+ , H_2O

1, 2 — высокие и низкие концентрации Tl^+ в растворе и Tl в амальгаме соответственно. По данным [43]

в области электрокапиллярных кривых 2-го рода зависимости n_1 от φ терпят разрыв, причем $n_1 \rightarrow \pm \infty$ [58]. Этот результат наиболее ярко указывает на формальный характер коэффициентов n_1 и n_2 и на их отличие от истинных коэффициентов переноса заряда λ .

Салие и Лоренц [59—61] также неоднократно рассматривали перенос заряда в разбавленных растворах Tl^+ в присутствии различных анионов, используя импедансные и импульсные измерения. Для величины, которая ими обозначается через $l_1 (f_1)$ и которая соответствует нашему $n_2 = 1 - n_1$, они находят значения 0,6—0,7, что, как мы уже отмечали, близко к нашим результатам. В теоретической трактовке имеются, однако, некоторые существенные расхождения. Так, например, в последней из этой серии работ [61] Салие и Лоренц объясняют специфическую адсорбцию «Tl-частицы» (Tl-Spezies), т. е. промежуточного состояния процесса адсорбции, тем, что эти частицы сильнее гидратированы, чем поверхностные атомы ртути, и выступают из поверхности последней. В действительности, однако, при $\varepsilon = 0$ поведение системы Hg, Tl, Tl^+ , H_2O во многом воспроизводит поведение системы Hg—Tl в вакууме [45], что осталось вне поля зрения Салие и Лоренца, так как применявшаяся ими методика заставляла ограничиться очень малыми концентрациями таллия. В обоих случаях существенным фактором является появление в поверхностном слое диполей Hg—Tl, ориентированных отрицательным концом в глубь металла, адсорбция которых при заданной концентрации Tl растет при сдвиге потенциала в положительную сторону. В этих условиях положительный конец этого

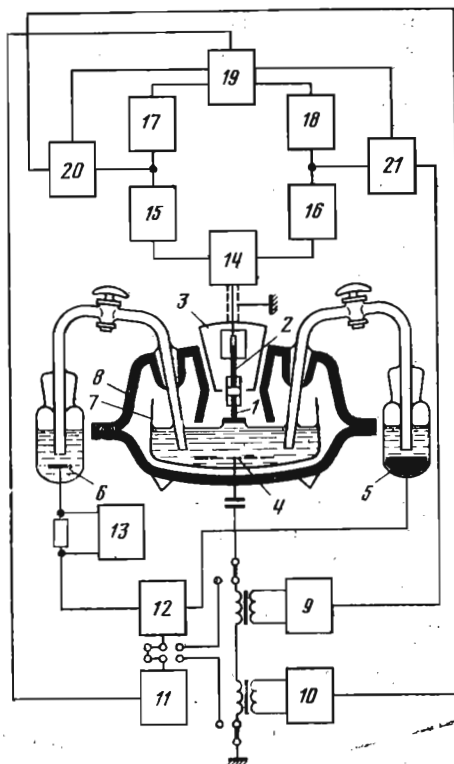
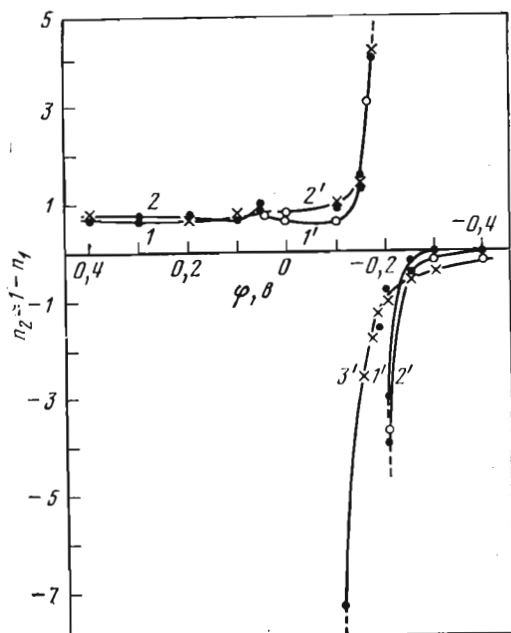


Рис. 2-8. Зависимости $n_2 = 1 - n_1$ от φ в системе Hg, Tl, Tl^+ , H_2O , рассчитанные различными методами из электрокапиллярных кривых 1-го рода (1, 2) и 2-го рода (1'—3')
 1 — $CT_{Tl} = 0,01$ M; 2 — $CT_{Tl} = 0,04$ M; 1' — $CT_{Tl} = 0,12$ ат.%; 2' — $CT_{Tl} = 0,68$ ат.%; 3' — $CT_{Tl} = 4,86$ ат.%. Электрод сравнения, как и на рис. 2-2. По данным [58]

Рис. 2-9. Схема прибора для регистрации поверхностного натяжения твердых электродов на двух частотах одновременно [67]

1 — надменисковый электрод; 2 — пьезоэлемент; 3 — экран; 4 — вспомогательный электрод; 5 — электрод сравнения; 6 — поляризующий электрод; 7 — вкладыш; 8 — стеклянная ячейка; 9 и 10 — генераторы синусоидального напряжения; 11 — генератор линейного напряжения; 12 — потенциостат; 13 — усилитель для измерения тока; 14 — широкополосный предусилитель; 15 и 16 — избирательные усилители; 17 и 18 — детекторы; 19 — многоканальный осциллографический регистратор; 20 и 21 — блоки сравнения фаз

диполя, возможно, делается идентичным со специфически адсорбированным ионом Tl^+ и большое значение приобретает его взаимодействие с анионами раствора. При сдвиге потенциала в отрицательную сторону и соответствующей ему перестройке двойного слоя адсорбируемость этого диполя падает и делается отрицательной (что, возможно, эквивалентно переориентации диполя). Специфически адсорбируемым компонентом системы становится ртуть.

Полное истолкование электрокапиллярных свойств концентрированных амальгам затрудняется отсутствием данных о Гальвани-потенциале на границе между ртутью и амальгамой (или равной ему разности Галь-

вани-потенциалов на границах между ртутью и амальгамой, с одной стороны, и отведенными к измерительному прибору проводами — с другой).

Весьма вероятно, что в случае концентрированных амальгам Тl Гальвани-потенциал на границе амальгама/ртуть достигает значительной величины и делается сравнимым с Гальвани-потенциалом на границе амальгама/вакуум. На это указывают некоторые опытные данные, на которые частично было обращено внимание уже в [17]. Как следует из приведенных в этой работе измерений, в максимуме электрокапиллярной кривой 10%-ной амальгамы Тl в 1 *N* Na₂SO₄ $\Gamma_{\text{Тl}} \approx A_{\text{Тl}} \approx 0$, иначе говоря, среднее содержание Тl в поверхностном слое такое же, как в объеме, т. е. 10%. Смещение пнз по отношению к ртути при этой концентрации Тl составляет 0,32 в, и можно было бы ожидать, что в случае чистого Тl оно составит величину порядка 3,2 в. В действительности, однако, разность пнз Тl и Hg равна всего 0,52 в [62]. К такому же выводу приводит рассмотрение электрокапиллярных кривых системы Hg—Тl в расплаве KCl + LiCl при 420° С, измеренных Карпачевым и Стромбергом [63]. А именно, начиная с 20%-ной амальгамы Тl, дальнейшее увеличение объемной концентрации Тl практически не увеличивает сдвига пнз, составляющего ~0,5 в, хотя, по расчетам авторов, концентрация Тl в поверхностном слое может возрасти еще в несколько раз. Проще всего объяснить эти факты, предположив, что разность Гальвани-потенциалов на границах ртуть/раствор и амальгама/раствор при соответствующих пнз частично компенсируется Гальвани-потенциалом на границе амальгама/ртуть и значительно превышает наблюдаемую разность пнз. Такая компенсация тем более вероятна, что, учитывая резко выраженную положительную адсорбцию Hg при пнз концентрированных амальгам Тl, Гальвани-потенциал на границе концентрированная амальгама/раствор можно себе представить как сумму разностей потенциалов амальгама/адсорбированный слой ртути и слой ртути/раствор.

Не было недостатка в попытках перенести электрокапиллярные методы на твердые электроды. Значительные успехи в определении зависимости поверхностного натяжения твердого электрода γ от потенциала были достигнуты Гохштейном [64—67], которому удалось разработать методику воспроизводимого и достаточно точного измерения величины $\partial\gamma/\partial Q$ (по Гохштейну, эстанс электрода; на его рисунках приведены всегда значения $|\partial\gamma/\partial Q|$). Из $\partial\gamma/\partial Q$ нетрудно найти $\partial\gamma/\partial\phi$, так как

$$\frac{\partial\gamma}{\partial Q} = \frac{\partial\gamma}{\partial\phi} \frac{\partial\phi}{\partial Q} = \frac{1}{C} \frac{\partial\gamma}{\partial\phi}, \quad (2-11)$$

где C — емкость электрода.

В установке Гохштейна электрод представляет собой L-образную пластину толщиной около 0,5 мм и длиной горизонтальной части около 1 см. Нижней гранью электрод касается электролита. Периодическое изменение потенциала электрода с определенной частотой приводит к колебаниям силы поверхностного натяжения на этой грани. Возникающие в результате этого изгибные колебания электрода передаются скрепленному с ним пьезоэлементу и оттуда в виде электрического сигнала поступают на вход избирательного усилителя. Снимаются осциллограммы «амплитуда поверхностного натяжения $\Delta\gamma$ — потенциал электрода ϕ » при

фиксированной амплитуде плотности заряда электрода ΔQ . Последнее позволяет рассматривать эти зависимости в координатах $|\partial\gamma/\partial Q| - \varphi$.

Колебания поверхностного натяжения регистрируются на частоте механического резонанса системы электрод + пьезоэлемент. Схема прибора для регистрации колебаний поверхностного натяжения твердых электродов (на двух частотах одновременно) показана на рис. 2-9. Чувствительность прибора определяется путем моделирования поверхностного натяжения переменными температурными напряжениями в поверхностном слое твердого электрода.

При истолковании полученных результатов необходимо учесть, что в случае твердого тела, как уже было указано, величина γ не совпадает с обратимой работой образования единицы поверхности, которая входит в уравнение Липпмана. Для поверхностного натяжения изотропного твердого тела справедливо выведенное Гохштейном уравнение

$$\frac{\partial\gamma}{\partial\varphi} = -Q - \left(\frac{\partial Q}{\partial\theta}\right)_\varphi, \quad (2-12)$$

где $d\theta$ — относительное изменение площади электрода $ds/s = d\ln s$. Уравнение (2-12) вытекает из общего для жидких и твердых тел термодинамического соотношения

$$\frac{\partial\gamma}{\partial\varphi} = -\frac{\partial(Qs)}{\partial s} \quad (2-13)$$

при учете зависимости Q от θ . В свою очередь, уравнение (2-13) можно получить из выражения для работы dA , затрачиваемой при увеличении поверхности электрода на ds , а его полного заряда Qs — на $d(Qs)$:

$$dA = \gamma ds + \varphi d(Qs). \quad (2-14)$$

В самом деле, используя свойство полного дифференциала в уравнении (2-14) и соотношение трех производных, получаем

$$\left(\frac{\partial\gamma}{\partial[Qs]}\right)_s = \left(\frac{\partial\varphi}{\partial s}\right)_{Qs} = -\left(\frac{\partial\varphi}{\partial[Qs]}\right)_s \left(\frac{\partial[Qs]}{\partial s}\right)_\varphi, \quad (2-15)$$

откуда непосредственно вытекает уравнение (2-13).

Из уравнения (2-12) следует, что измерение $\partial\gamma/\partial\varphi$ может служить методом определения пнз, если второй член в правой части уравнения (2-12) мал по сравнению с первым. Второй член равен нулю в случае жидких металлов, так как при растяжении жидкой поверхности она остается тождественной самой себе, и применительно к жидким металлам уравнение (2-12) переходит в уравнение Липпмана. В случае твердых металлов о соотношении между обоими членами правой части можно судить в первую очередь, сопоставляя значения пнз, полученные из условия $\partial\gamma/\partial Q = 0$ (по Гохштейну, нуль эстанса), со значениями, полученными другими методами. В случае Pb в 0,01 N NaF (рис. 2-10), Bi в 0,2N Na₂SO₄, Tl в 1N Na₂SO₄, Cd в 0,01 N NaF нули эстанса (соответственно —0,56, —0,39, —0,74, —0,68 в относительно н.в.э.) совпадают с точностью 0,03 в (в случае Cd —0,07 в) с потенциалами нулевого заряда, найденными по минимуму дифференциальной емкости в указанных электролитах при их достаточном разбавлении (см. 5.1)². Однако различие между нулем эстанса и

² В последнее время приближенно правильное значение пнз (—0,7 в) получено методом эстанса и другими авторами для Ag в щелочных растворах [68].

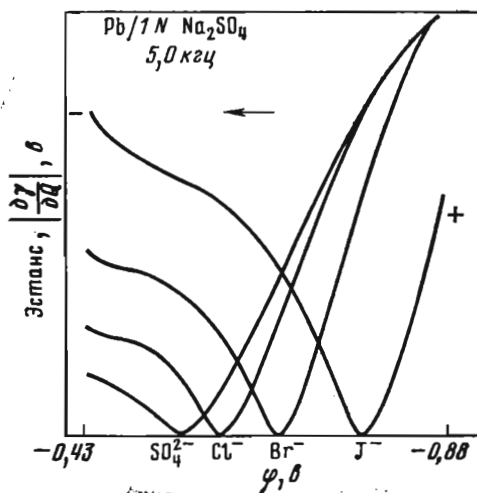
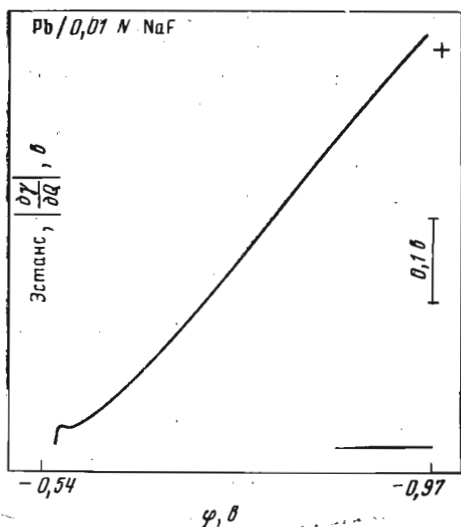


Рис. 2-10. Осциллограмма эстанс—потенциал в системе Pb/0,01 N NaF при 3,3 кГц. По данным [67]

Рис. 2-11. Влияние поверхностно-активных анионов на положение нуля эстанса на свинцовом электроде в 1 N Na₂SO₄ с добавками 0,15 N NaCl, NaBr и NaJ. По данным [67]

пнз, хотя бы небольшое, имеет принципиальное значение, так как позволяет рассчитать сдвиг пнз при упругой деформации твердого электрода. Этот сдвиг, определяемый производной $\partial\varphi_{Q=0}/\partial\theta$, как легко вывести из уравнения (2-15), равен эстансу в точке нулевого заряда:

$$\left(\frac{\partial\varphi}{\partial\theta}\right)_{Q=0} = \left(\frac{\partial\gamma}{\partial Q}\right)_{Q=0}. \quad (2-16)$$

Применение этой формулы дает для кадмиевого электрода $(\partial\varphi/\partial\theta)_{Q=0} = +0,06$ в, т. е. относительно малую величину, так как в рассматриваемом интервале потенциалов изменение эстанса — величина порядка 1 в. Еще меньше $(\partial\varphi/\partial\theta)_{Q=0}$ для свинца в 0,01 N NaF и висмута в 0,2 N Na₂SO₄. В случае платины в 1 N H₂SO₄ сдвиг потенциала нулевого (полного) заряда при упругой деформации значителен: $(\partial\varphi/\partial\theta)_{Q=0} = -2$ в. Этот результат и ряд других данных показывают, что в случае платиновых металлов в определенном интервале потенциалов, в котором происходит адсорбция водорода, второй член уравнения (2-12) может значительно превзойти первый.

По Гохштейну, изменение плотности заряда при упругой деформации в общем случае вызвано следующими факторами: а) изменением упругой диэлектрической прослойки, составленной из частиц, локально адсорбированных на электроде, а именно изменением ее толщины, диэлектрической проницаемости и дипольного момента при упругой деформации электрода; б) изменением сродства упруго деформируемого электрода к адсор-

бирующимися заряженным частицам; в) изменением кристаллической решетки в объеме электрода.

Благодаря существованию члена $(\partial Q/\partial \theta)_\phi$ измерения эстанса переменным током различной частоты дают информацию о свойствах поверхностного слоя, которая не может быть получена другими путями [64—67], однако по этой же причине их нельзя рассматривать как независимый метод определения пнз.

Согласно уравнениям (2-11) и (2-12) в условиях, при которых C не зависит от ϕ ,

$$\frac{\partial}{\partial \phi} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial Q} \right) = - \frac{\partial}{\partial \phi} \left(\frac{Q}{C} + \frac{1}{C} \frac{\partial Q}{\partial \theta} \right) = -1 - \frac{1}{C} \frac{\partial C}{\partial \theta}. \quad (2-17)$$

Если влияние упругой деформации на плотность заряда одинаково при всех потенциалах, т. е. $\partial C/\partial \theta = 0$, либо вообще отсутствует, т. е. $\partial Q/\partial \theta = 0$, то согласно (2-17)

$$\frac{\partial}{\partial \phi} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial Q} \right) = -1. \quad (2-18)$$

Таким образом, в указанных случаях кривая эстанс—потенциал проходит через нуль под углом 45° .

У системы Pb в 0,01 N NaF наклон кривой эстанс—потенциал в нуле эстанса действительно равен -1 , причем это равенство сохраняется и в окрестности $\phi_{Q=0}$ при потенциалах катоднее $\phi_{Q=0}$. Это возможно при $\partial(\partial Q/\partial \theta)/\partial \phi = 0$. В той же системе нуль эстанса совпадает с потенциалом нулевого заряда, что указывает на равенство $\partial Q/\partial \theta = 0$ при пнз. Таким образом, в данной системе упругая деформация электрода не влияет на плотность заряда ни в нуле, ни в его окрестности.

По-иному обстоит дело в случае Cd в 0,01 N NaF. Хотя здесь нуль эстанса тоже близок к пнз, однако наклон кривой эстанс—потенциал в нуле эстанса сильно отличается от -1 (равен -3). Таким образом, здесь влияние упругой деформации на плотность заряда на некотором удалении от потенциала нулевого заряда значительно. Такое явление, по Гохштейну, может быть объяснено изменением толщины и диэлектрической проницаемости слоя молекул воды, локально адсорбированных на кадмии, при упругой деформации электрода. Измерения дифференциальной емкости также указывают на более прочную хемосорбцию воды на Cd по сравнению с Pb.

Измерения эстанса правильно отражают влияние природы аниона на значение пнз (рис. 2-11).

Были предложены и другие методы определения величины $\partial \gamma/\partial \phi$. Так, Бек [69] наблюдал изменение длины растянутой металлической ленты при изменении потенциала. Бокрис и сотр. [70, 71] с помощью лазерно-оптической системы измеряли зависимость от потенциала искривления закрепленной с одного конца тонкой стеклянной полоски, металлизированной с одной стороны. Приближенные значения потенциала максимума γ , полученные этим методом для Au в 0,1 N KCl или $7,5 \cdot 10^{-2}$ N HClO₄ и Pt в $1,7 \cdot 10^{-3}$ N H₂SO₄, лежат не слишком далеко от пнз (около 0,0 и 0,1 в соответственно). Различие между величинами γ и σ первоначально не учитывалось этими авторами. В последней работе Фреддайна и Бокриса [71] сделана попытка доказать тождественность величин γ и σ для

случая золотого электрода. Приведенное доказательство, однако, ошибочно.

Представляет интерес работа Соффера и Фольмана [72], которые исходили из связи между пограничным натяжением и линейными размерами жесткого пористого тела. На существование такой связи указал впервые Бангхэм [73]. Согласно [74] (см. также [75]), изменение пограничного натяжения на величину $\Delta\gamma$ (см.³) вызывает следующее изменение линейных размеров тела:

$$\Delta l/l = -(2s/9Vk) \Delta\gamma. \quad (2-19)$$

Здесь s — удельная поверхность; V — удельный объем; k — модуль Юнга. Увеличение γ , таким образом, как бы стягивает пористое тело. Соффер и Фольман использовали уравнение (2-19) для определения γ , ϕ -зависимости активированного угля в растворах 0,1 N и 0,67 N NaCl (к сожалению, использовался технический уголь с высоким содержанием золы). Полученную кривую, которая хорошо сходилась с σ , ϕ -кривой, найденной интегрированием кривой заряжения угля, авторы рассматривают как электрокапиллярную, а потенциал максимума $\phi = 0,32$ в — как пнз угля. Полученное значение пнз сопоставляется со значением $\phi = 0,25$ в, найденным в [76].

Заключения о зависимости величины σ твердого тела от потенциала могут быть получены с помощью правила Юнга из наблюдений над изменением краевого угла Θ на трехфазной границе электрод/газ/раствор при поляризации электрода [77, 78]. В случае твердого тела рассмотрение равновесия между тремя границами раздела (правило Юнга) приводит к соотношению

$$\sigma_{12} + \sigma_{23} \cos \Theta = \sigma_{13}, \quad (2-20)$$

где величины σ_{12} , σ_{13} и σ_{23} — значения σ соответственно для границ раздела металл/раствор, металл/газ и раствор/газ. В случае жидкого металла необходимо учитывать деформацию поверхности при смачивании ее раствором [77, 78]. В вопросе о том, должна ли входить в уравнение (2-20) величина σ или величина γ , нет полной ясности. Согласно Гиббсу [2, уравнение (672)], это величина σ . Джонсон [79] обозначает ее, однако, через γ , хотя трактует ее так, как будто бы речь шла о гиббсовской σ .

Метод определения максимума электрокапиллярной кривой по зависимости Θ от потенциала был впервые предложен Меллером [80, 81]. Значение потенциала, соответствующее максимуму Θ , по Меллеру, не зависит от природы металла (Hg, Cu, Ni, Ag). Данные Меллера приводят, однако, к ошибочным значениям пнз ртути. Эти результаты никому не удалось воспроизвести. Остается непонятным, каким образом они были получены.

В [77, 78] измерения Θ проводились на пузырьке, посаженном на границу раздела металл/раствор. Измерения со ртутью показали, что величина σ_{13} изменяется с потенциалом, хотя и в меньшей степени, чем σ_{12} . Зависимость σ_{13} от потенциала показывает, что в условиях равновесия на границе ртуть/газ существуют полимолекулярные адсорбированные

³ Соффер и Фольман [72] обозначают эту величину через $\Delta\sigma$, но, по принятым в настоящей книге определениям, правильно обозначить ее через $\Delta\gamma$. Судя по полученным ими результатам, в данном конкретном случае это различие, однако, не имело значения. У Бангхэма [73] речь шла о снижении свободной поверхностной энергии.

слои, содержащие ионы электролита. Более поздние (и более тщательные) исследования [13, 82—84] подтвердили существование зависимости σ_{13} ртути от потенциала. В [77, 78] положение максимума Θ , ϕ -кривой было сопоставлено со значениями пнз. В случае ртути и амальгамы Tl в подкисленном 1 N Na_2SO_4 максимум Θ , ϕ -кривой смещен по отношению к максимуму электрокапиллярной кривой на несколько сотых вольта. Максимум Θ , ϕ -кривой для гладкой платины, активируемой катодно перед каждым измерением, в подкисленном 1 N Na_2SO_4 лежит при 0,0 в по н.к.э. ⁴. Значения Θ , полученные для Ag и Ga, указывают на окисление поверхности.

Прямое измерение краевого угла может быть заменено на измерение поднятия жидкости в металлическом капилляре. Этим методом Бонмэ и сотр. [86] пришли к значению $-0,04$ в (н.в.э.) для пнз меди в 1 N Na_2SO_4 . Прямые определения потенциала меди, соответствующего максимальному значению Θ , дали значения пнз 0,05 в в 0,1 N NaOH и 0,15 в в 0,05 M $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ [87], которые, по-видимому, ближе к истинному. Для Cr в последней работе получено значение порядка $-0,45$ в в 0,1 M NaOH и 0,05 M H_2SO_4 .

В последнее время применению явлений смачивания к определению пнз был посвящен цикл работ Моркоса [88—93]. Моркос измерял уровень края мениска раствора h у поверхности вертикального электрода, частично погруженного в раствор электролита. Электродом служила достаточно широкая пластинка с возможно гладкой поверхностью; уровень отсчитывался от горизонтальной поверхности раствора. В ряде опытов система находилась в атмосфере инертного газа. Исследованы были платина, золото, амальгмированное золото, серебро, свинец и поверхность раскола отожженного графита. Между краевым углом Θ и высотой поднятия мениска у вертикальной достаточно широкой поверхности h , согласно теории капиллярности [94], существует соотношение

$$\sin \Theta = 1 - \rho g h^2 / 2\sigma_{23}, \quad (2-21)$$

где ρ — плотность раствора; g — ускорение силы тяжести. Сочетание уравнений (2-20) и (2-21) позволяет исключить величину Θ и найти σ_{12} , вернее, зависимость σ_{12} от поляризации, так как абсолютная величина σ_{13} для металлов неизвестна. Моркос приравняет σ_{13} поверхностному натяжению металла, сниженному на некоторую величину π в результате адсорбции паров растворителя. Последняя считается независимой от потенциала, что расходится с упомянутыми выше результатами определения Θ на границе ртуть/газ/раствор. Из найденной таким образом зависимости σ_{12} от ϕ по уравнению Липпмана находился заряд электрода и даже его дифференциальная емкость.

Вполне удовлетворительные результаты были получены Моркосом для амальгмированного золота, т. е. фактически для ртути, и для поверхности раскола графита. В случае амальгмированного золота необходимо было снизить максимальное значение σ_{12} введением в раствор поверхностно-активных добавок, так как в максимуме электрокапиллярной

⁴ Согласно [85], на Pt-электроде, активированном анодно-катодной поляризацией, в растворе Na_2SO_4 Θ при всех потенциалах меньше 10° . Необходимо повторное исследование Θ , ϕ -зависимости в случае Pt при различной подготовке электрода.

кривой поверхностно-активных электролитов Θ было близко к 90° , и смачивание поверхности металла раствором прекращалось. В $0,1\text{ }N\text{ LiCl}$ в смеси 25% диметилформамида + 75% воды Моркосу удалось добиться совпадения σ_{12} , ϕ -зависимости, найденной по методу капиллярных поднятий, с обычной электрокапиллярной кривой (однако в 50% ДМФ наблюдается заметное расхождение). В $1\text{ }N$ водном растворе KJ получилось правильное значение потенциала максимума, но форма σ_{12} , ϕ -кривой заметно отличалась от теоретической.

В случае поверхности раскола графита, которую Моркос считает приближающейся к монокристаллической, могла быть рассчитана не только зависимость σ_{12} от ϕ , но и абсолютные значения σ_{12} , так как величина σ_{13}

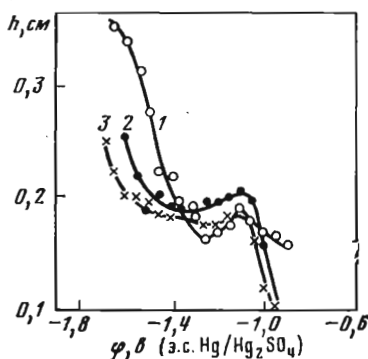


Рис. 2-12. Зависимость высоты поднятия мениска от потенциала на химически полированном поликристаллическом свинцовом электроде в атмосфере гелия в растворах $1,0\text{ }M\text{ Na}_2\text{SO}_4$ (1), $0,1\text{ }M\text{ Na}_2\text{SO}_4$ (2) и $0,01\text{ }M\text{ Na}_2\text{SO}_4$ (3). По данным [93]

может быть в этом случае оценена ($\sim 35\text{ дин/см}$). Из построенной по величинам h электрокапиллярной кривой были найдены пнз ($\sim 0,0\text{ в}$) и дифференциальная емкость графита $\sim 4\text{ мкф/см}^2$. Последнее согласуется со значением 3 мкф/см^2 , полученным прямыми измерениями в [95]. В случае других металлических электродов результаты применения метода капиллярного поднятия оказались менее успешными. Равновесное значение h не удается установить из-за слишком сильно выраженных гистерезисных явлений. Для расчетов были использованы значения h для наступающего мениска. На рис. 2-12 приведены кривые, полученные Моркосом для свинцового электрода. При потенциале порядка $-1,3\text{ в}$ (против Hg , Hg_2SO_4) на h , ϕ -кривых наблюдается слабо выраженный минимум, который может приблизительно соответствовать пнз. При потенциалах положительнее $-1,1\text{ в}$ наблюдается резкое падение h , которому должно соответствовать возрастание σ_{12} . Моркос объясняет это началом адсорбции аниона SO_4^{2-} , предшествующим образованию нерастворимой соли PbSO_4 . Остается, однако, непонятным, каким образом адсорбция SO_4^{2-} может привести к возрастанию σ_{12} . Кажется более вероятным, что сдвиг потенциала в положительную сторону сопровождается затруднением в достижении равновесных значений h . Сходная картина наблюдается в случае серебра. В $0,1\text{ }N\text{ Na}_2\text{SO}_4$ минимум h , ϕ -кривой лежит при $-0,58\text{ в}$ по н.в.э., что примерно на $0,1\text{ в}$ положительнее пнз поликристаллического серебра. Результаты, полученные Моркосом для неамальгмированного золота в KCl , KOH и HClO_4 и особенно для гладкой платины в $0,01\text{ }M\text{ H}_2\text{SO}_4$, вряд ли поддаются разумному истолкованию.

Для того чтобы метод капиллярного поднятия мог сделаться полноценным методом определения пнз, необходимо определить условия подготовки поверхности, которые позволили бы однозначно находить равновесные значения h . Шимокава и Такамура [96] предложили заменить при измерении капиллярного поднятия раствора плоскую пластинку на проволоку. Они получили ориентировочные значения пнз, вернее, потенциалы максимального поднятия раствора, для Au и Cu, равные соответственно 0,1 и $-0,05 \div -0,1$ в (см. также [97]).

Подытоживая результаты, полученные до сих пор по определению пнз из зависимости смачивания от потенциала твердого электрода, приходим к выводу, что в первую очередь необходимо найти условия подготовки поверхности, которые позволяли бы однозначно измерять равновесные значения Θ или эквивалентную Θ величину. Трудности, связанные с зависимостью σ_{12} от потенциала, однако, все равно сохраняются, как показывают измерения, выполненные со ртутным электродом.

Улучшение смачивания металла электролитом при росте плотности заряда поверхности приводит к уменьшению внешнего трения между двумя металлическими или металлической и неметаллической поверхностями [98—101]. Поэтому пнз должен соответствовать максимуму внешнего трения [102, 103]. Теория этого метода, однако, не доведена еще до полной ясности. В [103] снижение внешнего трения при заряджении трущихся поверхностей объясняется отталкиванием между двумя диффузными двойными слоями. К этому выводу мы вернемся в гл. 5 при рассмотрении других методов определения пнз, основанных на зависимости строения диффузной части двойного слоя от заряда поверхности.

Как было указано выше, методом Гохштейна измеряется зависимость поверхностного натяжения от потенциала. Ранее Ребиндером и сотр. [76, 104—109] были разработаны методы, позволяющие найти соответствующую зависимость для работы, затрачиваемой при образовании единицы поверхности раздела. Согласно теории, развитой Ребиндером, величина этой работы определяет способность твердого тела сопротивляться разрушению хрупким диспергированием или пластической деформацией. Снижение поверхностной работы (величины σ), вызванное образованием двойного электрического слоя или адсорбцией органического вещества, облегчает возникновение и развитие микротрещин, зародышей пластических сдвигов и разрушения. Поэтому величины, характеризующие реальную прочность твердого тела, как, например, его твердость, обратная величина скорости ползучести и предел текучести, достигают своего максимального значения при потенциалах, близких к пнз (рис. 2-13).

Определение максимума твердости производилось по зависимости от поляризации логарифмического декремента колебаний маятника Герберта, опирающегося стеклянным шариком на смоченную раствором электролита поверхность металла. Для придания последнему шероховатости на шарик наплавлялся твердый стеклянный порошок.

Максимум твердости соответствует минимальному разрушению твердого тела и, следовательно, минимуму декремента колебаний маятника. Бокрис и Парри-Джонс [100] предположили, что в этих опытах решающее значение имеет не изменение твердости, а изменение внешнего трения. Но в этом случае при пнз, при котором внешнее трение максимально,

должен лежать не минимум, а максимум затухания колебаний маятника, что первоначально упустили из виду авторы работы [100]. Как показали Ребиндер и сотр. [107], такое обращение эффекта действительно наблюдается при снижении давления маятника на опору (рис. 2-14). Убедительным подтверждением взглядов Ребиндера является тот факт, что аналогичная зависимость от потенциала наблюдается не только при хрупком разрушении, но и при пластической деформации твердого тела, как это было

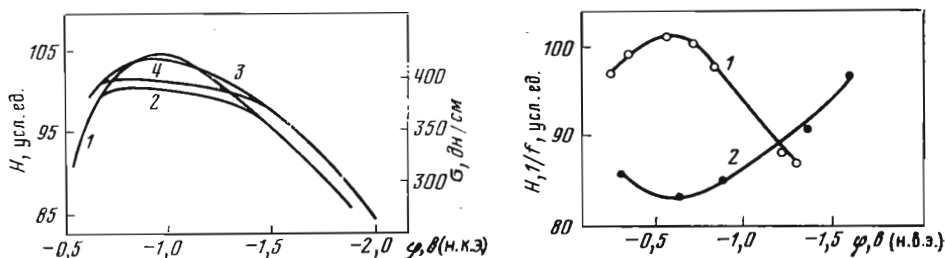


Рис. 2-13. Зависимость твердости таллия от потенциала в растворах 1 N Na_2SO_4 (1), 1 N $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 0,185 M$ *изо*- $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ (2) и электрокапиллярные кривые 41,5%-ной амальгамы таллия в растворах 1 N Na_2SO_4 (3), 1 N $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 0,175 M$ *изо*- $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ (4). По данным [17, 104]

Рис. 2-14. Зависимости твердости H (1) и обратной величины коэффициента внешнего трения $1/f$ (2) от потенциала на границе поликристаллической $\text{Pb}/0,1 N \text{Na}_2\text{SO}_4$, найденные маятниковым методом. По данным [107]

показано Венстром и Ребиндером [105], определявшими зависимость скорости течения монокристаллов олова и свинца от наложенного потенциала, а также Мазингом [110], исследовавшим деформацию поликристаллических проволок из ряда металлов. Наиболее тщательно влияние поляризации на скорость ползучести было изучено Лихтманом и сотр. [109]. (О расхождении в истолковании результатов опытов с маятником см. также [111].)

Несмотря на то, что работа, затрачиваемая при разрушении твердого тела, в реальных условиях не может не отличаться от обратимой работы σ , методы, развитые Ребиндером и его школой, приводят к значениям пнз, не очень отличным от тех, которые в настоящее время можно считать наиболее обоснованными. Так, например, имеем $-0,56$ *в* для Pb в 1 N Na_2SO_4 и $-0,69$ *в* для Tl в 0,1 N Na_2SO_4 по максимуму твердости [104], $-0,68$ *в* для Pb в 0,01 N NaF и $-0,24$ *в* для Sn в 0,1 N Na_2SO_4 — по минимуму скорости ползучести [108, 109]. Приемлемое значение получено также для Cd в 1 N KCl ($-0,70$ *в*) по минимуму понижения предела текучести.

К разумным приближенным значениям пнз, например $-0,20$ *в* для Sb в 1 N Na_2SO_4 , приводит и определение зависимости от потенциала разрушения металла при ультразвуковых и гидроабразивных воздействиях [112].

Полученные последними двумя методами результаты представляют большой интерес как подтверждающие правильность развитых Ребиндером представлений о механизме разрушения твердых тел, но все же не могут служить основой для окончательного выбора значений пнз.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Electrochemical nomenclature.—Pure and Appl. Chem., **37**, 501 (1974); Электрохимия, **11**, 1779 (1975).
2. W. Gibbs. Equilibrium of heterogeneous substances (1877—1878). Coll. Works, vol. 1. New York—London—Toronto, Longmans and Green, 1931, p. 315; Дж. Гиббс. Термодинамические работы. М.—Л., ГИТТЛ, 1950, с. 402.
3. A. Frumkin, O. Petry, B. Damaskin.— J. Electroanal. Chem., **35**, 439 (1972).
4. R. Linford.— J. Electroanal. Chem. **43**, 155 (1973).
5. G. Gouy.— Ann. chim. et phys., (7), **29**, 145 (1903).
6. K. Joshi, R. Parsons.— Electrochim. acta, **4**, 129 (1961).
7. R. Barradas, P. Hamilton.— Canad. J. Chem., **43**, 2468 (1965).
8. R. Barradas, E. Hermann.— J. Phys. Chem., **73**, 3619 (1969).
9. B. Conway, L. Gordon.— J. Electroanal. Chem., **15**, 7 (1967).
10. L. Gordon, J. Halpern, B. Conway.— J. Electroanal. Chem., **21**, 3 (1969).
11. D. Broadhead, R. Hansen, G. Potter.— J. Coll. Interf. Sci., **31**, 61 (1969).
12. G. Gouy.— Ann. Phys., **6**, 5 (1916).
13. C. Smolders.— Rec. trav. chim. P. B., **80**, 651 (1961).
14. В. И. Мелик-Гайказян, В. В. Ворончихина, Э. А. Захарова.— Электрохимия, **4**, 479, 1420 (1968).
15. D. Grahame, R. Larson, M. Poth.— J. Amer. Chem. Soc., **71**, 2978 (1949).
16. D. Grahame, E. Coffin, J. Cummings, M. Poth.— J. Amer. Chem. Soc., **74**, 1207 (1952).
17. A. Frumkin, A. Gorodetskaya.— Z. phys. Chem., **136**, 451 (1928).
18. А. Н. Фрумкин, Н. С. Полянская.— Электрохимия, **1**, 538 (1965).
19. А. Н. Фрумкин, Н. С. Полянская, Н. Б. Григорьев.— ДАН СССР, **157**, 1455 (1964).
20. А. М. Морозов, Н. Б. Григорьев, И. А. Багоцкая.— Электрохимия, **2**, 1235 (1966).
21. I. Bagotskaya, A. Morozov, N. Grigoryev.— Electrochim. acta, **13**, 873 (1968).
22. I. Kolthoff, J. Kahan.— J. Amer. Chem. Soc., **64**, 2553 (1942).
23. А. В. Городецкая, А. Н. Фрумкин, А. С. Титиевская.— Ж. физ. химии, **21**, 675 (1947).
24. S. Usui, T. Yamasaki.— J. Coll. Interf. Sci., **29**, 629 (1969).
25. R. Parsons, F. Zobel.— J. Electroanal. Chem., **9**, 333 (1965).
26. J. Lawrence, R. Parsons, R. Payne.— J. Electroanal. Chem., **16**, 193 (1968).
27. S. Trasatti.— J. Electroanal. Chem., **31**, 17 (1971).
28. H. Vos, J. Wiersma, J. Los.— J. Electroanal. Chem., **52**, 27 (1974).
29. J. Butler.— J. Phys. Chem., **69**, 3817 (1965); **70**, 2312 (1966).
30. S. Sathyanarayana.— Indian J. Chem., **2**, 474 (1964).
31. R. Parsons.— Rev. Pure Appl. Chem., **18**, 91 (1968).
32. R. Parsons, P. Symons.— Trans. Faraday Soc., **64**, 1077 (1965).
33. R. Barradas, F. Kimmerle.— Canad. J. Chem., **45**, 109 (1967).
34. R. Barradas, J. Sedlak, E. Hermann, D. Shoemith.— Electrochim. acta, **17**, 1651 (1972).
35. H. Ménard, F. Kimmerle.— J. Electroanal. Chem., **47**, 375 (1973).
36. D. Schiffrin.— J. Electroanal. Chem., **23**, 168 (1969).
37. J. Lawrence, D. Mohilner.— J. Electrochem. Soc., **118**, 259, 1596 (1971).
38. M. Corbusier, L. Gierst.— Analyt. chim. acta, **15**, 254 (1956).
39. A. Katayama, H. Kita.— Bull. Chem. Soc. Japan, **46**, 3665, 3671 (1973).
40. E. Verdier, P. Vanel.— J. chim. et phys., **68**, 1438 (1931); **70**, 703 (1973).
41. E. Verdier, G. Naficy, P. Vanel.— J. chim. et phys., **70**, 160 (1973).
42. F. Kimmerle, H. Ménard, B. Conway, H. Dhar.— Electrochim. acta, **19**, 883 (1974).
43. A. Frumkin, N. Polianovskaya, B. Damaskin.— J. Electroanal. Chem., **39**, 123 (1972).
44. A. Frumkin, N. Polianovskaya, B. Damaskin, O. Os'kina.— J. Electroanal. Chem., **49**, 7 (1973).
45. В. А. Кузнецов, В. В. Ашпур, Г. С. Порошина.— ДАН СССР, **101**, 301 (1955).
46. С. В. Карпачев, А. Г. Стромберг.— Ж. физ. химии, **17**, 1 (1943).
47. А. Н. Фрумкин, А. С. Титиевская.— Ж. физ. химии, **31**, 485 (1957).
48. A. Frumkin.— In: Surface phenomena in chemistry and biology. J. Daniel, K. Pankhurst, A. Riddiford (Eds). London, Pergamon, 1958, p. 189.
49. А. Н. Фрумкин, Н. С. Полянская.— Ж. физ. химии, **32**, 157 (1958).

50. *P. Delahay, G. Susbielles.*— *J. Phys. Chem.*, **70**, 647 (1966).
51. *G. Susbielles, P. Delahay, E. Solon.*— *Ibid.*, p. 2601.
52. *B. Baron, P. Delahay, D. Kelsh.*— *J. Electroanal. Chem.*, **18**, 184 (1968).
53. *G. Barker.*— *Pure Appl. Chem.*, **15**, 239 (1967).
54. *M. Sluyters-Rehbach, J. Breukel, K. Gijsbertsen, C. Wijnhorst, J. Sluyters.*— *J. Electroanal. Chem.*, **38**, 17 (1972).
55. *Л. И. Богуславский, Б. Б. Дамаскин.*— *Ж. физ. химии*, **34**, 2099 (1960).
56. *А. Н. Фрумкин, О. А. Петрий, Б. Б. Дамаскин.*— *Электрохимия*, **6**, 614 (1970); *A. Frumkin, O. Petry, B. Damaskin.*— *J. Electroanal. Chem.*, **27**, 81 (1970).
57. *N. Polianovskaya, B. Damaskin, A. Frumkin.*— *J. Electroanal. Chem.*, **73**, 267 (1976).
58. *A. Frumkin, N. Polianovskaya, B. Damaskin.*— *Ibid.*, p. 273.
59. *G. Salié, W. Lorenz.*— *Z. phys. Chem. (N. F.)*, **29**, 408 (1961).
60. *G. Salié, W. Lorenz.*— *Z. Elektrochem.*, **68**, 197 (1964).
61. *G. Salié, W. Lorenz.*— *Z. phys. Chem.*, **256**, 386 (1975); *Electrochim. acta*, **20**, 309 (1975).
62. *A. Frumkin, B. Damaskin, N. Grigoryev, I. Bagotskaya.*— *Electrochim. acta*, **19**, 69 (1974).
63. *С. В. Карпачев, А. Г. Стромберг.*— *Ж. физ. химии*, **13**, 1831 (1939); *Acta physicochim. URSS*, **12**, 523 (1940).
64. *А. Я. Гохштейн.*— *Электрохимия*, **2**, 1318 (1966); **4**, 886 (1968); **5**, 637 (1969); **6**, 979 (1970); **7**, 3, 594 (1971).
65. *А. Я. Гохштейн.*— *ДАН СССР*, **174**, 395 (1967); **183**, 859 (1968); **200**, 620 (1971).
66. *A. Gohshtein.*— *Electrochim. acta*, **15**, 219 (1970).
67. *А. Я. Гохштейн.* Поверхностное натяжение твердых тел и адсорбция. Под ред. А. Н. Фрумкина. М., «Наука», 1976.
68. *А. Г. Зелинский, Р. Ю. Бек.*— *Электрохимия*, **10**, 1212 (1974).
69. *T. Beck.*— *J. Phys. Chem.*, **73**, 466 (1969).
70. *R. Fredlein, A. Damjanović, J. Bockris.*— *Surface Sci.*, **25**, 161 (1971).
71. *R. Fredlein, J. Bockris.*— *Surface Sci.*, **46**, 641 (1974).
72. *A. Soffer, M. Folman.*— *J. Electroanal. Chem.*, **38**, 25 (1972).
73. *D. Bangham, I. Razouk.*— *J. Chem. Soc.*, **166**, 572 (1938).
74. *D. Yates.*— *Proc. Roy. Soc. (A)*, **224**, 526 (1924).
75. *Y. Kozirowski, M. Folman.*— *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 1684 (1962).
76. *Е. К. Венстрем, П. А. Ребиндер.*— *ДАН СССР*, **68**, 329 (1949).
77. *А. Н. Фрумкин, А. В. Городецкая, Б. Н. Кабанов, Н. И. Некрасов.*— *Ж. физ. химии*, **3**, 351 (1932); *Phys. Z. Sowjetunion*, **1**, 255 (1932).
78. *А. В. Городецкая, Б. Н. Кабанов.*— *Ж. физ. химии*, **4**, 529 (1933); *Phys. Z. Sowjetunion*, **5**, 418 (1934).
79. *R. Johnson.*— *J. Phys. Chem.*, **63**, 1655 (1959).
80. *G. Möller.*— *Ann. Phys.*, (4), **27**, 665 (1908).
81. *G. Möller.*— *Z. phys. Chem.*, **65**, 226 (1908).
82. *C. Smolders.*— *Rec. trav. chim. P. B.*, **80**, 699 (1961).
83. *И. П. Твердовский, А. Н. Фрумкин.*— *Ж. физ. химии*, **21**, 819 (1937).
84. *В. И. Мелик-Гайказян, В. В. Ворончихина.*— *Электрохимия*, **5**, 418 (1969).
85. *J. Gardner, R. Woods.*— *Austral. J. Chem.*, **27**, 2139 (1974).
86. *M. Bonnema, G. Bronoel, O. Jonville, E. Levart.*— *Compt. rend. Acad. sci.*, **260**, 5262 (1965).
87. *Е. А. Укше, А. И. Лесин.*— *ДАН СССР*, **105**, 119 (1955).
88. *J. Morcos, H. Fischer.*— *J. Electroanal. Chem.*, **17**, 7 (1968).
89. *J. Morcos.*— *J. Electroanal. Chem.*, **20**, 479 (1969); **62**, 313 (1975).
90. *J. Morcos.*— *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **36**, 689 (1971).
91. *J. Morcos.*— *J. Phys. Chem.*, **76**, 2750 (1972).
92. *J. Morcos.*— *J. Chem. Phys.*, **56**, 3996 (1972).
93. *J. Morcos.*— *J. Electrochem. Soc.*, **121**, 1417 (1974).
94. *R. Neumann.* Vorlesung über die Theorie der Capillarität. Leipzig, 1893.
95. *J. Randin, E. Yeager.*— *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 711 (1971).
96. *M. Shimokawa, T. Takamura.*— *J. Electroanal. Chem.*, **41**, 359 (1973).
97. *J. Morcos.*— *J. Electroanal. Chem.*, **51**, 211 (1974).
98. *P. Bowden, L. Young.*— *Research (London)*, **3**, 235 (1950).
99. *P. Bowden, D. Tabor.* The friction and lubrication of solids. Oxford, Clarendon Press, 1950, p. 153.

100. J. Bockris, R. Parry-Jones.— *Nature*, **171**, 930 (1953).
101. J. Bockris, S. Argade.— *J. Chem. Phys.*, **50**, 1622 (1969).
102. J. Bockris, S. Argade, E. Gileadi.— *Electrochim. acta*, **14**, 1259 (1969).
103. J. Bockris, R. Sen.— *Surface Sci.*, **30**, 237 (1972).
104. П. А. Ребиндер, Е. К. Венстрем.— *Ж. физ. химии*, **19**, 1 (1945); *Acta physicochim. URSS*, **19**, 36 (1944).
105. Е. К. Венстрем, П. А. Ребиндер.— *Ж. физ. химии*, **26**, 1847 (1952).
106. В. И. Лизтман, П. А. Ребиндер.— *Изв. АН СССР. Серия физ.*, **17**, 313 (1953).
107. Е. К. Венстрем, В. И. Лизтман, П. А. Ребиндер.— *ДАН СССР*, **107**, 105 (1956).
108. В. И. Лизтман, Е. Д. Щукин, П. А. Ребиндер.— *Физико-химическая механика металлов*. М., «Наука», 1962.
109. В. И. Лизтман, Л. А. Кочанова, Д. И. Лейкис, Е. Д. Щукин.— *Электрохимия*, **5**, 729 (1969).
110. A. Pfützenreuter, G. Masing.— *Z. Metallkunde*, **42**, 361 (1951).
111. A. Frumkin.— *Z. Elektrochem.*, **59**, 807 (1955).
112. Ф. И. Кукоз, С. А. Семенченко.— *Электрохимия*, **1**, 1454 (1965); **2**, 74 (1966).

ПРЯМОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАРЯДА ЭЛЕКТРОДА И СОЗДАНИЕ ЭЛЕКТРОДОВ С НУЛЕВЫМ ЗАРЯДОМ

3.1. Прямое определение плотности или знака заряда

Из определения заряда, данного выше, вытекает возможность прямого измерения величины заряда по количеству электричества, протекающего во внешней цепи при увеличении поверхности электрода на единицу и сохранении потенциала его постоянным. При этом должна быть исключена возможность возникновения зарядов на поверхности электрода за счет взаимодействия с присутствующими в растворе окислителями или восстановителями, т. е. электрод должен вести себя в рассматриваемом интервале потенциалов практически как совершенно поляризуемый, и должна поддерживаться постоянной концентрация всех адсорбирующихся компонентов раствора. Последнее достигается проще всего введением их в раствор в достаточно высоких концентрациях, изменением которых в результате адсорбции на растущей поверхности можно пренебречь. Наконец, сопротивление раствора должно быть достаточно мало, чтобы можно было не учитывать омическое падение потенциала, возникающее в результате протекания тока через исследуемую систему при увеличении поверхности электрода.

Полуколичественные определения заряда относятся еще к прошлому веку. Количественные данные, полученные по этому методу, по-видимому, впервые приведены в [1, 2]. Целью этих измерений было, однако, не определение пнз, а проверка уравнивания Липпмана. Определение зависимости Q от ϕ методом ртутного капельного электрода, что позволяет найти значение пнз, было выполнено Фильпотом [3]. Основная задача работы заключалась в определении зависимости заряда от концентрации раствора с целью проверки теории двойного слоя Штерна [4]. Для нахождения пнз Фильпот предпочитал, однако, измерять предельное значение потенциала, достигавшееся при увеличении скорости капанья (Фильпот предполагал, что при этом обращается в нуль разность потенциалов между металлом и раствором). Точное определение пнз по методу растущей капли требует тщательного удаления кислорода из раствора.

Сравнительно недавно метод растущей капли был использован Батлером и сотр. [5] для определения пнз галлия. В этом случае задача осложняется тем, что, помимо заряжения поверхности, при росте капли галлия ток, текущий на каплю, определяется также разрядом ионов водорода и ионизацией галлия. Чтобы разделить эти компоненты тока, Батлер исходил из различной зависимости их от времени t , протекшего с начала образования капли. Расчет предполагает постоянство скорости вытекания ртути, а следовательно, постоянство давления, под которым вытекание происходит. Последнее предположение, однако, нарушается при малых временах t , так как капиллярное противодействие капли, пропорциональ-

ное $2\sigma/r$ (r — радиус капли), приобретает высокие значения при малых r , что вносит ошибку в указанный метод определения Q , а следовательно, и пнз для неидеально поляризуемого электрода.

В случае применения метода растущей капли для определения пнз к электроду типа галлия, на котором при более положительных потенциалах происходит реакция ионизации металла, а при более отрицательных — разряд ионов водорода, вместо прямого определения всей Q , ϕ -зависимости, вероятно, целесообразнее использовать следующий метод. Вначале провести определение заряда из тока заряжения капельного электрода при таких значениях ϕ , при которых электрод ведет себя практически как идеально поляризуемый, а затем найти величины заряда при других потенциалах, интегрируя зависимость дифференциальной емкости от потенциала [6]. При этом измерения дифференциальной емкости должны быть выполнены при достаточно высоких частотах для того, чтобы на дифференциальную емкость двойного электрического слоя не накладывалась псевдоемкость реакции ионизации. Если это условие выполнено, можно рассматривать полученные таким путем значения заряда как значения свободного заряда.

Знак заряда поверхности жидкого металла может быть определен не только по току на растущую каплю, но и по электрическому сигналу, вызываемому любой деформацией поверхности. Ватанабе [7] предложил метод определения пнз по переменному току, вызываемому вибрацией поверхности ртути при постоянном потенциале (см. также [8, 9]). Сила переменного тока во внешней цепи падает до нуля при пнз. Метод вибрирующей границы был видоизменен и усовершенствован Антроповым и сотр. [10—13]. В их варианте регистрируются колебания потенциала, возникающие в цепи вибрирующего электрода, а включение в нее индуктивности препятствует протеканию переменного тока. Амплитуда колебаний проходит через минимум при пнз. Антропов приходит к значению пнз ртути в отсутствие специфической адсорбции ионов, равному $-0,190 \pm 0,002$ в (по н.в.э.) при 25°C в хорошем согласии с результатами Грэма ($-0,193$ в). И в этом случае методы, аналогичные использованным для жидких металлов, могут быть применены к твердым. Так, аналогом метода вибрирующей поверхности ртути является метод, основанный на использовании звукоэлектрохимических явлений [14].

В методе упругого заряжения Гохштейна [15] определялась величина $\partial\gamma/\partial\theta = \partial\phi/\partial \ln s$ погруженного в раствор электрически изолированного электрода в виде натянутой ленты, которая подвергалась периодическим растяжениям. С этой целью электрод прикреплялся с помощью изолирующего звена к центру колеблющейся мембраны. Периодическому относительному изменению площади $\Delta\theta = 10^{-6}$ соответствуют колебания потенциала порядка 1 мкв. При таких малых значениях растяжения предел упругой деформации, естественно, не достигается, в чем и заключается принципиальное отличие метода Гохштейна от методов, развитых Ребиндером и сотрудниками. К результатам определения пнз с помощью этого изящного метода относится, однако, то же ограничение, которое было указано при разборе определения пнз по методу эстанса. Действительно, из первого равенства уравнения (2-15) следует

$$\frac{\partial\gamma}{\partial Q} = \left(\frac{\partial\phi}{\partial\theta} \right)_{Q_s}. \quad (3-4)$$

Таким образом, величина $(\partial\varphi/\partial\theta)_{Q_s}$, как это было показано Гохштейном и опытным путем, идентична эстансу $\partial\gamma/\partial Q$, в то время как для нахождения пнз в общем случае необходимо знать величину $\partial\sigma/\partial Q$ (или $\partial\sigma/\partial\varphi$). В [16] описан несколько упрощенный метод упругого заряжения, в котором используются изгибные колебания электрода, т. е. та же аппаратура, что и в методе эстанса. Примитивные попытки определить знак заряда поверхности по направлению тока, который течет в растворе от покоящейся металлической проволоки к проволоке, подвергаемой растягиванию, делал уже Круашколь [17] (см. также [18]).

В методе погружения, разработанном и широко использованном Якушевским и Козловским [19—22], определялся потенциал, при котором происходит изменение направления тока между стационарным и свежепогруженным в раствор электродами. Измеренный таким образом потенциал рассматривался как пнз испытуемого электрода, отнесенный к потенциалу стационарного электрода сравнения. При этом предполагалось, что ток идет только на заряжение возникающего при погружении в раствор двойного электрического слоя. Это условие, очевидно, не выполняется при наличии на поверхности адсорбированного кислорода или окислов, а также адсорбированного водорода. Полное устранение этого источника ошибок представляет большие затруднения и вряд ли могло быть в достаточной мере обеспечено применявшимися в этой серии работ приемами (перенос электродов в раствор из атмосферы инертного газа). Следует, однако, отметить, что в некоторых случаях метод погружения в работах Якушевского и сотрудников привел к вполне приемлемым значениям пнз, например $-0,36$ *в* для Bi в 10^{-2} *N* KCl; $0,07$ *в* для Cu в 10^{-3} *N* или 10^{-4} *N* NaF; $-0,38$ *в* для Sn в 10^{-2} *N* KCl. Для Al и Ni те же авторы получили для пнз соответственно значения $-0,52$ и $0,19$ *в*. Имеются, однако, и явно ошибочные результаты.

В дальнейшем усовершенствование метода погружения было направлено на улучшение подготовки поверхности твердых электродов [23, 24]. Автор последней работы, Ким, считает, что существенно проводить предварительную сушку электрода в совершенно сухой атмосфере, в то время как в более ранних работах электрод перед погружением находился в длительном соприкосновении с парами раствора. В опытах Кима часть ячейки, в которой находился исследуемый раствор, отделялась от пространства, предназначенного для проведения подготовки, перегородкой из тефлона. Подготовка включала нагревание электрода до 300°C в атмосфере водорода и до 450°C в аргоне. После охлаждения перегородка устранялась поворотом крана, и электрод попадал в раствор. Усилия были направлены на возможное ускорение этой процедуры. Методики дальнейших измерений в принципе не отличались от методики Якушевского и сотрудников. Полученные значения пнз $0,34$ *в* для Au и $0,03$ *в* для Ni, вероятно, слишком положительны.

Метод погружения был применен в последнее время к жидким металлам. В [25] измерялась амплитуда импульса, возникающего в момент погружения электрода в раствор. Электродом служила ртуть, текущая из капилляра, конец которого находился над раствором на расстоянии $1-2$ мм. Амплитуда импульса являлась мерой пнз, отнесенного к электроду сравнения, т. е. в этом варианте непосредственно реализовывался незаряженный электрод. Полученные значения для KF, KJ и KCNS.

в широком интервале концентраций хорошо сходятся с данными Грэма (расхождение 2—15 $m\epsilon$), однако неясны преимущества этого метода перед классическим методом струйчатого электрода. В известном смысле он даже является возвращением к первоначальному оформлению последнего (см. 3.2), но, конечно, с большим усовершенствованием измерительной схемы, которая позволила сильно снизить концентрацию электролита. Сходная схема была применена Антроповым и сотр. [26] для определения пиз амальгамы индия с тем отличием, что измерялась наложенная поляризация электрода, при которой измеряемый импульс напряжения менял свой знак на обратный. В [27] измерялись сигналы напряжения, возникающие при одновременном контакте с растворителем двух различных металлов — ртути и амальгамы индия. Такого рода измерения представят, несомненно, большой интерес, если их удастся распространить на твердые металлы. Однако в этом случае неизбежно возникают проблемы, связанные с предварительной подготовкой поверхности.

3.2. Создание электродов с нулевым зарядом поверхности

Как уже было указано в гл. 1, большую историческую роль сыграл метод капельного или струйчатого электрода¹. Увеличение поверхности позволяет снизить плотность заряда до пренебрежимо малых значений и непосредственно определить потенциал незаряженной поверхности, предполагая, что исходное значение разности потенциалов не восстанавливается в результате взаимодействия между жидким металлом и раствором. Варбург [29] впервые указал, что предпосылкой эффективности ртутного струйчатого электрода является отсутствие в растворе ртутной соли. Пашен [28] стремился обеспечить повышение эффективности работы струйчатого электрода выбором условий распада струи на капли, однако, как впервые показали Эрдей-Груз и Шарваш [30], в растворах, из которых предварительно был удален кислород, достаточно отрыва нескольких капель в секунду для того, чтобы ртуть приняла потенциал максимума электрокапиллярной кривой.

Дальнейшие успехи были достигнуты благодаря тщательному обескислороживанию раствора и устранению возможности загрязнения его следами трудно растворимых солей ртути (из электрода сравнения или со стенок сосуда) [31—33]. Струйчатый (или капельный) электрод широко используется в настоящее время, особенно для определения зависимости пиз от состава раствора. Струйчатый и капельный электроды при выполнении условия идеальной поляризуемости и в предположении, что можно пренебречь как изменением суммарного заряда поверхности жидкого металла за счет диффузии из объема раствора посторонних электрохимически активных частиц, так и изменениями концентрации электрохимически неактивных компонентов раствора из-за адсорбции и уноса их на

¹ В литературе широко применяется термин «капельный электрод», который мы сохранили в историческом обзоре. При изложении экспериментальных результатов правильнее пользоваться этим термином в тех случаях, когда жидкий металл вытекает из погруженного в раствор капилляра в виде отдельных, поддающихся счету капель. В то же время струйчатым электродом следует называть устройство, в котором жидкий металл вытекает струей или струйками, которые потом распадаются на капли. Кончик капилляра в этом случае может и не находиться в раствор, как это имело место в опытах Пашена [28].

отрывающихся каплях, регистрируют, очевидно, значение потенциала нулевого полного заряда поверхности. Последний можно приравнять ее свободному заряду только с оговорками, сделанными ранее.

При применении метода струйчатого электрода к амальгамам следует учесть особенности этих систем. При достаточно высоких концентрациях некоторых электроотрицательных металлов в ртути (Tl, In) потенциал нулевого заряда амальгам смещается в отрицательную сторону, и равновесная концентрация ионов электроотрицательного металла при пнз падает, как это было показано в [34, 35] на примере амальгам таллия. В случае амальгам индия и концентрированных амальгам таллия амальгамный электрод можно считать достаточно приближающимся к идеальной поляризуемости и полученные методом струйчатого электрода значения пнз рассматривать как значения нулевого свободного заряда. Так, значения пнз амальгам индия, полученные Батлером [36] этим методом в 0,1 N HClO₄, в общем удовлетворительно согласуются с результатами измерения электрокапиллярных кривых [37, 38]. Условие идеальной поляризуемости при пнз не выполняется, однако, в случае разбавленных амальгам таллия, а также в случае амальгам кадмия [39].

Если исходная концентрация ионов электроотрицательного металла в водной фазе равна нулю, а ток обмена реакции его ионизации настолько велик, что на свежееобразующейся поверхности амальгамы успевает установиться равновесие между растворенным в ртути металлом и его ионом в растворе, то пнз, определенный с помощью струйчатого электрода, является потенциалом нулевого полного заряда при постоянной концентрации восстановителя, т. е. металла в амальгаме. Так, например, как это следует из сопоставления данных в [34] и [39], пнз разбавленных амальгам таллия, полученные методом капельного электрода, хорошо сходятся с результатами измерения с помощью капиллярного электрометра, хотя они, вероятно, несколько отличаются от потенциалов нулевого свободного заряда.

В случае очень разбавленных амальгам следует также считаться с возможностью изменения концентрации металла, растворенного в амальгаме, в результате увеличения ее поверхности. Таким образом, истолкование значений пнз, получаемых методом струйчатого электрода для разбавленных амальгам, требует некоторой осторожности.

С указанными выше ограничениями прямое измерение потенциала незаряженной поверхности с помощью струйчатого или капельного электрода является на сегодня одним из наиболее надежных и точных методов определения пнз жидких металлов. Делались также попытки измерения потенциала незаряженной поверхности, не подвергая ее одновременно растяжению. Частично они связывались с решением проблемы о потенциале металла в растворе чужеродных ионов. Согласно формуле Нернста при концентрации собственных ионов, равной нулю, потенциал металла должен принять бесконечно большое отрицательное значение. Вопросу о том, какое значение примет он в действительности, был посвящен ряд работ [30, 40—47], причем в некоторых случаях возникающие потенциалы связывались с явлениями адсорбции. Однако очевидно, что само по себе протекание адсорбционного процесса не определяет однозначно условия равновесия между электродом и раствором, так как адсорбционное равновесие может установиться при любом значении заряда.

Более последовательными представляются работы [45—47], авторы которых исходили из равенства электрохимических потенциалов электрона в металле и растворе.

Определим величину заряда, который может возникнуть на поверхности электрода, если исходная концентрация потенциалопределяющих ионов, например собственных ионов металла в растворе, равна нулю. При установлении равновесия должны выполняться условия

$$sQ + Vcl = 0 \quad (3-2)$$

и

$$\varphi = f(Q) = \varphi^0 + \frac{RT}{nt} \ln c, \quad (3-3)$$

где Q — полный заряд поверхности металла; c — конечная концентрация его ионов; $f(Q)$ — функция, определяющая зависимость φ от Q в растворе данного состава; φ^0 — потенциал электрода при $c = 1$; V — объем раствора; s — поверхность электрода. Если функция $f(Q)$ известна, то уравнения (3-2) и (3-3) являются двумя уравнениями с двумя неизвестными — равновесными значениями c и Q .

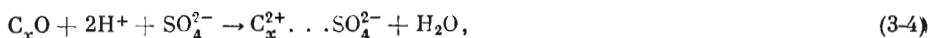
Из уравнения (3-2) вытекает, что равновесное значение Q должно быть отрицательно, но может быть при этом сколь угодно малым. В случае ртути равновесная концентрация c при потенциалах отрицательнее $\varphi_{Q=0}$ в соответствии с уравнением (3-3) столь мала, что величина Q , определяемая уравнением (3-2), практически равна нулю. Таким образом, в идеальных условиях опыта, т. е. при полном исключении кислорода и других окислителей, ртуть в растворах чужеродных ионов должна приобретать пнз. Последний может быть смещен в ту или другую сторону в результате адсорбции поверхностно-активных компонентов раствора. Практически это удается наблюдать на свежей поверхности растущей капли.

Значительно хуже обстоит дело в случае амальгам. Так, для 41,5%-ной амальгамы таллия равновесное значение $[Tl^+]$ при пнз в 1 N Na_2SO_4 составляет $\sim 10^{-6}$ M [34]. Как показывает простой расчет, решение уравнений (3-2) и (3-3), учитывающее величину емкости по [35], может привести к значениям φ , приближающимся к пнз с точностью до 10^{-2} в, только при значениях порядка сотен квадратных сантиметров на 1 cm^3 раствора. Приближение к пнз в этом случае поэтому осуществимо лишь при использовании метода нулевых растворов (см. ниже) или струйчатого электрода с быстро увеличивающейся поверхностью. Потенциалы, которые получаются в реальных условиях опыта при внесении в раствор твердых электродов с небольшой поверхностью, из-за практической неосуществимости полного удаления кислорода с поверхности электрода и из объема раствора, как правило, не являются пнз. Несколько относящихся к методу погружения работ было уже рассмотрено выше.

Трудности эти могут быть преодолены, если существенно увеличить исходную поверхность электрода s . Такой метод был применен к электроду из активированного угля [48, 49].

Уголь, активированный при 900—950° С в атмосфере CO_2 , охлажденный без соприкосновения с кислородом воздуха и приведенный затем в соприкосновение с кислородом, ведет себя в растворах электролитов как кислородный электрод, т. е. возникающая разность потенциалов определяется химическим потенциалом адсорбированного кислорода и рН

раствора. Заряжение поверхности может происходить за счет ионизации адсорбированного кислорода или разряда ионов OH^- [50, 51]. Активированный уголь, обезгаженный в вакууме при 950°C , не адсорбирует анионов из разбавленных растворов H_2SO_4 , из чего следует, что он не заряжается положительно за счет ионизации удаленного адсорбированного кислорода или разряда ионов H^+ (см. ²). Но если на поверхность угля посадить некоторое количество кислорода из газообразной фазы, то при последующем соприкосновении с раствором происходит адсорбция анионов в соответствии со стехиометрией реакции



где C_x — некоторый участок поверхности активированного угля. Потенциал угля при этом смещается в положительную сторону, причем в некотором интервале потенциалов сохраняется пропорциональность между смещением потенциала и адсорбированным количеством кислорода или кислоты [48, 49, 53—55]. Посадка сколь угодно малого количества кислорода на поверхность угля приводит к адсорбции эквивалентного количества ионов SO_4^{2-} и, следовательно, к появлению положительных зарядов на поверхности угля согласно уравнению (3-4). Отсюда следует, что в отсутствие адсорбированного кислорода обезгаженный угольный электрод при соприкосновении с раствором H_2SO_4 не принимает и отрицательных зарядов. Последние могли бы возникнуть в результате разряда ионов OH^- или ионизации адсорбированного водорода, не удаленного при обезгаживании. Таким образом, потенциал, который обезгаженный угольный электрод принимает при соприкосновении с разбавленным раствором H_2SO_4 , а именно $0,16 \pm 0,03$ в по н.в.э. [48, 49], следует рассматривать как пнз, притом как свободного, так и полного.

Если раствор $0,01 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ подщелочить без доступа воздуха, доведя рН до 12, то потенциал угля смещается в отрицательную сторону до $-0,05$ в. При этом происходит адсорбция щелочи. Поскольку суммарное количество электричества на поверхности угля при переходе от кислого к щелочному раствору не изменилось, то значение $-0,05$ в следует рассматривать как потенциал полного нулевого заряда угольного электрода в щелочном растворе. Однако потенциал этот уже не является потенциалом нулевого свободного заряда, так как на поверхности угля, как это следует из наблюдаемой адсорбции щелочи, при соприкосновении с щелочным раствором появляются отрицательные заряды в результате разряда ионов OH^- с образованием хемосорбированных OH^- или O -групп, например, по реакции



При допуске воздуха потенциал угля смещается в положительную сторону, и щелочь десорбируется. Ориентировочный расчет показывает, что потенциал нулевого свободного заряда в щелочном растворе лежит близко к $0,1$ в.

Вместо того чтобы вносить в раствор электрод с чистой поверхностью, можно использовать принцип жидкого струйчатого электрода, непрерывно

² При достаточно высокой концентрации H_2SO_4 разряд ионов H^+ с выделением молекулярного водорода, по-видимому, делается возможным [52].

увеличивая поверхность твердого электрода под раствором путем механической обработки. В опытах Эйринга и сотр. [56—60] измерялся потенциал электрода, поверхность которого обновлялась с большой скоростью скоблением или срезом с помощью вращающегося лезвия из твердого материала (scrape potential, потенциал скобления)³. Эта группа работ, в которой были тщательно проанализированы возможные источники ошибок, относится к числу основательных исследований по определению пнз. Если предположить, что, несмотря на непрерывное обновление, между поверхностью металла и раствором успевает установиться равновесие, то потенциал скобления должен соответствовать потенциалу нулевого полного, а не нулевого свободного заряда. Во многих случаях (см. ниже), полученные значения пнз действительно близки к оптимальным значениям потенциала нулевого полного заряда [63—65]⁴.

Метод, однако, не свободен и от некоторых существенных недостатков. Возникающая при скоблении или срезе поверхность обладает повышенной химической активностью из-за выхода на поверхность большого числа дислокаций [67], что облегчает химическое взаимодействие между металлом и растворителем; возможно, что характеристики ее вообще несколько отличаются от характеристик «нормальной» поверхности. В случае металлов группы платины, пнз которых зависит от рН раствора, при быстром увеличении поверхности в небуферных растворах адсорбционные явления, сопутствующие образованию равновесного поверхностного слоя, могут привести к изменению значения рН. Последнее обстоятельство могло быть причиной появления плато на кривых пнз—рН, полученных методом скобления для металлов группы платины, в области средних значений рН, которое не наблюдалось в других исследованиях. Наконец, кристаллографические характеристики поверхности, возникающей в результате механической обработки, совершенно неопределенны, между тем, как будет показано ниже, зависимость пнз от индекса грани прочно установлена на ряде примеров. Некоторые значения пнз, полученные методом скобления на фоне поверхностно-неактивных электродов [56—60], приведены в таблице. Значения для металлов группы Pt при $pH \simeq 1$, взятые в таблице в скобки, не вошли в число рекомендованных авторами работы [60] в качестве пнз. Однако по указанной выше причине они нам кажутся отнюдь не менее, а скорее более надежными, чем значения, полученные при $pH \simeq 7$.

В работах Нонински и сотр. [68—70] пнз платинового электрода определялся путем измерения тока, проходящего через «самозачищающийся» вращающийся электрод в инертной атмосфере, поверхность которого подвергалась непрерывному стачиванию твердым лезвием. Этот метод в принципе должен был бы давать те же результаты, что и определение потенциалов скобления. Значения пнз, полученные в разбавленных подкисленных и подщелоченных растворах сульфатов натрия и калия, лежат, однако, на 0,08—0,26 в отрицательнее значений, приведенных в таблице, и выражаются соотношением

$$\Phi_{Q=0} = A - 0,059 \text{ рН}, \quad (3-6)$$

³ Несовершенные попытки определить пнз аналогичными приемами делались уже Бенневицем и сотр. [61, 62].

⁴ Сопоставление значений пнз, полученных методами скольжения и погружения, дано в [66].

Значения потенциалов нулевого заряда [ϕ (н.в.э.)], полученные методом скобления

Электрод	Потенциал нулевого заряда			Электрод	Потенциал нулевого заряда		
	pH 1	pH 7	pH 11		pH 1	pH 7	pH 11
Ag	—	—0,64	—0,64	Ir	(0,21)	—0,04	—0,17
Au	—	0,12	0,05	Pd	—	0,0	—
Bi	—	—0,34	—0,34	Pt	(0,24)	0,02	—0,30
C	—	0,26 *	—	Rh	(0,17)	—0,02	—0,36
Ga	—0,63 **	—	—	Sb	—0,11	—	—
In	—	—0,65	—	Sn	—	—0,43	—

* В оригинале —0,26 в, что, однако, как любезно сообщил профессор Эйринг, является опечаткой.

** Авторы относят это значение к твердому Ga. Однако, так как температура опыта была близка к точке плавления (29,7° C), в действительности оно относится, вероятно, к жидкому Ga.

где величина A равна 0,22. В разбавленных хлоридах, бромидов и иодидах величина A равнялась соответственно 0,15; 0,10 и 0,04. Наблюдавшийся сдвиг пнз под влиянием адсорбции анионов был значительно меньше, чем это следует из адсорбционных измерений. По мнению авторов работ [68—70], полученные значения пнз не могут считаться окончательными, так как не была элиминирована часть тока, «связанная с происходящими на обновленной поверхности электродными реакциями».

В более поздней работе [71] измерялся потенциал золота, при котором протекающий через электрод ток не изменялся при кратковременных включениях и выключениях двигателя самозащитающегося вращающегося электрода. Таким образом достигалось разграничение тока заряжения и фарадеевского тока, протекающих через электрод. Эта работа дала более удовлетворительные результаты. Зависимость найденных значений пнз от природы и концентрации аниона определялась соотношением

$$\varphi_{\Sigma=0} = \alpha + \beta \lg a_{\pm}, \quad (3-7)$$

где $a_{\pm}$ — средняя активность раствора; α и β — константы, которые для анионов F^- , SO_4^{2-} , Cl^- , OH^- , Br^- и I^- имели соответственно следующие значения: $\alpha = +0,07; +0,03; -0,15; -0,27; -0,40$ и $-0,70$ в; $\beta = -0,020; -0,028; -0,050; -0,057; -0,087$ и $-0,090$ в. В широком интервале значений pH пнз не зависел от pH раствора, что указывает на отсутствие на поверхности адсорбированного водорода и кислорода. Полученные значения пнз можно поэтому рассматривать и как значения потенциала нулевого свободного заряда.

В случае слабо адсорбирующегося аниона SO_4^{2-} наблюдался сдвиг пнз в отрицательную сторону при $pH \geq 10$, связанный с адсорбцией иона OH^- , как это было видно из сопоставления с данными, полученными в растворах КОН. В присутствии сильно адсорбирующихся анионов Br^- и I^- , смещавших пнз в сторону отрицательных значений ϕ , при $pH \leq 4$ наблюдался сдвиг потенциала, который должен был бы соответствовать $\varphi_{\Sigma=0}$, в положительную сторону, что авторы объясняют выделением во-

дорода. Из данных этой работы получается оптимальное значение пнз Au в отсутствие специфической адсорбции ($10^{-3} N NaF$), равное 0,13 в, что согласуется с результатами Эйринга и сотр. В самой последней работе Нонински и Лазаровой [72] методом скобления при замкнутой цепи получены значения пнз в 0,01 N растворе Na_2SO_4 , подщелоченном в результате предварительного электролиза: для Cd —0,73 в; для Au +0,09 в; для Ag (без предварительного электролиза) —0,65 в (н.в.э.).

Яцюк [73] измерял потенциал поверхности скола монокристалла висмута, защищенного перед скалыванием от раствора стеклянной оболочкой. Если таким путем удавалось получить зеркальную поверхность грани (111), то измеренный непосредственно после скалывания потенциал рассматривался как пнз. Метод приводит к значению пнз Bi —0,39 в, совпадающему с наиболее надежными литературными данными для поликристаллического Bi [65]. Для грани (111) следовало бы ожидать несколько более отрицательную величину (—0,42 в).

В то время как задача создания электрода с нулевым зарядом в случае идеально поляризуемого электрода решается увеличением поверхности, для обратимого электрода более пригоден так называемый метод нулевых растворов, в котором обращение в нуль плотности заряда обеспечивается изменением состава раствора. Этот классический метод был развит Пальмаером [74, 75] по инициативе Нернста. Пальмаер измерял ток, текущий между струйчатым электродом и покоящейся ртутной поверхностью в том же растворе, и изменял состав раствора так, чтобы сила этого тока сделалась равной нулю. Такой результат достигался добавлением $Hg(CN)_2$ в небольших концентрациях к раствору 0,1 $N KCl + +0,01 N KCN + 0,0008 N KOH$. Потенциал ртути в этом «нулевом» растворе был на 0,5735 в отрицательнее потенциала 0,1 н.к.э. Пальмаер исходил из осмотической теории Нернста, согласно которой разность потенциалов на границе металл/раствор возникает только за счет перехода потенциалопределяющих ионов из металла в раствор или в обратном направлении, а разность потенциалов на границе между двумя металлами можно не учитывать. Поэтому он предполагал, что полученная величина выражает абсолютное значение потенциала дециномального каломельного электрода. Вывод этот был, однако, вскоре опровергнут Смитом и Моссом [76], которые показали, что метод нулевых растворов дает совершенно другие значения для «абсолютного потенциала» электрода сравнения, если заменить в нулевом растворе KCl , например, на KJ .

Позднее метод нулевых растворов был использован Фрумкиным и Цирвисом [39] для определения потенциала нулевого заряда амальгам таллия и кадмия. Разность потенциалов между амальгамой и раствором варьировалась добавлением к раствору соли соответствующего металла. Нулевой раствор для 0,001%-ной амальгамы Tl имел состав 1 $N Na_2SO_4 + +2,5 \cdot 10^{-4} N Tl_2SO_4$. Соответствующий потенциал нулевого полного заряда 0,001% амальгамы Tl равен —0,494 в (н.к.э.). В данном случае он близок к пнз ртути в растворе того же состава, но в отсутствие ионов Tl^+ , а именно —0,48 в, так как адсорбция Tl при указанных значениях концентраций и потенциала мала. Результат этот имеет принципиальное значение, так как показывает неправильность представлений, согласно которым существует далеко идущее различие между пнз идеально поляризуемых и обратимых электродов [77].

Наблюдавшиеся токи между покоящимся и струйчатым электродами при повышении концентрации добавленных потенциалопределяющих ионов и постоянном составе амальгамы делаются менее отрицательными или более положительными в соответствии с ростом заряда поверхности амальгамы, пока концентрация этих ионов мала. При возрастании последней выше некоторого предела рост тока между покоящимся и струйчатым электродами замедляется, а затем ток начинает падать из-за возрастания вклада в зарядку свежееобразующейся поверхности разряда потенциалопределяющих ионов раствора (рис. 3-1). В некоторых случаях при достаточно высоких концентрациях потенциалопределяющих ионов ток между капельным и покоящимся электродами может даже изменить свой знак. Такое явление наблюдалось, например, в [78] в случае амальгамы Cd в растворе бромидов. Оно объясняется, возможно, тем, что при этих измерениях на основной капельно-электродный эффект накладываются разности потенциалов, возникающие в растворе при падении капель [79—82]. Так как «потенциалы падающих капель» в отличие от эффекта, связанного с увеличением поверхности струйчатого электрода, не уменьшаются при повышении концентрации потенциалопределяющих ионов, то при достаточно высоких концентрациях последних они могут сделаться доминирующими. Для определения пнз следует поэтому использовать пересечение кривой ток—напряжение с осью абсцисс при малых концентрациях потенциалопределяющих ионов.

Смирнов и др. [78, 83] сделали попытку распространить метод нулевых растворов на амальгамы натрия. «Нулевой» раствор получался добавлением NaOH к водным растворам солей лития и тетраметиламмония. Однако наблюдаемые зависимости тока между струйчатым и покоящимся электродами были, по-видимому, искажены химическим взаимодействием амальгамы с раствором. Относительно более удовлетворительные результаты были получены в растворах солей $N(CH_3)_4^+$, в которых наблюдалась следующая зависимость пнз от мольной доли Na в амальгаме (N_{Na}):

$$\varphi_{Q=0} = -2,05 - 0,084 \lg N_{Na}. \quad (3-8)$$

Эти данные нуждаются, однако, в подтверждении независимым методом.

В литературе несколько раз появлялось утверждение, что методом нулевых растворов можно получить для пнз ртуты значение, значительно более положительное, чем принятое в настоящее время. Так, Биллитцер [84, 85] наблюдал обратное направление тока между капельным и покоящимся электродами в растворах $KNO_3 + Hg_2(NO_3)_2$, причем, однако, направление

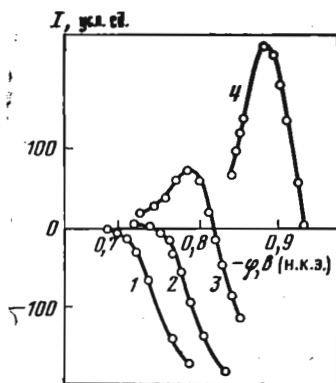


Рис. 3-1. Зависимости силы тока между покоящимся и струйчатым электродами из 4,8%-ной амальгамы кадмия от потенциала в растворах 1 N $Na_2SO_4 + CdSO_4$ (1), 1 N $NaCl + CdSO_4$ (2), 1 N $KBr + CdSO_4$ (3) и 1 N $KJ + CdSO_4$ (4). По данным [39]

тока было обратным тому, которое следовало бы ожидать, если бы потенциал обращения был пнз ртути. Об этих результатах, подвергнутых справедливой критике уже Пальмаером [75], можно было бы, вероятно, сейчас не вспоминать, если бы аналогичные данные не появились вновь в работах Оля и Штрелова [86—88], наблюдавших, варьируя состав раствора, например, соотношение между концентрацией $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ и комплексообразователя триэтанолamina, обращение тока между стационарным и свежепогруженным ртутными электродами (амальгамированная проволока) при потенциале 0,475 в по н.в.э. Этот потенциал, который, согласно Олю и Штрелову, не зависит от природы металла (аналогичные опыты были проведены с Au, Pt, Cu, Bi), был назван авторами нулевым «потенциалом Биллитцера». Хотя потенциал Биллитцера (Биллитера) и попал в современное справочное издание [89], критический разбор данных Оля и Штрелова показывает [90], что полученные ими экспериментальные результаты частью ошибочны, частью (в случае твердых металлов) относятся к металлам с окисленной поверхностью.

Метод нулевых растворов был применен и в нескольких других работах к определению пнз твердых электродов. Проскурнин и Фрумкин [91] наблюдали обращение тока между стационарным и свежепогруженным серебряными электродами, изменяя концентрацию Ag^+ в растворе $1\text{ N KNO}_3 + x\text{AgNO}_3$. Уделив большее внимание освобождению поверхности Ag от окисных слоев, Веселовский [92] в той же лаборатории не мог, однако, подтвердить результаты, полученные в [91]. Экстраполяцией значений заряда, полученных при измерении адсорбции в растворах с различной концентрацией Ag^+ на нулевое значение, он пришел к величинам пнз, близким к потенциалу н.в.э., что соответствует примерно на восемь порядков более низкой концентрации ионов Ag^+ в нулевом растворе. Как следует из более современных данных, полученное Веселовским значение пнз также относится к окисленной поверхности серебра. Проскурнин [93] применил метод нулевых растворов к определению пнз меди. Концентрация ионов меди в растворе снижалась выполяризацией или подщелачиванием. Для пнз Cu было получено значение $-0,30 \div -0,315$ в по н.к.э., близкое к современным. Однако совпадение это, возможно, носит случайный характер. Патрик и Литтлер [94] наблюдали обращение тока между стационарным и свежепогруженным электродами вблизи потенциала Биллитцера для электродов из Ag, Au и Pt в различных окислительно-восстановительных системах. Мер для освобождения поверхности от окисной пленки не принималось. Найденное значение пнз авторы истолковывали как абсолютный нуль потенциала.

Вопрос о физическом смысле потенциалов, получаемых сочетанием метода нулевых растворов и метода погружения, был вновь поставлен Гёром и Кёнигом [95]. Согласно этим авторам, обращение знака интеграла тока между равновесным и свежепогруженным электродами при некотором составе раствора определяет потенциал Биллитцера, который, как полагают Гёр и Кёниг в отличие от Оля и Штрелова, не является инвариантной величиной, но все же в принципе не совпадает с «потенциалом Липпмана», т. е. с пнз в общепринятой терминологии. Такая точка зрения до сих пор сохранилась в немецкой литературе [96], поэтому необходимо несколько подробнее остановиться на этом вопросе.

Применяемый для определения потенциала погружения метод весьма

близок к тому варианту метода нулевых растворов, в котором используется капельный электрод. В последнем случае обращение знака тока, как это следует из основанных на термодинамике соотношений, соответствует потенциалу нулевого полного заряда (потенциалу Липпмана по [95]). Различия между обоими методами заключается в том, что при росте капли создается поверхность раздела, в то время как при методе погружения она вносится в раствор в готовом виде. Предположим, что погружение происходит при пнз в атмосфере азота или аргона и что на вносимой поверхности не имеется адсорбированных электрохимически активных газов. Гальвани-потенциал на границе металл/раствор при пнз $(\Delta_s^{\text{Me}}\phi)_{Q=0}$ не равен разности поверхностных потенциалов на границе металл/газ $\chi^{(\text{Me})}$ и раствор/газ $\chi^{(\text{s})}$. Но перераспределение электронной плотности в металле и реориентация молекул воды, необходимые для того, чтобы разность потенциалов между металлом и раствором перешла от величины $\chi^{(\text{Me})} - \chi^{(\text{s})}$ к величине $(\Delta_s^{\text{Me}}\phi)_{Q=0}$, не требуют перехода зарядов через границу раздела для сохранения состава раствора постоянным⁵. Таким образом, поскольку в рассматриваемом случае установление равновесия при погружении металла в раствор не требует подвода электричества извне, то (по терминологии [95]) потенциал Биллитцера должен совпасть с потенциалом Липпмана, что противоречит точке зрения авторов работы [95]. Указанное рассуждение относится к случаю, когда электрод после погружения в раствор ведет себя как идеально поляризуемый. Оно неприменимо при наличии на поверхности адсорбированных электрохимически активных веществ, например водорода.

Гёр и Кёниг [95] внесли усовершенствования в методику определения потенциала погружения, однако широкое использование хингидрона для варьирования равновесного потенциала должно было вносить дополнительные осложнения в строение поверхностного слоя. Хотя часть опытов проводилась в азоте, вряд ли удалось полностью устранить присутствие на поверхности адсорбированных электрохимически активных газов.

На основании имеющегося опытного материала можно сделать заключение, что метод нулевых растворов успешно применим при работе с жидкими металлами, когда обращение тока достигается изменением концентрации простых ионов металла, как Ti^+ или Cd^{2+} , и концентрация последних достаточно мала для того, чтобы можно было пренебречь зарядением свежееобразующейся поверхности за счет их разряда. В тех случаях, когда для получения нулевого раствора, как в опытах Пальмаера, применялись комплексообразователи, значения пнз искажаются в результате специфической адсорбции последних. Применение метода нулевых растворов к твердым электродам наталкивается на те же трудности подготовки поверхности вводимого в раствор электрода, которые мы упоминали при разборе данных Якушевского и Козловского, и до сих пор не дало удовлетворительных результатов.

⁵ При погружении металла в раствор некоторое количество зарядов должно перейти с поверхности металла на поверхность раствора, так как Вольта-потенциал металл/раствор при пнз $(\Delta_s^{\text{Me}}\phi)_{Q=0}$, вообще говоря, не равен нулю. Количество это, однако, на много порядков меньше количеств, необходимых для зарядения двойного слоя до измеримой разности потенциалов из-за различия в емкостях двойного слоя и макросистемы, образованной внешними поверхностями металла и раствора.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Фрумкин. Электрокапиллярные явления и электродные потенциалы. Одесса, 1919.
2. А. Frumkin.— *Z. phys. Chem.*, **103**, 43, 55 (1923).
3. J. Philpot.— *Phil. Mag.*, (7), **13**, 775 (1932).
4. O. Stern.— *W. Elektrochem.*, **30**, 508 (1924).
5. J. Butler, M. Meehan.— *J. Phys. Chem.*, **69**, 4051 (1965); **70**, 3582 (1966).
6. А. Н. Фрумкин, Н. Б. Григорьев, И. А. Багоцкая.— *ДАН СССР*, **157**, 957 (1964).
7. A. Watanabe.— *J. Electrochem. Soc.*, **110**, 72 (1963).
8. Z. Kozorowski, G. Dabkowski, S. Minc.— *J. Electroanal. Chem.*, **13**, 189 (1967).
9. S. Minc, M. Brzostowska.— *Roczn. Chem.*, **42**, 369 (1968).
10. Л. И. Антропов, М. А. Герасименко, Ю. С. Герасименко.— *Укр. хим. ж.*, **36**, 1218 (1970).
11. Л. И. Антропов, М. А. Герасименко, Ю. С. Герасименко.— *Электрохимия*, **7**, 1524 (1971); **9**, 731 (1973).
12. Ю. С. Герасименко, М. А. Герасименко, Л. И. Антропов.— *Электрохимия*, **10**, 1380 (1974).
13. Yu. Gerasimenko, M. Gerasimenko, L. Antropov.— *J. Electroanal. Chem.*, **63**, 275 (1975).
14. Ф. И. Кукоз, Л. А. Кукоз.— *Ж. физ. химии*, **36**, 703 (1962).
15. А. Я. Гохштейн.— *ДАН СССР*, **187**, 601 (1969).
16. В. Я. Мишук.— *Электрохимия*, **9**, 1354 (1973).
17. M. Kricheldorf.— *Ann. chim. et. phys.*, (6), **17**, 129 (1899).
18. E. Guillaume.— *Compt. rend. Acad. sci.*, **147**, 53 (1908).
19. B. Jakuszevski, Z. Kozlowski.— *Roczn. Chem.*, **36**, 1873 (1962); **38**, 93 (1964).
20. B. Jakuszevski, Z. Kozlowski.— *Soc. sci. Lodz. Acta chim.*, **9**, 25 (1964); **10**, 5 (1965); **11**, 5 (1966).
21. B. Jakuszevski, Z. Kozlowski, W. Granosik.— *Soc. sci. Lodz. Acta Chim.*, **13**, 15 (1968).
22. Z. Kozlowski, A. Nast.— *Soc. sci. lodz. Acta chim.*, **13**, 21 (1968).
23. V. Endrasic.— *J. Electroanal. Chem.*, **22**, 157 (1969).
24. S. Kim.— *J. Phys. Chem.*, **77**, 2799 (1973).
25. Б. Якушевски, З. Козловски, С. Партыка, М. Пшасныски, С. Романовски.— *Электрохимия*, **7**, 804 (1971).
26. Л. И. Антропов, Ю. С. Герасименко, Л. А. Яцюк.— *Электрохимия*, **10**, 1578 (1974).
27. Л. И. Антропов, Ю. С. Герасименко, Л. А. Яцюк.— Там же, с. 1609.
28. F. Paschen.— *Ann. Phys.*, **41**, 42, 177 (1890); **43**, 585 (1891).
29. E. Warburg.— *Ann. Phys.*, **38**, 321 (1889); **41**, 1 (1890).
30. T. Erdey-Gruz, P. Szarvas.— *Z. phys. Chem. (A)*, **177**, 277 (1936).
31. D. Grahame, E. Coffin, J. Cummings, M. Poth.— *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 1207 (1952).
32. J. Randles, K. Whiteley.— *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 1509 (1956).
33. D. Jenkins, R. Newcombe.— *Electrochim. acta*, **7**, 685 (1962).
34. А. Фрумкин, А. Городетская.— *Z. phys. Chem.*, **136**, 451 (1928).
35. Л. И. Богуславский, Б. Б. Дамаскин.— *Ж. физ. химии*, **34**, 2099 (1960).
36. J. Butler.— *J. Phys. Chem.*, **69**, 3817 (1965); **70**, 2312 (1966).
37. Н. С. Поляновская.— *Электрохимия*, **4**, 549 (1968).
38. А. Фрумкин, N. Polianovskaya, I. Bagotskaya, N. Grigoryev.— *J. Electroanal. Chem.*, **33**, 319 (1971).
39. А. Фрумкин, F. Cirves.— *J. Phys. Chem.*, **34**, 74 (1930); *Ж. физ. химии*, **1**, 52 (1930).
40. A. MacAulay, G. White, E. Spooner.— *Nature*, **126**, 914 (1931).
41. O. Esin, M. Lozmanova.— *Z. phys. Chem. (A)*, **167**, 209 (1933).
42. O. Esin, T. Beklemysheva.— *J. Phys. Chem.*, **39**, 372 (1935).
43. А. Д. Обручева.— *Ж. физ. химии*, **11**, 473 (1938); *Acta physicochim. URSS*, **8**, 1 (1938).
44. А. Д. Обручева.— *ДАН СССР*, **131**, 11 (1939).
45. В. М. Новаковский.— В кн.: Работы в области электрохимии и коррозии Уральского н.-и. химического ин-та, вып. IX. Свердловск, Госхимиздат, 1961, с. 13.
46. В. М. Новаковский, А. С. Шубин.— Там же, с. 25.

47. A. de Battisti, S. Trasatti. — J. Electroanal. Chem., 79, 251 (1977).
48. А. Н. Фрумкин, Е. А. Пономаренко, Р. Х. Бурштейн. — ДАН СССР, 149, 1123 (1963).
49. Е. А. Пономаренко, А. Н. Фрумкин, Р. Х. Бурштейн. — Изв. АН СССР. Серия хим., 1963, 1549.
50. А. Frumkin. — Kolloid. Z., 51, 123 (1930).
51. С. Д. Левина. — Успехи химии, 9, 196 (1940).
52. А. Frumkin. — J. Electroanal. Chem., 64, 247 (1975).
53. R. Burshtein, A. Frumkin. — Z. phys. Chem., (A) 141, 158, 219 (1929).
54. R. Burshtein, A. Frumkin, D. Lawrowskaja. — Z. phys. Chem., (A) 150, 421 (1930).
55. A. Frumkin, R. Burshtein, P. Lewin. — Z. phys. Chem. (A), 157, 442 (1931).
56. T. Andersen, R. Perkins, H. Eyring. — J. Amer. Chem. Soc., 86, 4496 (1964).
57. R. Perkins, R. Livingston, T. Andersen, H. Eyring. — J. Phys. Chem., 69, 3329 (1965).
58. D. Bode, T. Andersen, H. Eyring. — J. Phys. Chem., 71, 792 (1967).
59. T. Andersen, J. Anderson, D. Bode, H. Eyring. — J. Res. Inst. Catal. Hokkaido, 16, 449 (1968).
60. T. Andersen, J. Anderson, H. Eyring. — J. Phys. Chem., 73, 3562 (1969).
61. K. Bennewitz, J. Schulz. — Z. phys. Chem., 124, 115 (1926); 125, 443 (1926).
62. K. Bennewitz, J. Bigalke. — Z. physik. Chem., (A) 154, 113 (1931).
63. О. А. Петруй, Нгуен Ван Тье. — Электрохимия, 6, 408 (1970).
64. А. Frumkin, O. Petrii. — Electrochim. acta, 20, 347 (1975).
65. A. Frumkin, B. Damaskin, N. Grigoryev, I. Bagotskaya. — Electrochim. acta, 19, 69 (1974).
66. G. Clark, T. Andersen, R. Valentine, H. Eyring. — J. Electrochem. Soc., 121, 618 (1974).
67. Н. Д. Томашов, Н. М. Струков, Л. П. Вершинина. — Электрохимия, 5, 26 (1969).
68. Х. Нонински, Е. Лазарова. — Химия и индустрия (София), 43, 446 (1971); 44, 74 (1972).
69. Х. Нонински, Е. Лазарова, Н. Нанков. — Химия и индустрия (София), 43, 404 (1971).
70. Х. Нонински. — Химия и индустрия (София), 38, 442 (1966); 44, 358 (1972).
71. Х. Нонински, Е. Лазарова. — Электрохимия, 9, 673 (1973).
72. Х. Нонински, Е. Лазарова. — Электрохимия, 11, 1103 (1975).
73. Л. А. Яцюк. Канд. дисс. Киев, КПИ, 1975.
74. W. Palmaer. — Z. Elektrochem., 9, 754 (1903).
75. W. Palmaer. — Z. phys. Chem., 59, 129 (1907).
76. S. Smith, H. Moss. — Phil. Mag., (6), 15, 478 (1908).
77. P. Rüetschi, P. Delahay. — J. Chem. Phys., 23, 697 (1955).
78. В. А. Смирнов, Л. А. Демчук, Л. И. Антропов. — Труды Новочеркасского политех. ин-та, 133, 95 (1962).
79. A. Frumkin, V. Levich. — Acta physicochim. URSS, 21, 193 (1946); Ж. физ. химии, 21, 953 (1947).
80. А. Н. Фрумкин, И. А. Багоцкая. — Ж. физ. химии, 21, 1033 (1947).
81. А. Frumkin, I. Bagotskaya. — J. Phys. Coll. Chem., 52, 1 (1948).
82. В. Г. Левич. Физико-химическая гидродинамика. Изд. 2-е. М., Физматгиз, 1959.
83. В. А. Смирнов, Л. А. Демчук, Д. П. Семченко, Л. И. Антропов. — Труды Новочеркасского политех. ин-та, 134, 65 (1962).
84. J. Billitzer. — Z. phys. Chem., 48, 542 (1904).
85. J. Billitzer. — Z. Elektrochem., 14, 624 (1908).
86. H. Oel, H. Strehlow. — Naturwissenschaften, 39, 478 (1952).
87. H. Oel, H. Strehlow. — Z. phys. Chem. (N. F.), 1, 241 (1954); 4, 89 (1955).
88. H. Oel, H. Strehlow. — Z. Elektrochem., 58, 665 (1954); 59, 818, 821 (1955).
89. Encyclopedia of electrochemistry. C. Hampel (Ed.), N. Y., Reinhold Publ. Corp., 1964, p. 97.
90. A. Frumkin. — Z. Elektrochem., 59, 807 (1955).
91. M. Proskurnin, A. Frumkin. — Z. phys. Chem., 155, 29 (1931).
92. V. Veselovskii. — Acta physicochim. URSS, 11, 815 (1939).
93. М. А. Проскурнин. — Ж. физ. химии, 3, 91 (1932).
94. W. Patrick, C. Littler. — J. phys. Chem., 54, 1016 (1950).
95. H. Göhr, M. König. — Z. phys. Chem. (N. F.), 74, 115 (1971).
96. K. Vetter. Elektrochemische Kinetik. Berlin, Springer Verl., 1961; К. Фертер. Электрохимическая кинетика, М., «Химия», 1967.

АДСОРБЦИЯ ИОНОВ И ЕЕ СВЯЗЬ С ПОТЕНЦИАЛАМИ НУЛЕВОГО ЗАРЯДА

Если при образовании двойного электрического слоя гиббсовская адсорбция некоторого компонента Γ_i не компенсируется его подводом извне, то изменяется его содержание в растворе электролита, а в том случае, когда находящийся в равновесии с раствором проводник первого рода имеет переменный состав, и состав последнего. В случае газовых электродов (водородный, кислородный) изменения состава, вызванные образованием двойного слоя, происходят и в газовой фазе. Применительно к исследованию ионного состава двойного электрического слоя, а следовательно, и к определению пнз до сих пор, как правило, использовались данные, основанные на определении состава раствора или прямого определения адсорбированного количества ионов методом меченых атомов.

Остановимся сначала на идеально поляризуемых электродах. В этом случае изменение концентрации ионов электролита зависит только от их участия в образовании ионной обкладки двойного слоя. Если мы фиксируем положение границы раздела для водных растворов (к которым только и были применены эти методы определения пнз до настоящего времени) условием $\Gamma_{H_2O} = 0$, то изменение молярности ионов i -го сорта равно $-\Gamma_i s / n_i F M_0$, где Γ_i — выраженная в электрических единицах (т. е. в $\text{кул}/\text{см}^2$) гиббсовская адсорбция ионов, n_i — абсолютная величина их заряда, s — поверхность электрода (в см^2), M_0 — масса растворителя (в кг). Так как на практике эти методы применяются к разбавленным по отношению к участвующему в образовании ионной обкладки иону растворам, то концентрации могут быть выражены также в молярностях, а масса растворителя — заменена на объем раствора (в литрах).

При потенциале нулевого свободного заряда

$$\sum_i \pm \Gamma_i = 0, \quad (4-1)$$

где знак плюс относится к катионам, а минус — к анионам; частичный перенос заряда при этом не принимается во внимание.

При реализации условия идеальной поляризуемости образование двойного электрического слоя, кроме как в точке нулевого заряда, требует подвода электричества извне для заряжения металлической обкладки двойного слоя и введения в раствор ионов, заряд которых компенсировал бы отличие левой части уравнения (4-1) от нуля.

В случае обратимых электродов образование двойного электрического слоя может происходить и без подвода электричества извне. При этом соотношение (4-1) автоматически выполняется и проверка его выполнения не может быть положена в основу определения пнз. Однако, составив себе определенное модельное представление о механизме образования двойного слоя, можно обойти эту трудность. Для этого следует выделить

среди ионов раствора ион, изменение концентрации которого вызвано не образованием ионной обкладки двойного слоя (или по крайней мере не только этим процессом), а связано с зарядением поверхности электрода. Таким «потенциалоопределяющим» ионом для ртутного электрода является ион Hg_2^{2+} , для амальгамы таллия — ион Tl^+ , для платины в атмосфере водорода — ион H^+ . Если концентрация этого потенциалоопределяющего иона в объеме раствора мала по сравнению с концентрациями других ионов и он не проявляет большой специфической адсорбируемости, то можно предположить, что он не участвует в образовании ионной обкладки двойного слоя и что его гиббсовская адсорбция целиком связана с процессом зарядения поверхности электрода (потенциалоопределяющая адсорбция согласно термину, предложенному Ланге [1]). При таком допущении потенциал нулевого свободного заряда может быть определен двумя способами, а именно нахождением потенциала, при котором адсорбция потенциалоопределяющего иона проходит через нуль, или нахождением потенциала, при котором условие (4-1) выполняется для остальных ионов. Первый прием особенно удобен, когда потенциалоопределяющим ионом является ион водорода; он был впервые реализован при определении пнз платинированной платины [2—4]. Применение второго приема сделалось возможным благодаря использованию меченых атомов, позволившему определять адсорбцию ряда ионов и притом не только по изменению концентрации в объеме раствора, а и непосредственно по активности, приобретаемой электродом [5—10]. Вызванные образованием двойного слоя изменения концентрации определялись и другими методами, но они не нашли до сих пор применения при определении пнз.

В связи с соображениями, изложенными в гл. 1, следует несколько остановиться на истолковании значений пнз, полученных в результате измерения адсорбции ионов, учитывая, что разделение электродов на идеально поляризуемые и обратимые является до некоторой степени условным и зависит от выбранной модели строения поверхности раздела. Так, платиноводородный электрод в растворе $1\text{ N KCl} + 0,01\text{ N HCl}$ при потенциале $0,15\text{ в}$ или еще более положительном (по отношению к стандартному водородному электроду в том же растворе) можно рассматривать как обратимый водородный электрод, поверхность которого частично покрыта адсорбированным атомарным водородом, находящимся в равновесии с молекулярным водородом. Концентрация последнего в растворе — величина порядка 10^{-9} M или меньше. Однако если равновесие с H_2 , присутствующим в растворе в столь низкой концентрации, не учитывать (как не учитывают равновесие между ртутью и ионами Hg_2^{2+} в растворе, рассматривая Hg -электрод как идеально поляризуемый) и предполагать, что водород на поверхности присутствует не в виде атомов, а в виде ионов H^+ с притянутыми к поверхности металла электронами, то электрод можно рассматривать и как идеально поляризуемый [11]. До тех пор пока мы не выходим за рамки термодинамических соотношений, обе трактовки приводят к одинаковым результатам и равноценны. Лишь определение кинетики обмена между ионами водорода в объеме раствора и адсорбированными атомами [12, 13] указывает на то, что водород находится на поверхности платины в атомном, а не в ионном состоянии. Поэтому потенциал нулевого свободного заряда в слегка подкисленном раст-

воре KCl, если пренебречь участием ионов H^+ ввиду их малой концентрации в образовании ионной обкладки двойного электрического слоя, можно определить условием $\Gamma_{H^+} = 0$ согласно уравнению¹

$$Q'' = \Gamma_{H^+} = \varepsilon + A_{H^+} \quad (4-2)$$

или условием $\Gamma_{K^+} = \Gamma_{Cl^-}$ согласно уравнению (4-1).

Предположим, однако, что мы остановились на второй точке зрения и определили пнз платиноводородного электрода, рассматривая его как идеально поляризуемый. Двойной электрический слой создается при этом за счет ионов водорода, калия и хлора из раствора и подвода электричества извне, но без использования молекулярного водорода в свободном или адсорбированном состоянии. Нулевое значение свободного заряда в этом случае отвечало бы условию

$$\Gamma_{H^+} + \Gamma_{K^+} - \Gamma_{Cl^-} = 0. \quad (4-3)$$

Прямое определение пнз на основе уравнения (4-3), однако, пока не было осуществлено из-за трудности получения адсорбента — платины с достаточно развитой и в то же время обезгаженной поверхностью. Иначе говоря, пока не удастся безупречно провести на опыте образование двойного электрического слоя на платине без участия адсорбированного водорода или кислорода, но принципиально такая возможность не исключена.

Рассмотрим, во что обратится условие (4-3), если мы вновь вернемся к трактовке платиноводородного электрода как обратимого. Так как в этом случае следует считать, что адсорбированные ионы водорода вместе с соответствующим количеством электронов на платине образуют атомы, то величину Γ_{H^+} следует заменить на плотность адсорбированных атомов водорода A_{H^+} , величина же $\Gamma_{Cl^-} - \Gamma_{K^+}$ по принципу электронейтральности будет теперь равняться свободному заряду единицы поверхности ε (поверхностным избытком ионов водорода в ионной обкладке двойного слоя A_{H^+} мы и здесь пренебрегли). В результате (4-3) заменяется на условие

$$\varepsilon - A_{H^+} = 0, \quad (4-4)$$

являющееся частным случаем уравнения (1-20). Левая часть уравнения (4-4) согласно уравнению (1-20) выражает полный заряд электрода для случая обратимой редокс-системы H, H^+ при постоянном химическом потенциале окислителя, что соответствует условиям определения нулевого полного заряда в растворе с заданной концентрацией ионов водорода. Ниже будет показано, как это определение можно выполнить, используя сочетание адсорбционных и электрохимических измерений. Полученное значение потенциала нулевого полного заряда, естественно, отличается от значения потенциала нулевого свободного заряда обратимого электрода, при котором в том же приближении выполняется соотношение $\Gamma_{K^+} = \Gamma_{Cl^-}$.

Адсорбционные эффекты, связанные с образованием двойного электрического слоя, были впервые обнаружены Пальмаером [14]. Пальмаер исходил из осмотической теории возникновения разностей потенциалов Нернста. При превышении осмотического давления ионов в растворе над упругостью растворения ртути следовало ожидать понижения кон-

¹ Уравнение (4-2) представляет собой частный случай уравнения (1-21).

центрации ионов ртути при увеличении поверхности и, наоборот, повышения концентрации Hg_2^{2+} при ее сокращении. Пальмаер вызывал изменения концентрации ионов Hg_2^{2+} с помощью ртутного струйчатого электрода и регистрировал их в более ранней работе потенциометрически, а позже, используя особенно эффективный струйчатый электрод, — и обычными аналитическими методами. Было найдено, что концентрация ионов Hg_2^{2+} в $5 \cdot 10^{-5} N$ растворе $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ падала на 39%, а концентрация ионов NO_3^- — на 13%. Аналогичную неэквивалентность между адсорбцией катиона Hg_2^{2+} и аниона соли наблюдали также Патрик и Бахман [15]. Наряду с анионом соли в состав двойного слоя входит, по-видимому, и анион OH^- . Перечисленные исследования не ставили себе, однако, целью определение пнз ртути, в чем к тому же и не было надобности, так как в случае жидкого электрода мы располагаем рядом более удобных методов.

Значение адсорбционных методов выявилось при их применении к дисперсной платине и к активированному углю. Начало было положено наблюдениями над зависимостью адсорбционных свойств дисперсной платины от состава газовой атмосферы. Было обнаружено, что в атмосфере водорода платиновая чернь (или платинированная платина) поглощает из нейтральных или слабокислых растворов щелочь, образуя свободную кислоту, и что при удалении с поверхности платины водорода воздействием кислорода адсорбированная щелочь частично возвращается в раствор [16, 17]. Наблюдавшиеся явления были объяснены ионизацией адсорбированного водорода и притяжением катионов раствора возникающими при этом отрицательными зарядами поверхности. Введение кислорода снимает отрицательные заряды и освобождает адсорбированные катионы².

Количественное соотношение между адсорбцией ионов водорода и потенциалом платинового электрода было установлено в опытах Фрумкина и Шлыгина [20, 21]. В этих опытах потенциал платиноводородного электрода смещался в положительную сторону продуванием через ячейку кислорода, разбавленного азотом. В дальнейших опытах смещение потенциала производилось поляризацией [2—4], причем катод был вынесен за пределы ячейки, в которой находился исследуемый раствор. Для разделения изменений концентрации, вызванных адсорбцией на поляризующей платинированной платине, и эффектов, связанных с переносом ионов и ионизацией адсорбированного водорода, после определения равновесной концентрации ионов водорода при некотором положительном φ_r (φ_r — потенциал электрода, измеренный против обратимого водородного в том же растворе) в ячейку пропускался водород и измерялось изменение концентрации при возвращении к водородному потенциалу. Величина адсорбции при обратимом водородном потенциале определялась в отдельном опыте, в котором сухой электрод вносился в исходный раствор в атмосфере водорода. В более поздних работах применялись и другие

² Более ранние наблюдения Биллитцера над изменением рН при коагуляции Pt-золей [18] были уже упомянуты в гл. 1. В [19] наблюдалось также подкисление растворов при их соприкосновении с платинированной платиной в атмосфере водорода, что приводило к ошибкам при определении рН (так называемый водородный эффект). Эффект этот, однако, не связывался с возникновением двойного электрического слоя на границе раздела.

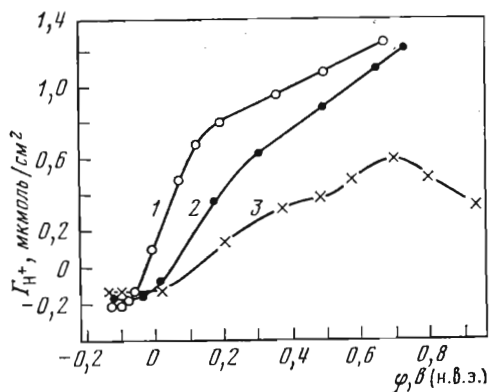


Рис. 4-1. Зависимости Γ_{H^+} от потенциала ϕ на Pt/Pt-электроде в подкисленных растворах солей

Начальный состав растворов: 1 — 1 N NaBr + 0,01 N HBr; 2 — 1 N NaCl + 0,01 N HCl; 3 — 1 N Na₂SO₄ + 0,01 N H₂SO₄. По данным [2]

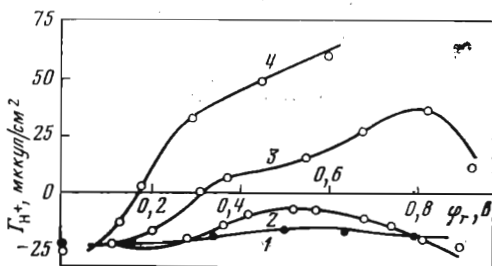


Рис. 4-2. Зависимости Γ_{H^+} от потенциала ϕ_r на Pt/Pt-электроде в растворах

1 — 0,01 N KOH; 2 — 0,01 N KOH + 1 N KCl; 3 — 0,01 N KOH + 1 N KBr; 4 — 0,01 N KOH + 1 N KJ. Величины Γ_{H^+} отнесены к истинной поверхности электрода. По данным [26]

приемы. Так, например, раствор, в котором устанавливалось адсорбционное равновесие, перед анализом смешивался с раствором из ячейки вспомогательного электрода. Поверхность последнего в этом случае должна быть пренебрежимо мала по сравнению с поверхностью электрода-адсорбента. Во многих случаях оба электрода при таком соотношении поверхностей можно было помещать и в одну ячейку, что, конечно, является наиболее простым решением. Это нельзя, однако, делать в случае растворов бромидов или иодидов, в которых катодная поляризация платинированного электрода может привести к выделению свободного галоида на гладком вспомогательном электроде.

На рис. 4-1 приведены зависимости адсорбции ионов H^+ от потенциала в подкисленных растворах солей, полученные в [2]. Эти зависимости позволяют найти потенциалы, при которых выполняется условие $\Gamma_{H^+} = 0$. Согласно определениям, данным в гл. 1, найденные таким образом потенциалы следует рассматривать как потенциалы нулевого полного заряда (ппз) 2-го рода при постоянном химическом потенциале водорода μ_H (именно том, которому соответствует найденное значение ϕ_r). Величина Γ_{H^+} выражает количество электричества, которое нужно было бы подвести к электроду извне при образовании единицы новой поверхности, если бы восполнение всей затраты водорода из объемных фаз осуществлялось введением его в виде атомов. Действительно, общая затрата водорода на единицу поверхности составляет $\Gamma_H + \Gamma_{H^+}$, где Γ_H — гиббсовская адсорбция атомарного водорода. Если весь водород вводится в атомарной форме, то нужно затратить количество электричества, эквивалентное Γ_{H^+} , чтобы перевести Γ_{H^+} атомов в Γ_{H^+} ионов и скомпенсировать таким образом изменение концентрации ионов.

Однако, до того как в [11] была дана последовательная термодинами-

ческая трактовка адсорбции ионов на обратимых электродах, было принято приближенное, но более наглядное истолкование физического смысла значений пнсз, найденных из адсорбционных измерений. В самом деле, воспользуемся уравнением (4-2), которое, как и более общее уравнение (1-21), предполагает отсутствие частичного переноса заряда при адсорбции ионов фона, в данном случае Na^+ , SO_4^{2-} , Cl^- , Br^- . Если теперь пренебречь величиной A_{H^+} , т. е. избытком ионов водорода на единице поверхности, не перешедших в атомарное состояние, то потенциалы $\Phi_{\text{H}^+=0}$ можно также рассматривать как потенциалы нулевого свободного заряда (пнсз). Законность пренебрежения величиной A_{H^+} применительно к опытным данным, приведенным на рис. 4-1, можно считать в настоящее время достаточно обоснованной, так как исследование зависимости величины Γ_{H^+} от отношения концентраций ионов водорода и катионов щелочных металлов показало, что при стократном избытке последних, реализованном в [2], ионы водорода практически полностью вытесняются из ионной обкладки двойного слоя [22, 23].

Более сложен вопрос о частичном переносе заряда. Как будет видно из дальнейшего, в случае адсорбции ионов на металлах группы платины частичный перенос заряда, несомненно, осуществляется. Даже в случае ионов Na^+ и SO_4^{2-} , принадлежащих к числу тех, для которых перенос заряда является, по-видимому, минимальным, приравнивание его нулю следует рассматривать как некоторое приближение. Приближение это, несомненно, совершенно не соответствует истинной картине адсорбционного процесса в случае ионов, проявляющих значительную специфическую адсорбируемость на платине, как, например, ион Br^- . Поэтому найденные значения пнсз было бы точнее называть условными значениями нулевого свободного заряда, подчеркивая этим, что они рассчитаны в предположении отсутствия частичного переноса заряда. Однако мы не будем в дальнейшем упоминать это ограничение каждый раз.

На приведенных на рис. 4-1 Γ_{H^+} , Φ -кривых хорошо видны особенности зависимости заряда $\epsilon = \Gamma_{\text{H}^+}$ от потенциала, характерные для металлов группы платины и определяющие отличие их поведения от поведения ртутного электрода. Лишь в средней части кривой в кислых растворах наблюдается нормальный рост величины заряда с потенциалом, качественно сходный с тем, что имеет место в случае ртутного электрода. При малых Φ величина ϵ почти не зависит от потенциала, а при Φ , превышающих 0,8 в, в случае растворов, не содержащих анионов галогенов, наблюдается спад ϵ .

Как показало сопоставление адсорбционных измерений с электрохимическими, эти аномалии связаны с присутствием на поверхности платины при малых значениях Φ , адсорбированного водорода, а при относительно больших Φ , — адсорбированного кислорода. Связи атомов H и O (или групп OH) с поверхностью платины имеют дипольный характер, и появление их на поверхности электрода вызывает резкие изменения в строении двойного электрического слоя. В щелочных растворах имеется почти непрерывный переход от интервала потенциалов, в котором происходит адсорбция водорода, к потенциалам адсорбции кислорода, в результате чего «нормальная» зависимость ϵ от Φ , полностью нарушается (рис. 4-2) [3, 4, 9, 10, 24—26].

Адсорбированный кислород может, кроме того, ионизоваться, отщепляя ионы водорода, если на поверхности находятся группы ОН, или взаимодействовать с молекулами воды в случае О-групп. При этом также отщепляются ионы H^+ , которые могут замещаться катионами раствора. Таким образом, появление на поверхности кислорода может привести к тем же адсорбционным эффектам, что и ионизация адсорбированного Н. Изменение потенциала при поляризации электрода определяется в этих условиях в первую очередь не изменением его свободного заряда, а изменением скачка потенциала, вызванного адсорбцией диполей. Ниже будет показано, как изменяется ε , φ -зависимость при непрерывном переходе от кислых к щелочным растворам.

Так как мы полагаем $\Gamma_{H_2O} = 0$, то $\Gamma_{H^+} + \Gamma_{OH^-} = 0$ или

$$\Gamma_{OH^-} = -\Gamma_{H^+}. \quad (4-5)$$

Поэтому если можно принять, что $A_{OH^-} = 0$, то в щелочных растворах

$$\varepsilon = -\Gamma_{OH^-} \quad (4-6)$$

подобно тому, как мы приравнивали ε величине Γ_{H^+} в кислых растворах. Однако, в то время как отсутствие специфической адсорбции иона H^+ на платине, которое позволяет положить $A_{H^+} = 0$, экспериментально серьезно обосновано, этого нельзя сказать о соотношении $A_{OH^-} = 0$. Поэтому выражение ε через $-\Gamma_{OH^-}$ согласно уравнению (4-6) нужно считать условным.

Как это следует из адсорбционного уравнения Гиббса, исследование адсорбции ионов на металлах, адсорбирующих водород, не может быть отделено от изучения закономерностей адсорбции водорода на границе металл/электролит. Действительно, адсорбционное уравнение Гиббса для обратной системы, построенной из компонентов Н, СА, НА и H_2O , что соответствует рассматриваемому случаю платиноводородного электрода в подкисленном водном растворе соли СА (C^+ — катион, A^- — анион), имеет вид

$$d\sigma = -\Gamma_H d\mu_H - \Gamma_{HA} d\mu_{HA} - \Gamma_{CA} d\mu_{CA} - \Gamma_{H_2O} d\mu_{H_2O}. \quad (4-7)$$

Определим положение границы раздела условием $\Gamma_{H_2O} = 0$, которое фактически используется при аналитическом определении величин Γ других компонентов водного раствора. Учитывая, что

$$\Gamma_{HA} = \Gamma_{H^+}, \quad (4-8)$$

$$\Gamma_{CA} = \Gamma_{C^+}, \quad (4-9)$$

$$\Gamma_{HA} + \Gamma_{CA} = \Gamma_{A^-}, \quad (4-10)$$

$$d\mu_{HA} = d\mu_{H^+} + d\mu_{A^-} \quad (4-11)$$

и

$$d\mu_{CA} = d\mu_{C^+} + d\mu_{A^-}, \quad (4-12)$$

уравнение (4-7) можно представить в виде ³

$$d\sigma = -\Gamma_H d\mu_H - \Gamma_{H^+} d\mu_{H^+} - \Gamma_{C^+} d\mu_{C^+} - \Gamma_{A^-} d\mu_{A^-}. \quad (4-13)$$

Предположим, что $[H^+] \ll [C^+], [A^-]$. Из уравнения (4-13) в этом случае следует при $\mu_{C^+} = \text{const}$ и $\mu_{A^-} = \text{const}$

$$\left(\frac{\partial \Gamma_{H^+}}{\partial \mu_{H^+}} \right)_{\mu_{H^+}} = \left(\frac{\partial \Gamma_H}{\partial \mu_{H^+}} \right)_{\mu_H}. \quad (4-14)$$

Так как

$$d\mu_H = -d\varphi_r, \quad (4-15)$$

то уравнение (4-14) можно представить также в виде

$$\left(\frac{\partial \Gamma_{H^+}}{\partial \varphi_r} \right)_{\mu_{H^+}} = - \left(\frac{\partial \Gamma_H}{\partial \mu_{H^+}} \right)_{\varphi_r}. \quad (4-16)$$

Уравнение (4-16), которое было выведено и подвергнуто полуквантитативной проверке в [3, 4], устанавливает соотношение между зависимостью адсорбции иона водорода от потенциала электрода и зависимостью адсорбции водорода от pH раствора.

Исторически связь между соответствующими направлениями исследования возникла, однако, до вывода уравнения (4-16) и была обусловлена близостью используемых в обоих случаях экспериментальных методов. Электрохимические методы были применены к исследованию адсорбции водорода и кислорода на платине впервые Боуденом и Райдилом [27, 28], а также Батлером и Армстронгом [29, 30]. Эти работы показали, что зависимость потенциала электрода от пропущенного количества электричества позволяет сделать выводы о снятии с поверхности адсорбированного водорода или посадке кислорода. Английские авторы работали с гладкими электродами с небольшой поверхностью, и для того, чтобы избежать ошибок, связанных с вовлечением в реакцию следов водорода или кислорода из объема раствора, заряджение поверхности проводилось в короткие промежутки времени относительно большими плотностями тока. В этих условиях, возможно, не обеспечивалось достижение соответствующего каждому значению потенциала адсорбционного равновесия. Кроме того, не было принято мер для освобождения раствора от загрязнений, к которым крайне чувствительны Pt-электроды с гладкой поверхностью.

Для сопоставления с адсорбционными данными необходимо было, чтобы электрохимические измерения проводились с теми же платинированными электродами с большой поверхностью [21, 31], как и адсорбционные. Методика получения зависимости φ_r от пропущенного через электрод количества электричества Q' , максимально приближающейся к равновесной и обычно именуемой кривой заряджения, впоследствии

³ Можно было бы ввести для заряженных частиц электрохимические потенциалы вместо химических, однако в этом нет необходимости, так как величины μ относятся к ионам в объеме раствора, электрический потенциал которого мы считаем постоянным.

была усовершенствована [32, 33]. Чтобы полученные результаты могли быть отнесены к определенному составу раствора, соотношение между поверхностью электрода и содержанием растворенных в растворе ионов, в частности ионов H^+ , должно быть выбрано таким образом, чтобы изменения состава раствора при поляризации были достаточно малы, или должны быть приняты меры к поддержанию постоянства его состава.

Покажем, что затрата электричества на единицу поверхности $\Delta Q'$ при переходе от одного потенциала к другому вдоль кривой заряжения равна $-\Delta \Gamma_H$. С этой целью проведем следующий воображаемый круговой процесс. Перейдем сначала от потенциала I к потенциалу II. При этом затратим $\Delta Q'$ электричества. Общий запас водорода, адсорбированного как в виде ионов, так и в виде атомов, изменится на $\Delta(\Gamma_H + \Gamma_{H+})$. Так как мы предполагаем, что в рассматриваемом интервале потенциалов молекулярный водород не тратится и не выделяется, и пренебрегаем его растворимостью в объеме платинового электрода, то изменение запаса адсорбированного водорода приведет к изменению количества ионов H^+ в растворе, единственном объемном источнике водорода, на величину

$$-\Delta(\Gamma_H + \Gamma_{H+}) = (\Gamma_H + \Gamma_{H+})_I - (\Gamma_H + \Gamma_{H+})_{II}. \quad (4-17)$$

Сократим теперь поверхность электрода до пренебрежимо малой величины при постоянном потенциале II. Согласно определению величины Γ_H при этом нужно сообщить электроду количество электричества $(\Gamma_H)_{II}$. Кроме того, в раствор выделится $(\Gamma_H + \Gamma_{H+})_{II}$ ионов H^+ . После этого перейдем от потенциала II к потенциалу I, следуя кривой заряжения в обратном направлении, что не потребует затраты электричества и не вызовет изменений концентрации ионов H^+ из-за малости величины поверхности. Наконец, увеличим поверхность электрода при потенциале I до первоначальной величины, причем сообщим электроду количество электричества $-(\Gamma_H)_I$. При увеличении поверхности из раствора исчезнет $(\Gamma_H + \Gamma_{H+})_I$ ионов H^+ . В соответствии с соотношением (4-17) исходная концентрация ионов H^+ восстановится, и, следовательно, из восстановления потенциала электрода вытекает неизменность величины Γ_H . Иначе говоря, $\Delta Q' + (\Gamma_H)_{II} - (\Gamma_H)_I = 0$, откуда следует, что

$$\Delta Q' = (\Gamma_H)_I - (\Gamma_H)_{II} = -\Delta \Gamma_H. \quad (4-18)$$

Определяя изменение содержания ионов H^+ в растворе при переходе от $(\varphi_r)_I$ к $(\varphi_r)_{II}$, мы учитывали до сих пор лишь процессы, происходящие на исследуемом электроде. Это соответствует условиям опыта, при которых исследуемый и вспомогательный электроды разделены диафрагмой, а концентрация ионов H^+ в растворе мала по сравнению с концентрацией ионов электролита фона, так что их участием в переносе тока можно пренебречь. Снимем это ограничение.

Пусть электродный процесс на вспомогательном электроде с малой поверхностью, с помощью которого осуществляется поляризация исследуемого электрода, приводит к исчезновению из раствора ионов H^+ в количестве, эквивалентном пропущенному через электрод количеству электричества $-\Delta Q'$. Например, пусть это будет Pt-электрод, на котором при катодной поляризации выделяется водород. В таком случае суммарное изменение содержания ионов водорода в растворе при пере-

ходе от $(\varphi_r)_I$ к $(\varphi_r)_{II}$ составит согласно уравнению (4-18)

$$(\Gamma_H + \Gamma_{H^+})_{II} - (\Gamma_H + \Gamma_{H^+})_I + \Delta Q' = \Delta \Gamma_H + \Delta \Gamma_{H^+} - \Delta \Gamma_H = \Delta \Gamma_{H^+}. \quad (4-19)$$

Соотношение (4-19) может быть использовано при экспериментальном определении зависимости величины Γ_{H^+} от φ_r .

Соотношение (4-18) можно получить проще, если исходить из модельного представления о строении поверхности раздела и разложить величину Γ_H согласно уравнению (1-20) на компоненты A_H и $-\varepsilon$:

$$-Q' = \Gamma_H = A_H - \varepsilon. \quad (4-20)$$

Сообщенное электроду электричество $\Delta Q'$ тратится либо на увеличение свободного заряда поверхности ε , либо на ионизацию адсорбированного водорода, при которой его поверхностный избыток A_H уменьшается:

$$\Delta Q' = \Delta \varepsilon - \Delta A_H = -\Delta \Gamma_H. \quad (4-21)$$

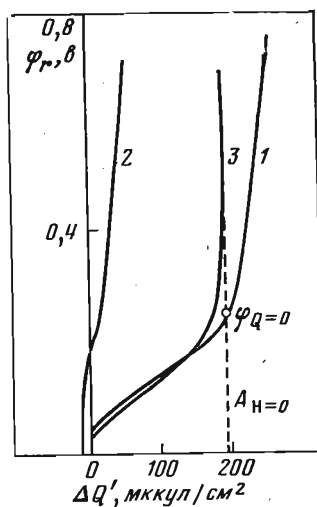
Из уравнения (4-18) следует, что $\Delta \Gamma_H$, т. е. изменение полного заряда в процессе изменения φ_r при заданной концентрации ионов H^+ (и, следовательно, при $\mu_{H^+} = \text{const}$), может быть без труда определено из равновесной кривой заряжения. Определение потенциала нулевого полного заряда, при котором $\Gamma_H = 0$, труднее осуществимо. Метод, основанный на прямом измерении потенциала обезгаженного электрода, который был использован в случае активированного угля, до сих пор не удалось применить к платине из-за трудности получения обезгаженного Pt-электрода с развитой поверхностью.

При определении потенциала нулевого полного заряда приходится выйти за рамки термодинамической трактовки и использовать то обстоятельство, что в случае некоторых растворов, например $1\text{ N KCl} + 0,01\text{ N HCl}$, имеется интервал потенциалов, в котором поверхность электрода свободна как от адсорбированного водорода, так и от адсорбированного кислорода [3, 4, 33, 34]. По принятой терминологии в этих случаях говорят, что водородная область на кривой заряжения отделена от кислородной двойнослойной областью⁴.

В существовании двойнослойной области можно убедиться, используя разложение $\Delta Q'$ на $\Delta \varepsilon$ и $-\Delta A_H$ согласно уравнению (4-21) и предполагая, что величиной A_{H^+} в уравнении (4-2) можно пренебречь; иначе говоря, предполагая, что ε можно приравнять найденному из опыта значению Γ_{H^+} . На рис. 4-3 кривые 1 и 2 выражают соответственно зависимости φ_r от $\Delta Q'$ и от ε . Начало оси абсцисс соответствует нулевому значению ε , так что абсцисса каждой точки кривой 2 выражает величину ε . Снятие кривой заряжения начинается после удаления большей части растворенного водорода азотом или аргоном, когда потенциал достигнет значения $\varphi_r \sim 0,04$ в. Начиная с этого момента, затратой сообщаемого электроду электричества на ионизацию растворенного в электролите водорода можно пренебречь. Величины $\Delta Q'$ и ε в этом, как и в других случаях, рассчитывали на единицу истинной поверхности электрода,

⁴ Двойнослойной областью часто называют и участок кривой заряжения, в пределах которого поверхностные избытки водорода и кислорода A_H и A_O , хотя и сохраняют измеримые значения, но по порядку величины уже не превышают величину свободного заряда.

Рис. 4-3. Зависимости полного (1) и свободного (2) зарядов поверхности и количества адсорбированного водорода (3) от потенциала на Pt/Pt-электроде в растворе 1 N KCl + 0,01 N HCl. По данным [33]



которую определяли, исходя из предположения, что A_H на 1 $см^2$ поверхности платины при $\varphi_r = 0$ составляет 210 $мккул$. Полученные таким образом величины истинной поверхности платинированной платины удовлетворительно сходятся со значениями, найденными по методу БЭТ [35]. Последующие выводы не зависят, однако, от правильности этого коэффициента.

Кривая 3 на рис. 4-3 выражает зависимость φ_r от величины $-\Delta A_H$, которая находилась согласно уравнению (4-21) вычитанием $\Delta \epsilon$ из $\Delta Q'$. Как видно из рисунка, при $\varphi_r > 0,4$ в кривой зависимости φ_r от $-\Delta A_H$ поднимается вертикально вверх, иначе говоря, A_H перестает убывать с увеличением φ_r . Естественно предположить, что здесь начинается двойнослойная область кривой заряжения, продолжающаяся до начала посадки кислорода (кислородная область на рис. 4-3 не изображена). Точка пересечения кривых 1 и 3 соответствует потенциалу нулевого свободного заряда. Касательная к кривой 3 в ее вертикальной части, как это показано на рисунке, отсекает на оси абсцисс точку, соответствующую нулевому значению A_H . Расстояние между любой точкой кривой 3 и прямой $A_H = 0$ равно A_H , а расстояние по горизонтали между кривыми 1 и 3 равно ϵ . Следовательно, в точке пересечения кривой 1 и прямой $A_H = 0$ величина $\Gamma_H = A_H - \epsilon$ обращается в нуль. Таким образом, можно найти потенциал нулевого полного заряда в указанном растворе.

Применение описанного способа определения потенциала полного нулевого заряда, осуществимо лишь при наличии четко выраженной двойнослойной области. Последнее имеет место только в растворах, которые содержат поверхностно-активные анионы, снижающие адсорбцию прочно связанного водорода [13, 36—38] и кислорода, например в подкисленных растворах хлоридов или бромидов или в подщелоченных растворах иодидов. Это снижение адсорбции вызвано, по крайней мере частично, электростатическим взаимодействием, так как кислород и прочно связанный водород образуют с поверхностью платины диполи, направленные отрицательным концом в сторону раствора [3, 4, 39]. Однако, зная величину полного заряда в каком-нибудь растворе, можно получить зависимость Γ_H от потенциала электрода, а следовательно, и определить потенциал нулевого полного заряда для того же электрода в других растворах, используя измерение сдвига потенциала электрода при замене одного раствора на другой в изоэлектрических условиях, т. е. при сохранении постоянства величины полного заряда Q' ⁵. Последнее условие выпол-

⁵ Замена подкисленного раствора подщелоченным при сохранении фона неизменным не представляет затруднений; при необходимости замены аниона фона, например для определения $\varphi_{Q'=0}$ в подкисленных растворах сульфатов, следует производить

няется, если измерение сдвига потенциала проводится на изолированном электроде и исключено попадание в раствор молекулярных водорода и кислорода, а также каких-либо других окислителей или восстановителей, за исключением ионов H^+ и OH^- .

Этот вывод можно сделать более наглядным, прибегая к модельному разложению величины Q' на ε и $-A_H$. В изоэлектрических условиях возможные изменения величин ε и A_H в случае водородного электрода взаимно компенсируются, что обеспечивает постоянство величины $Q' = -\Gamma_H = \varepsilon - A_H$. Подобным же образом в случае кислородного электрода обеспечивается постоянство величины Q'' , которую согласно уравнению (1-21) можно разложить на компоненты ε и A_{OH} :

$$Q'' = \Gamma_{OH} = \varepsilon + A_{OH}. \quad (4-22)$$

Здесь Γ_{OH} и A_{OH} обозначают соответственно гиббсовскую адсорбцию и поверхностный избыток радикала OH , так как при переходе OH в ионы OH^- на поверхности возникают в эквивалентном количестве положительные заряды⁶.

Для того чтобы метод изоэлектрических сдвигов потенциала был применим к какой-нибудь редокс-системе, необходимо, чтобы восстановленная или окисленная форма присутствовала только в поверхностном слое, так как только в этом случае может быть обеспечено постоянство полного заряда поверхности при изменении состава раствора. Некоторая возможность расширения области применения метода изоэлектрических сдвигов в случае равновесия между поверхностным слоем и объемной фазой ограниченной толщины разобрана в [42] и имеет значение при применении этого метода к палладиевому электроду в области α -фазы [43].

При адсорбции иона Tl^+ на платине адсорбированную частицу можно с достаточным приближением рассматривать как атом Tl [44]. Метод изоэлектрических сдвигов в принципе применим к системе Tl , Tl^+ в случае Pt -электрода (практически этому мешает плохая обратимость этого адсорбционного процесса). Метод этот, однако, неприменим к той же системе в случае ртутного электрода, так как при разряде иона Tl^+ на ртути образующийся атом Tl может уйти из поверхности в объем амальгамы.

Термин «изоэлектрический» был предложен в [45] применительно к измерениям, проведенным с активированным углем, однако ряд измерений, в которых этот метод фактически использовался, был выполнен ранее [3, 4, 46, 47]. Метод этот дает вполне воспроизводимые и достаточно точные результаты в случае электродов с развитой поверхностью при обратимости потенциалоопределяющего процесса. Подробности экспериментальной техники и, в частности, приготовления электродов с развитой поверхностью приведены в [33, 48]. В кулонометрическом методе, разработанном Делакеем и сотр. [49, 50], также определяется изменение потенциала изо-

замену, исходя из раствора, содержащего менее адсорбирующийся анион (в данном случае HSO_4^-), а не в обратном порядке.

⁶ Мы выбрали индекс OH для величины Γ_{OH} (и для A_{OH}), а не индекс O , во-первых, чтобы указать на различие с уравнением (1-21), где индекс O относился к любому окислителю, а не только к кислороду. Кроме того, в интервале потенциалов, в котором на кислородном Pt -электроде практически можно снимать обратимые кривые зарядения и к которому только и применимы описываемые здесь методы, адсорбированный кислород присутствует, вероятно, в виде частиц OH [40, 41].

лированного электрода при сохранении постоянства его суммарного заряда, например в результате изменения величины его поверхности или при сообщении электроду заданного количества электричества. Так как в этих измерениях использовались ртутные электроды с небольшой поверхностью, то измерения потенциала должны были производиться через возможно короткий промежуток времени. Такой прием неприменим к металлам группы платины из-за медленности установления адсорбционных равновесий. В отличие от «быстрого» кулолостатического метода метод изоэлектрических сдвигов потенциала является «медленным» методом.

Из определения величины Γ_{H^+} и условия электронейтральности следует, что

$$\Gamma_{H^+} = \Gamma_{A^-} - \Gamma_{C^+}. \quad (4-23)$$

Из уравнений (4-23) и (4-2) получаем

$$\varepsilon = \Gamma_{A^-} - \Gamma_{C^+} - A_{H^+}. \quad (4-24)$$

Если пренебречь величиной A_{H^+} (избыток нейтральной соли), то уравнение (4-24) сводится к соотношению

$$\varepsilon = \Gamma_{A^-} - \Gamma_{C^+}. \quad (4-25)$$

Из уравнения (4-25) следует, что потенциал нулевого свободного заряда можно определять так же, как потенциал, при котором осуществляется равенство $\Gamma_{A^-} = \Gamma_{C^+}$. Такой метод определения пнз был предложен Балашовой [5, 6] и разработан Балашовой и Казариновым [7—10]. Преимущество его заключается в том, что, используя меченые атомы, можно определять непосредственно состав двойного слоя и избежать нахождения Γ_{H^+} по изменению концентрации раствора.

При определении адсорбированных количеств Γ_{A^-} и Γ_{C^+} использовались два приема. В более ранних работах электрод при заданном потенциале извлекался из раствора в атмосфере азота. После отделения от раствора электрод взвешивался, чтобы установить количество смачивающего раствора, и после высушивания определялась его активность. Зная количество увлеченного электродом раствора и его удельную активность, можно было внести соответствующую поправку. Вносилась также поправка на поглощение излучения в объеме образца. Более удобным и точным оказался предложенный Казариновым прием определения активности, при котором, как это впервые было сделано Жолио-Кюри при исследовании электроосаждения радиоэлементов [51], измерение проводится без отделения электрода от раствора [52]. Использованный Казариновым прибор изображен на рис. 4-4. Электрод в виде диска находится над дном ячейки, сделанным из тонкой пленки терилена. Для измерения активности с помощью счетчика, который расположен под дном ячейки, электрод опускается на дно, так что между электродом и териленовой пленкой остается только тонкая прослойка раствора. После измерения электрод возвращается в прежнее положение. В измеренное значение активности должны быть внесены поправки, учитывающие радиоактивность прослойки раствора между электродом и пленкой и радиоактивность вещества, адсорбированного на териленовой пленке. Наиболее удобный способ определения этих поправок заключается в проведении измерений с раствором той же активности, что и раствор, использованный в адсорбционных опытах, но содержащим боль-

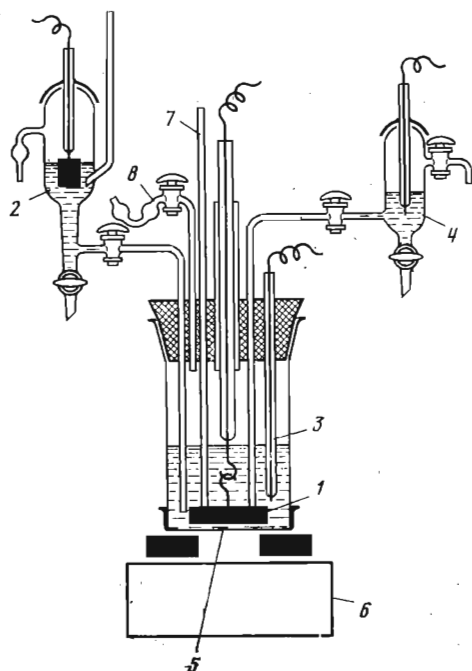


Рис. 4-4. Схема прибора для измерения адсорбции методом радиоактивных индикаторов [52]

1 — рабочий электрод; 2 — электрод сравнения; 3 и 4 — вспомогательные электроды; 5 — мембрана; 6 — счетчик; 7 — ввод для смены раствора и для газа; 8 — вывод газа

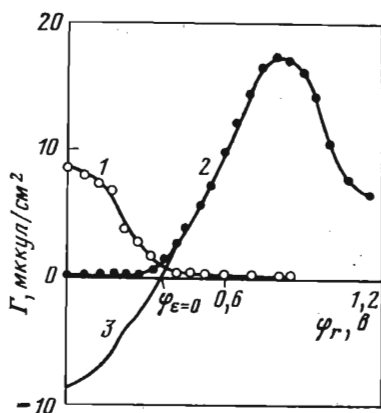


Рис. 4-5. Зависимости адсорбции катионов Na^+ (1), анионов SO_4^{2-} (2) и свободного заряда поверхности (3) от потенциала Pt/Pt-электрода в растворе $10^{-3} N \text{H}_2\text{SO}_4 + 3 \cdot 10^{-3} N \text{Na}_2\text{SO}_4$. По данным [82]

шой избыток адсорбирующихся частиц со стабильным изотопом. Этот прием, предложенный в [53], позволяет подавить активность адсорбата.

Надежное определение пнсз с помощью радиоактивных индикаторов осуществимо при использовании электродов с развитой поверхностью и концентрациях раствора до $10^{-2} N$. В случае гладких электродов до сих пор удавалось определить лишь зависимость адсорбции поверхностно-активных анионов от потенциала, но не пнсз. В литературе описано большое число вариантов методов измерения адсорбции ионов на металлических электродах с помощью радиоактивных индикаторов, на которых мы, однако, не будем останавливаться, так как они не были использованы для определения пнсз [54—64]. Грин, Свинкельс и Бокрис [65] предложили метод измерения адсорбции меченых органических соединений, результаты которого легли в основу косвенного способа определения пнсз, к которому мы вернемся в дальнейшем. В этом методе электрод в виде ленты пропускаться через исследуемый раствор и поступал до измерения активности на вальцы, на которых отжимался избыток растворителя.

На рис. 4-5 приведен пример определения пнсз по методу меченых ато-

мов. Кривая 1 выражает зависимость адсорбции катиона, кривая 2 — зависимость адсорбции аниона от потенциала. Абсцисса точки их пересечения при сделанных предположениях определяет пнсз; кривая 3, выражающая свободный заряд поверхности и рассчитанная согласно уравнению (4-25), проходит при этом через нулевое значение.

Как видно из рис. 4-2, на Pt в щелочных растворах свободный заряд электрода проходит через нулевое значение, только если в растворе присутствуют сильно адсорбирующиеся анионы, как, например, Br^- и I^- ; в растворах щелочей и подщелоченных растворах сульфатов во всем исследуемом интервале потенциалов сохраняется отрицательное значение свободного заряда. Малая зависимость величины Γ_{H^+} (или Γ_{OH^-}) от φ_r в растворах щелочей связана с перекрытием областей, в которых адсорбция катиона определяется ионизацией водорода и образованием поверхностных комплексов типа $-\text{ONa}^-$ соответственно. Последнее предположение подтверждается падением адсорбции катиона в щелочных растворах при положительных φ_r в присутствии анионов Br^- или I^- , которые вытесняют анионные комплексы [66].

Использование термодинамического соотношения (4-16) в сочетании с методом изоэлектрических сдвигов потенциала позволило проверить надежность результатов, полученных при адсорбционных измерениях.

Из уравнений (4-7)–(4-9), (4-14) и (4-15) следует

$$\left(\frac{\partial \Gamma_{\text{H}}}{\partial \mu_{\text{HA}}}\right)_{\varphi_r, \mu_{\text{CA}}} = - \left(\frac{\partial \Gamma_{\text{H}}}{\partial \varphi_r}\right)_{\mu_{\text{HA}}, \mu_{\text{CA}}} \left(\frac{\partial \varphi_r}{\partial \mu_{\text{HA}}}\right)_{\Gamma_{\text{H}}, \mu_{\text{CA}}} = - \left(\frac{\partial \Gamma_{\text{HA}}}{\partial \varphi_r}\right)_{\mu_{\text{HA}}, \mu_{\text{CA}}}, \quad (4-26)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \varphi_r}{\partial \mu_{\text{HA}}}\right)_{\Gamma_{\text{H}}, \mu_{\text{CA}}} &= \\ &= \left(\frac{\partial \Gamma_{\text{HA}}}{\partial \varphi_r}\right)_{\mu_{\text{HA}}, \mu_{\text{CA}}} / \left(\frac{\partial \Gamma_{\text{H}}}{\partial \varphi_r}\right)_{\mu_{\text{HA}}, \mu_{\text{CA}}} = \left(\frac{\partial \Gamma_{\text{H}^+}}{\partial \varphi_r}\right)_{\mu_{\text{HA}}, \mu_{\text{CA}}} / \left(\frac{\partial \Gamma_{\text{H}}}{\partial \varphi_r}\right)_{\mu_{\text{HA}}, \mu_{\text{CA}}}. \end{aligned} \quad (4-27)$$

Уравнение (4-26) отличается от уравнения (4-16) лишь заменой условия $\mu_{\text{H}^+} = \text{const}$ при дифференцировании $\Gamma_{\text{HA}} = \Gamma_{\text{H}^+}$ на условие $\mu_{\text{HA}} = \text{const}$, $\mu_{\text{CA}} = \text{const}$, которое не ограничивает область его применения разбавленными растворами. Из (4-27) и (4-20) следует

$$\left(\frac{\partial \varphi_r}{\partial \mu_{\text{HA}}}\right)_{Q', \mu_{\text{CA}}} = - \left(\frac{\partial \Gamma_{\text{H}^+}}{\partial \varphi_r}\right)_{\mu_{\text{HA}}, \mu_{\text{CA}}} / \left(\frac{\partial Q'}{\partial \varphi_r}\right)_{\mu_{\text{HA}}, \mu_{\text{CA}}}. \quad (4-28)$$

Уравнение (4-28), полученное в [24, 67], делает возможным широкое сопоставление теории с опытом [25, 26, 33, 42, 43, 48, 67–85]. Наибольший интерес представляют два частных случая.

1. Чистые растворы кислот, $[\text{CA}] = 0$. В этом случае из уравнения (4-28) следует

$$\left(\frac{\partial \varphi_r}{\partial \mu_{\text{HA}}^{\pm}}\right)_{Q'} = - 2 \left(\frac{\partial \Gamma_{\text{H}^+}}{\partial \varphi_r}\right)_{\mu_{\text{HA}}^{\pm}} \left(\frac{\partial \varphi_r}{\partial Q'}\right)_{\mu_{\text{HA}}^{\pm}}, \quad (4-29)$$

где $\mu_{\text{HA}}^{\pm} = 1/2 \mu_{\text{HA}}$ — средний химический потенциал ионов H^+ и A^- .

2. Подкисленные растворы солей, в которых $[\text{CA}] \gg [\text{HA}]$, т. е. наиболее удобный объект для определения $\varphi_{\text{H}^+=0}$. В этом случае μ_{A^-} остается

практически постоянным при изменении μ_{HA} и в уравнении (4-28) можно заменить μ_{HA} на μ_{H^+} , которое определяется из изменения потенциала водородного электрода при постоянном $[\text{CA}]$ и изменении pH раствора. Уравнение (4-28) преобразуется в

$$\left(\frac{\partial \varphi_r}{\partial \mu_{\text{H}^+}}\right)_{Q', \mu_{\text{CA}}} = - \left(\frac{\partial \Gamma_{\text{H}^+}}{\partial \varphi_r}\right)_{\mu_{\text{H}^+}, \mu_{\text{CA}}} \left(\frac{\partial \varphi_r}{\partial Q'}\right)_{\mu_{\text{H}^+}, \mu_{\text{CA}}} \quad (4-30)$$

Левая часть уравнений (4-29) и (4-30) выражает величину смещения потенциала при возможно малом изменении состава раствора в изоэлектрических условиях. Методика этих измерений была отработана Петрием и сотр. [33, 48] для интервала потенциалов, в котором достаточно быстро устанавливается адсорбционное равновесие. Результаты измерений, при которых величина μ_{H^+} варьировалась в широких пределах (потенциометрическое титрование при постоянном заряде), будут рассмотрены ниже. Второй множитель правой части уравнений (4-29) и (4-30) представляет собой наклон кривой заряжения соответственно в растворах HA и $\text{CA} + \text{HA}$. Таким образом, из уравнений (4-29) и (4-30) может быть найдена величина $\partial \Gamma_{\text{H}^+} / \partial \varphi_r$ для раствора данного состава и определена зависимость Γ_{H^+} от φ_r по одному значению Γ_{H^+} , найденному на опыте.

В некоторых случаях потенциал удобнее относить к постоянному электроду сравнения и вводить в полученные соотношения величину φ , а не φ_r . В подкисленных (или подщелоченных) растворах солей

$$d\varphi = d\varphi_r + d\mu_{\text{H}^+}. \quad (4-31)$$

В растворах кислот при концентрациях, к которым уже неприменимы законы разбавленных растворов, отнесение измеренного потенциала к постоянному электроду сравнения вызывает некоторые трудности. В [86] было показано, что величину φ в этом случае целесообразно определить соотношением

$$d\varphi = d\varphi_r + d\mu_{\text{HA}}^{\pm}. \quad (4-32)$$

Из уравнений (4-29) — (4-32) получаем

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \mu_{\text{HA}}^{\pm}}\right)_{Q'} = 1 - 2 \left(\frac{\partial \Gamma_{\text{H}^+}}{\partial \varphi}\right)_{\mu_{\text{HA}}^{\pm}} \left/\left(\frac{\partial Q'}{\partial \varphi}\right)_{\mu_{\text{HA}}^{\pm}}\right., \quad (4-33)$$

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \mu_{\text{H}^+}}\right)_{Q'} = 1 - \left(\frac{\partial \Gamma_{\text{H}^+}}{\partial \varphi}\right)_{\mu_{\text{H}^+}, \mu_{\text{CA}}} \left/\left(\frac{\partial Q'}{\partial \varphi}\right)_{\mu_{\text{H}^+}, \mu_{\text{CA}}}\right. \quad (4-34)$$

Подобно тому как были выведены уравнения (4-29) и (4-30), можно получить соотношения для растворов щелочей COH и при условии $[\text{COH}] \ll [\text{CA}]$ для подщелоченных растворов солей $\text{CA} + \text{COH}$:

$$\left(\frac{\partial \varphi_r}{\partial \mu_{\text{COH}}^{\pm}}\right)_{Q'} = -2 \left(\frac{\partial \Gamma_{\text{OH}^-}}{\partial \varphi_r}\right)_{\mu_{\text{COH}}^{\pm}} \left(\frac{\partial \varphi_r}{\partial Q'}\right)_{\mu_{\text{COH}}^{\pm}}, \quad (4-35)$$

$$\left(\frac{\partial \varphi_r}{\partial \mu_{\text{OH}^-}}\right)_{Q', \mu_{\text{CA}}} = - \left(\frac{\partial \Gamma_{\text{OH}^-}}{\partial \varphi_r}\right)_{\mu_{\text{OH}^-}, \mu_{\text{CA}}} \left(\frac{\partial \varphi_r}{\partial Q'}\right)_{\mu_{\text{OH}^-}, \mu_{\text{CA}}} \quad (4-36)$$

Уравнение (4-36) можно получить непосредственно из уравнения (4-30), принимая во внимание соотношение (4-5) и учитывая, что

$$d\mu_{\text{OH}^-} = -d\mu_{\text{H}^+}. \quad (4-37)$$

Предполагая процесс ионизации адсорбированного радикала OH обратимым, что оправдывается, однако, лишь в относительно узком интервале потенциалов и не для всех растворов, по аналогии с уравнением (4-7) можно написать для кислородной части кривой заряжения:

$$d\sigma = -\Gamma_{\text{OH}}d\mu_{\text{OH}} - \Gamma_{\text{HA}}d\mu_{\text{HA}} - \Gamma_{\text{CA}}d\mu_{\text{CA}} - \Gamma_{\text{H}_2\text{O}}d\mu_{\text{H}_2\text{O}}. \quad (4-38)$$

Из условия равновесия следует

$$d\mu_{\text{OH}} = -d\mu_{\text{H}}, \quad (4-39)$$

а из условия $\Gamma_{\text{H}_2\text{O}} = 0$

$$\Gamma_{\text{OH}} + \Gamma_{\text{H}} = 0. \quad (4-40)$$

Так как одновременная адсорбция H и OH эквивалентна хемосорбции воды, то адсорбцию OH можно рассматривать как отрицательную адсорбцию H, подобно тому как адсорбция OH⁻ эквивалентна отрицательной адсорбции H⁺. Подстановка значений $d\mu_{\text{OH}}$ и Γ_{OH} из уравнений (4-39) и (4-40) приводит уравнение (4-38) к совпадению с уравнением (4-7). Таким образом, ранее выведенные соотношения при условии сохранения обратимости электродного процесса сохраняют силу и в кислородной части кривой заряжения.

Рассчитанные, как это разъяснено выше, зависимости Γ_{H^+} от φ_r были сопоставлены с найденными на опыте для Pt-электрода в растворах H₂SO₄, HCl, HBr, LiOH, NaOH, KOH, CsOH, KJ + KOH и в подкисленных и подщелоченных растворах Na₂SO₄, KCl и KBr. Проверка была далее распространена на родированные, иридированные, рутенированные и палладированные электроды.

Для примера на рис. 4-6 приведены определенные по уравнениям (4-33) и (4-34) зависимости $(\partial\varphi/\partial\mu_{\text{H}^+})_{Q'}$ и $(\partial\varphi/\partial\mu_{\text{HA}}^{\pm})_{Q'}$ от φ_r для растворов HCl и KCl + HCl [42, 68]. Близкая к единице величина этих производных, которая наблюдается при $\varphi_r \sim 0$, в наших обозначениях соответствует поведению обратимого водородного электрода при постоянном давлении водорода (постоянном μ_{H}). Было бы неправильно, однако, сделать вывод, что эта закономерность является непосредственным следствием большого заполнения поверхности адсорбированным водородом. В действительности наблюдаемое поведение платиноводородного электрода определяется аномальной зависимостью величины Γ_{H^+} от потенциала при малых φ_r , о которой речь шла выше, так как согласно уравнениям (4-33) и (4-34) при $\partial\Gamma_{\text{H}^+}/\partial\varphi = 0$ величина $(\partial\varphi/\partial\mu_{\text{H}^+})_{Q'}$ равна единице. Вблизи $\varphi_r = 0$ производная $(\partial\varphi/\partial\mu_{\text{H}^+})_{Q'}$ даже несколько превышает единицу, что указывает на наличие слабо выраженного максимума на Γ_{H^+} , φ_r -кривой при малых φ_r . На родированных и рутенированных электродах в сульфатных и хлоридных растворах при более положительных φ_r наблюдались отрицательные значения $\partial\Gamma_{\text{H}^+}/\partial\varphi_r$, вызванные, как уже было упомянуто выше, появлением адсорбированного кислорода на поверхности электрода. В этих условиях значения $(\partial\varphi/\partial\mu_{\text{H}^+})_{Q'}$ существенно превышают единицу [42]. Иначе говоря,

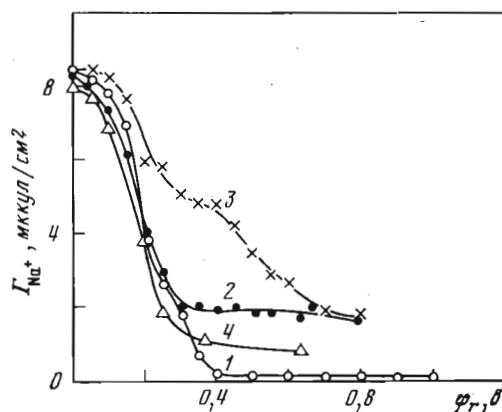
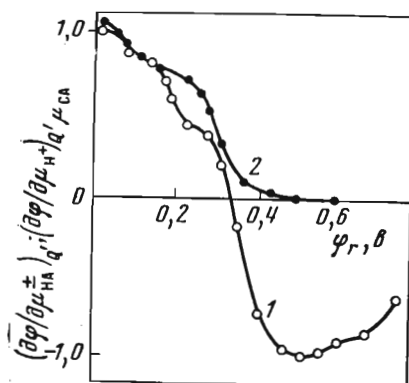


Рис. 4-6. Изоелектрические сдвиги потенциала Pt/Pt-электрода при изменении pH раствора в 0,01 N HCl (1) и 0,01 N HCl + 1 N KCl (2). По данным [68]

Рис. 4-7. Зависимости адсорбции катионов Na^+ от потенциала Pt/Pt-электрода в растворах

1 — 10^{-3} N H_2SO_4 + $3 \cdot 10^{-3}$ N Na_2SO_4 ; 2 — 10^{-3} N HCl + $3 \cdot 10^{-3}$ N NaCl; 3 — 10^{-3} N HBr + $3 \cdot 10^{-3}$ N NaBr; 4 — 10^{-3} N H_2SO_4 + $3 \cdot 10^{-3}$ N NaJ. По данным [82]

электрод в изоелектрических условиях может оказаться более чувствительным к изменению концентрации ионов H^+ , чем обычный обратимый водородный электрод.

На платине в растворах HCl при $\varphi_r \sim 0,5$ в $(\partial\varphi/\partial\mu_{\text{H}^+}^\pm)_{Q'} = -1$, т. е. зависимость φ от активности HCl такая же, как для обратимого хлорного электрода (см. рис. 4-6). Так как эти значения φ_r в хлоридных растворах лежат в двойнослойной области, то условие $Q' = \text{const}$ можно заменить на $\varepsilon = \text{const}$. Величина $\partial\varphi/\partial\mu_{\text{H}^+}^\pm$ в этом случае выражает коэффициент Есина—Маркова, а из уравнения (4-33) следует

$$\left(\frac{\partial\varphi}{\partial\mu_{\text{H}^+}^\pm}\right)_\varepsilon = 1 - 2 \left(\frac{\partial\Gamma_{\text{H}^+}}{\partial\varepsilon}\right)_{\mu_{\text{H}^+}^\pm} = -1 - 2 \left(\frac{\partial A_{\text{H}^+}}{\partial\varepsilon}\right)_{\mu_{\text{H}^+}^\pm}. \quad (4-41)$$

Термодинамические соотношения, эквивалентные уравнению (4-41), были ранее уже выведены для ртутного электрода (однако с другими обозначениями) [86, 87].

Согласно уравнению (4-41) равенство коэффициента Есина—Маркова -1 указывает на то, что сверхэквивалентная адсорбция иона H^+ пренебрежимо мала ($\varepsilon \approx \Gamma_A^-$) и к тому же практически не зависит от ε . Так как превышение отрицательной величины коэффициента Есина—Маркова над единицей при адсорбции аниона связано с дискретным строением двойного электрического слоя (см., например, [88—90]), то из полученного результата следует, что в отличие от ртути при адсорбции иона Cl^- на положительно заряженной поверхности платины эффект дискретности (так называемый эффект Есина—Маркова) не проявляется. Исчезновение эффекта дискретности указывает на ковалентный характер связи между металлом и специфически адсорбированными анионами, приводящий к переходу

большей части заряда адсорбированного аниона на поверхность металла [24] ⁷.

Предположение о переходе адсорбирующихся на индифферентных электродах ионов в адатомное состояние при достижении определенного «недонапряжения» («underpolarisation») по отношению к реакции $Me^{z+} + ze^- \rightleftharpoons Me$ было сформулировано при проведении опытов с мечеными атомами еще в [62, 63, 92], причем указывалось, что этот переход становится возможным благодаря выигрышу в энергии при образовании связи Pt—Me. Однако достаточных экспериментальных доказательств в пользу переноса заряда ионов на поверхность металла при адсорбции долгое время приведено не было.

Убедительный вывод о переносе заряда и о существенно ковалентном характере связи в случае адсорбции поверхностно-активных анионов и катионов на металлах группы платины мог быть сделан на основе сопоставления величины их адсорбции и вклада в возникновение разности потенциалов между металлом и раствором [24, 93]. Так, большая адсорбция ионов Tl^+ , которая имеет место при введении ионов Tl^+ в раствор H_2SO_4 в изоэлектрических условиях, вызывает переход к более положительным значениям φ , хотя адсорбция ионов Tl^+ сопровождается лишь относительно небольшой адсорбцией ионов SO_4^{2-} [93—95]. Однако именно это небольшое количество адсорбированных анионов и соответствующие им положительные заряды лежащих ближе к поверхности металла специфически адсорбированных катионов Tl^+ обеспечивают возникновение положительной разности потенциалов между металлом и раствором. Отсюда следует малая величина эффективного заряда адсорбированных в большом количестве ионов Tl^+ . Адсорбция этих ионов при $Q' = \text{const}$ из-за вытеснения $H_{\text{адс}}$ должна была бы привести к сдвигу потенциала электрода к более отрицательным значениям, если бы одновременно не возрастала адсорбция SO_4^{2-} . Подобным же образом можно сопоставить эффективные заряды иона K^+ и специфически адсорбирующегося аниона Br^- [75].

Наглядную картину зависимости степени полярности связи от природы аниона дают измерения сверхэквивалентной адсорбции катиона на положительной заряженной поверхности платины, проведенные в растворах $0,003 N NaA + 0,001 N H_A$, где A^- : SO_4^{2-} , Cl^- , Br^- , I^- [82] (рис. 4-7). Адсорбция катиона определялась методом меченых атомов. В сульфатных растворах указанной концентрации сверхэквивалентная адсорбция катиона практически не наблюдается из-за малой поверхностной активности иона SO_4^{2-} . В хлоридных растворах имеется хотя и небольшая, но вполне измеримая сверхэквивалентная адсорбция Na^+ , которая почти не зависит от потенциала, что и приводит к значению коэффициента Есина—Маркова, равному -1 . В бромидных растворах сверхэквивалентная адсорбция Na^+ достигает заметной величины, но падает с ростом потенциала в результате упрочнения связи аниона с поверхностью при увеличении ее положительного заряда. В иодидных растворах, несмотря на большую адсорбируемость иона I^- , сверхэквивалентная адсорбция очень мала, что указывает на переход иона I^- в атомарное состояние при адсорбции на платине.

⁷ Исчезновение эффекта Есина—Маркова при приближении внутренней плоскости Гельмгольца к поверхности металла можно вывести теоретически [91].

Эти выводы подтверждаются сопоставлением зависимостей адсорбции анионов от их концентрации c , которая выражается логарифмической изотермой

$$\theta = \text{const} + \frac{1}{f} \ln c, \quad (4-42)$$

где θ — заполнение, а коэффициент f — эмпирическая постоянная, приближенно суммирующая влияние неоднородности поверхности и действие сил отталкивания. Согласно [96], величина f для гладкой платины в случае нейтральных молекул равна 14—15, в случае иона $\text{HSO}_4^- \sim 77$, ионов Cl^- , Br^- , J^- — соответственно ~ 18 , 15, 14. Иначе говоря, по мере увеличения поверхностной активности поведение анионов приближается к поведению незаряженных частиц. С ковалентным характером связи специфически адсорбированных ионов на металлах группы платины согласуется также медленность установления равновесия и обмена с теми же ионами в объеме раствора, скорость которого можно проследить с помощью меченых атомов [5—8, 97]. Скорость обмена иона Br^- на платине и палладии заметно падает при росте φ , [98—100], что указывает на увеличение степени ковалентности связи при переходе к более положительным потенциалам и не согласуется с выводами Лоренца о постоянстве коэффициента переноса заряда [101]. Дальнейший прогресс в исследовании явлений переноса заряда при адсорбции ионов будет, по-видимому, связан с использованием современных оптических методов.

При возрастании прочности связи между специфически адсорбированными ионами и поверхностью платины само представление о потенциале нулевого свободного заряда делается неоднозначным. Это хорошо иллюстрируется данными, которые были получены методом меченых атомов на электродах, предварительно покрытых прочно адсорбированными ионами иода или таллия [44]. Электрод первоначально находился в растворе KJ или Ti_2SO_4 . После извлечения из этих растворов, неоднократной промывки водой для удаления слабо связанных и определения количества прочно связанных ионов электрод помещался в подкисленный раствор Na_2SO_4 для измерения адсорбции ионов Na^+ и SO_4^{2-} . Результаты этих измерений приведены на рис. 4-8 и 4-9. Выводы относительно значения пнсз зависят от того, к какой части двойного слоя отнести заряд прочно адсорбированных ионов. Если причислить его к заряду металла, то положение пнсз определится условием $\Gamma_{\text{Na}^+} = \Gamma_{\text{SO}_4^{2-}}$, что соответствует точке пересечения кривых 1—4, с одной стороны, и кривых 1' — 4' — с другой. При таком предположении получается, что адсорбция J^- смещает пнсз в сторону более положительных (см. рис. 4-8), а адсорбция Ti^+ в сторону более отрицательных (см. рис. 4-9) значений потенциала, т. е. знаки смещения пнсз оказываются обратными тем, которые обычно приписываются этим ионам. Если же отнести заряд хемосорбированных ионов к ионной обкладке, то пнсз следует определить из условий $\Gamma_{\text{Na}^+} = \Gamma_{\text{SO}_4^{2-}} + \Gamma_{\text{J}^-}$ или $\Gamma_{\text{Na}^+} + \Gamma_{\text{Ti}^+} = \Gamma_{\text{SO}_4^{2-}}$ соответственно. Как видно из расположения кривых 5 на рис. 4-8 и 4-9, при такой трактовке адсорбция Ti^+ приводит к смещению пнсз к положительным значениям, а адсорбция J^- должна была бы привести к смещению пнсз к очень отрицательным, которые, однако, не могли быть реализованы экспериментально. Это обстоятельство заставляет думать, что первое предположение ближе реаль-

Рис. 4-8. Зависимости адсорбции катионов Na^+ (1—4) и анионов SO_4^{2-} (1'—4') от потенциала Pt/Pt-электрода, предварительно адсорбировавшего следующие количества ионов иода:

1, 1' — 0; 2, 2' — 12; 3, 3' — 26; 4, 4' — 38 мккул/см². Кривая 5 — зависимость $\Gamma_{\text{I}^-} + \Gamma_{\text{SO}_4^{2-}}$ от φ_r при $\Gamma_{\text{I}^-} = 12$ мккул/см². По данным [44]

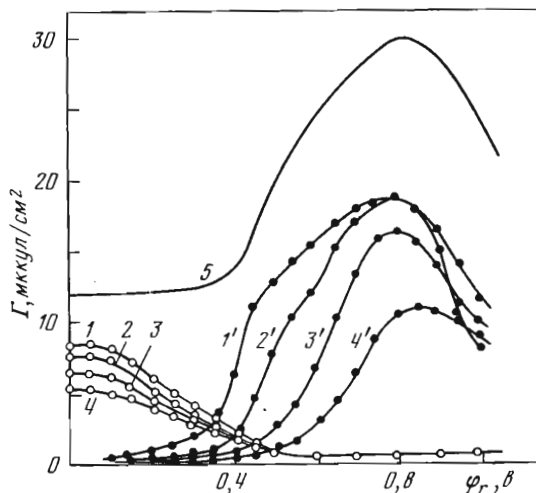
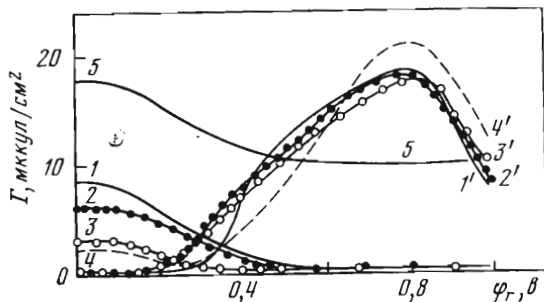


Рис. 4-9. Зависимости адсорбции катионов Na^+ (1—4) и анионов SO_4^{2-} (1'—4') от потенциала Pt/Pt-электрода, предварительно адсорбировавшего следующие количества ионов таллия:

1, 1' — 0; 2, 2' — 10; 3, 3' — 26; 4, 4' — 53 мккул/см². Кривая 5 — зависимость $\Gamma_{\text{Tl}^+} + \Gamma_{\text{Na}^+}$ от φ_r при $\Gamma_{\text{Tl}^+} = 10$ мккул/см². По данным [44]



ной картине явления, т. е. в условиях опыта адсорбция и иода и таллия происходит в значительной мере в атомарной форме с образованием дипольной связи между металлом и адсорбированными атомами. При этом к раствору обращен в случае иода отрицательный, а в случае таллия — положительный конец диполя.

Особенности поведения ионов, не вполне обратимо адсорбированных на Pt, проявляются и при исследовании кинетики реакции вытеснения [102]. Так, например, адсорбированные при $\varphi_r = 0$ из раствора $10^{-2} N \text{H}_2\text{SO}_4 + 10^{-2} N \text{ZnSO}_4$ меченные ионы Zn^{2+} с заметной скоростью обмениваются примерно на 75 % с немечеными ионами Zn^{2+} в объеме раствора. Однако вытеснение адсорбированных ионов Zn^{2+} ионами Na^+ при проведении опыта в потенциостатических условиях практически не происходит. Иначе говоря, скорость десорбции ионов Zn^{2+} с поверхности при заданном потенциале не является постоянной величиной, а зависит от того, какой ион становится на место иона Zn^{2+} . Специфически адсорбированные ионы Zn^{2+} ведут себя на платине как ионы, адсорбированные на ионообменнике.

Вопрос об отнесении заряда хемосорбированной частицы к раствору или к металлической обкладке возник впервые в связи с обнаружением влияния окисления Pt-электрода на его адсорбционные свойства [2]. Па-

дение адсорбции аниона SO_4^{2-} из подкисленных растворов сульфатов при положительных потенциалах (см. рис. 4-1) так же, как электрокинетическое поведение окисленной платины [103], которое будет обсуждено в дальнейшем, представлялось естественным объяснить образование дипольного слоя адсорбированного кислорода с отрицательными концами диполей, направленными в сторону раствора. Такой дипольный слой должен был смещать пнсз в сторону более положительных потенциалов. Существование такого дипольного скачка потенциала подтверждается хорошо известным повышением работы выхода электрона при хемосорбции кислорода на границе металл/газ. Гидратированные адсорбированные атомы кислорода или несущие некоторый отрицательный заряд радикалы OH можно было бы рассматривать и как прочно специфически адсорбированные ионы OH^- . Однако отнесение их заряда к ионной обкладке двойного электрического слоя, что эквивалентно предположению о сдвиге пнсз в сторону отрицательных значений потенциала, не приводит к какой-либо приемлемой картине строения границы раздела металл/раствор.

Предположение, согласно которому прочно хемосорбированные анионы сдвигают пнсз металла в сторону более положительных значений, было также применено при истолковании действия ингибиторов коррозии железа [104—107].

Приведенные соображения наглядно показывают, насколько обычно используемая величина — пнсз — зависит от выбранной модели строения границы раздела. В этом отличие пнсз от пппз. Однако найденные из опыта на основании выполнения условия $\Gamma_{\text{H}^+} = 0$ (или в щелочных растворах из выполнения эквивалентного условия $\Gamma_{\text{OH}^-} = 0$) значения потенциала, независимо от строения двойного электрического слоя, являются потенциалами нулевого полного заряда 2-го рода, соответствующими различным значениям μ_{H} (последнее, в частности, сильно изменяется при переходе от кислых к щелочным растворам).

В табл. 4-1 дана сводка значений пнсз для различных подкисленных и подщелоченных растворов, полученных прямыми адсорбционными измерениями с использованием меченых атомов или (чаще) методом изоэлектрических сдвигов на основании уравнений (4-30) и (4-36). Переход от определенных таким путем значений $(\partial\Gamma_{\text{H}^+}/\partial\varphi_r)_{\mu_{\text{H}^+}, \mu_{\text{CA}}}$ и $(\partial\Gamma_{\text{OH}^-}/\partial\varphi_r)_{\mu_{\text{OH}^-}, \mu_{\text{CA}}}$ к значениям $\varphi_{\Gamma_{\text{H}^+}=0}$ совершался исходя из значений Γ_{H^+} , полученных при $\varphi_r = 0$ в растворе того же состава, как это разъяснено в тексте.

В табл. 4-2 приведены значения пппз 1-го рода, полученные методом изоэлектрических сдвигов из значений $\varphi_{\Gamma_{\text{H}^+}=0}$, найденных для подкисленных растворов KCl и KBr и для сравнения значения пнсз из работ Эйринга и его сотрудников (см. [112]). В табл. 4-1 и 4-2 включены только значения $\varphi_{\Gamma_{\text{H}^+}=0}$ и $\varphi_{\Gamma_{\text{H}^+}=0}$, при определении которых удавалось достигнуть равновесия. Поэтому значения для растворов, содержащих ион J^- , даны только для подщелоченных растворов, а для растворов, содержащих ион Zn^{2+} , — только для подкисленных, т. е. в обоих случаях при значениях φ_r , при которых специфическая адсорбируемость указанных ионов возможно мало проявляется.

Из табл. 4-1 и 4-2 видно, что пнсз и пппз смещаются в сторону менее положительных или более отрицательных значений в последовательности $\text{Pt} > \text{Pd} > \text{Rh} > \text{Ir} > \text{Ru}$. Из-за перекрытия водородной и кислородной

Таблица 4-1

Потенциалы нулевого полного заряда 2-го рода (нулевого свободного заряда) платиновых металлов

Раствор	$\Phi_{H^+=0, e}$ (н.в.э.)	Литература
Платина		
0,3 M HF + 0,12 M KF (pH 2,4)	0,185	[83]
0,15 M Li ₂ SO ₄ + 0,005 M H ₂ SO ₄	0,16	[79]
0,1 M Cs ₂ SO ₄ + 0,005 M H ₂ SO ₄	0,18	[79]
0,5 M Na ₂ SO ₄ + 0,005 M H ₂ SO ₄	0,16	[73]
0,005 M ZnSO ₄ + 0,05 M Na ₂ SO ₄ + 0,005 M H ₂ SO ₄	0,27	[108]
1 M KCl + 0,01 M HCl	0,05	[33]
1 M KBr + 0,01 M HBr	-0,03	[73]
1 M KBr + 0,01 M KOH	-0,39	[26]
1 M KJ + 0,01 M KOH	-0,52	[26]
2·10 ⁻³ M Na ₂ SO ₄ pH 3—6	0,13 ± 0,02	[109]
Палладий		
0,05 M Na ₂ SO ₄ + 0,001 M H ₂ SO ₄ (pH 3)	0,10	[43]
Родий		
0,3 M HF + 0,12 M KF (pH 2,4)	-0,005	[83]
0,5 M Na ₂ SO ₄ + 0,005 M H ₂ SO ₄	-0,04	[42]
1 M KCl + 0,01 M HCl	-0,12	[42]
1 M NaCl + 0,01 M HCl	-0,12	[110]
Иридий		
0,3 M HF + 0,12 M KF (pH 2,4)	-0,01	[83]
0,5 M Na ₂ SO ₄ + 0,005 M H ₂ SO ₄	-0,06	[77]
1 M KCl + 0,01 M HCl	-0,13	[77]
4 M KJ + 0,01 M KOH	-0,59 *	} [77]
	0,06 **	
Рутений		
1 M KCl + 0,01 M HCl	0,50	[72]
Электроосажденный осадок Pt + Ru с 10 вес.% Ru		
1 M KCl + 0,01 M HCl	-0,01	[72]

* Восстановленный электрод. ** Окисленный электрод.

* Восстановленный электрод.

** Окисленный электрод.

областей кривой заряжения пнпз 1-го рода в случае Ir может быть определен лишь приближенно [77], а в случае Ru его совсем не удастся определить. Значения пнсз лежат всегда несколько отрицательнее значений пнпз 1-го рода. Для иридия в подщелочном растворе KJ приведены два значения пнсз, из коих одно соответствует наводороженной, а другое — окисленной поверхности металла. Для Ru в подкисленном KCl удастся измерить лишь значение пнсз окисленного металла, так как пнсз неокисленного Ru лежит в области водородного перенапряжения. В табл. 4-2 для сравнения с найденными значениями пнпз 1-го рода приведены пнсз,

Таблица 4-2
Потенциалы нулевого полного заряда 1-го рода платиновых металлов

Раствор	$\Phi Q'=0, \text{ в}$ (Н.В.Э.)	Литера- тура	Пиз по методу скобления [112]
Платина			
0,3 M HF + 0,12 M KF (pH 2,4)	0,235	[83]	
0,5 M Na ₂ SO ₄ + 0,005 M H ₂ SO ₄ (pH 2,4)	0,20	[111]	
0,05 M K ₂ SO ₄ + H ₂ SO ₄ (pH 2,4)			0,14
1 M KCl + 0,01 M HCl	0,14	[33]	
0,1 M KCl + HCl (pH 2)			0,08
1 M KBr + 0,01 M HBr	0,06	[111]	
0,1 M KBr + H ₂ SO ₄ (pH 2)			0
0,5 M Na ₂ SO ₄ + 0,01 M NaOH	-0,25	[111]	
0,05 M K ₂ SO ₄ + NaOH (pH 12)			-0,33
1 M KCl + 0,01 M KOH	-0,30	[111]	
0,1 M KCl + NaOH (pH 12)			-0,33
1 M KBr + 0,01 M KOH	-0,33	[111]	
0,1 M KBr + NaOH (pH 12)			-0,33
1 M KJ + 0,01 M KOH	-0,48	[111]	
0,1 M KJ + NaOH (pH 12)			-0,51
0,005 M H ₂ SO ₄ + 0,05 M Na ₂ SO ₄ + 0,005 M ZnSO ₄	0,29	[108]	
Палладий			
0,05 M Na ₂ SO ₄ + 0,001 M H ₂ SO ₄	0,26	[43]	
Родий			
0,3 M HF + 0,12 M KF (pH 2,4)	0,085	[83]	
0,5 M Na ₂ SO ₄ + 0,005 M H ₂ SO ₄	0,03	[111]	
0,5 M K ₂ SO ₄ + H ₂ SO ₄ (pH 2,4)			0,07
1 M KCl + 0,01 M HCl	0,02	[111]	
0,5 M Na ₂ SO ₄ + 0,01 M NaOH	-0,40	[111]	
0,5 M K ₂ SO ₄ + NaOH (pH 12)			-0,47
Иридий			
0,5 M Na ₂ SO ₄ + 0,005 M H ₂ SO ₄	0,10	[77]	
0,5 M K ₂ SO ₄ + H ₂ SO ₄ (pH 2,4)			0,1
1 M KCl + 0,01 M HCl	0,06	[77]	
1 M KBr + 0,01 M HBr	-0,03	[77]	
1 M KBr + H ₂ SO ₄ (pH 2)			-0,08

найденные Эйрингом и сотрудниками в подкисленных и подщелоченных растворах близкого состава методом соскабливания⁸. Как видно из таблицы, различия между обоими рядами значений не превышают нескольких сотых вольт.

Из табл. 4-1 и 4-2 следует, что из всех анионов на Pt и Rh наименьшую адсорбируемость проявляет анион F⁻. По сравнению с анионом F⁻ анион

⁸ Как уже отмечалось в гл. 3, эти данные представляются нам более надежными, чем данные тех же авторов для нейтральных растворов, в которых непрерывное увеличение поверхности может изменить pH.

SO_4^{2-} заметно смещает пнз в сторону менее положительных значений. Это различие практически неуловимо при адсорбции на ртути. Подобным же образом, судя по данным табл. 4-1, различия в адсорбируемости Cs^+ , с одной стороны, Li^+ и Na^+ — с другой, в случае адсорбции на Pt выражены несравненно сильнее, чем при адсорбции на Hg.

Значения пнпз и пнсз металлов группы платины сильно зависят от рН раствора (см. табл. 4-1 и 4-2). Такая зависимость является естественным следствием полярности связей $\text{Me}-\text{H}$ и $\text{Me}-\text{OH}$. Уже первые адсорбционные измерения (см. рис. 4-1 и 4-2) указали на изменение строения двойного электрического слоя при переходе от кислых к щелочным растворам. Вопрос о зависимости пнз от рН раствора вновь привлек к себе внимание [24] в связи с результатами определений пнз по минимуму дифференциальной емкости в работах Хейфеца и Красикова [113] и Бокриса и сотр. [114, 115], которых мы коснемся в дальнейшем подробнее⁹.

Для получения полной картины зависимости пнз от рН следовало отработать методику, которая позволяла бы проводить измерения при непрерывном изменении рН в возможно более широком интервале значений рН. Это проще всего достижимо при $\varphi_r = 0$, т. е. в случае, когда электрод находится в равновесии с газообразным водородом при атмосферном давлении. Как было показано уже в [3, 4, 116], при использовании Pt/Pt-электрода с большой истинной поверхностью ($\sim 20 \text{ м}^2$), в интервале рН 4,5—9,5 при потенциометрическом титровании незабуференного и подкисленного до рН 3 раствора, добавляемая щелочь потребляется практически целиком на изменение величины Γ_{H^+} . Этот интервал рН можно расширить до 3—11, внося поправку на количество щелочи, которая тратится при том же потенциале на изменение объемной концентрации ионов H^+ или OH^- , пока эта поправка достаточно мала. Поправка находится из кривой потенциометрического титрования, которое проводится параллельно с маленьким электродом (рис. 4-10).

Результаты титрования вместе с прямым определением Γ_{H^+} при рН 3 позволяют построить Γ_{H^+} , φ - или Γ_{H^+} , рН-кривые, т. е. кривые заряжения 2-го рода при $\varphi_r = 0$, иными словами, при $\mu_{\text{H}} = \text{const}$, соответствующему атмосферному давлению водорода. Такие кривые даны для платинового электрода по [117] на рис. 4-11 и для родиевого электрода по [118] на рис. 4-12 и 4-13. Истинная поверхность больших электродов определялась из кривых заряжения 1-го рода. При этом принималось для платины $A_{\text{H}} = 210 \text{ мккул/см}^2$ [13] и для родия $A_{\text{H}} = 202 \text{ мккул/см}^2$ при $\varphi_r = 0$. Γ_{H^+} , φ -кривые платины, полученные в растворах Na_2SO_4 , NaCl и NaBr , практически совпадают, что и следовало ожидать, так как соответствующие анионы не адсорбируются на Pt при $\varphi_r = 0$. Адсорбция аниона проявляется только в случае NaI и приводит к резкому загибу Γ_{H^+} , φ -кривой в сторону положительных Γ_{H^+} . Если Γ_{H^+} условно приравнять свободному заряду e , то точка пересечения Γ_{H^+} , φ -кривой с осью абсцисс определит пнсз раствора 0,1 N NaI при $\varphi_r = 0$, равный $-0,31 e$. Экстраполяция Γ_{H^+} , φ -кривых в сульфатных и хлоридных растворах до пересечения с

⁹ Согласно Бокрису, полученные им результаты относятся к Pt-электроду, «свободному от водорода» [115]. Оставляя в стороне вопрос, насколько такое состояние электрода действительно осуществимо при проведении измерений в водных растворах, еще раз подчеркнем, что в наших измерениях мы всегда стремились достигнуть равновесия между раствором и электродом по водороду и кислороду.

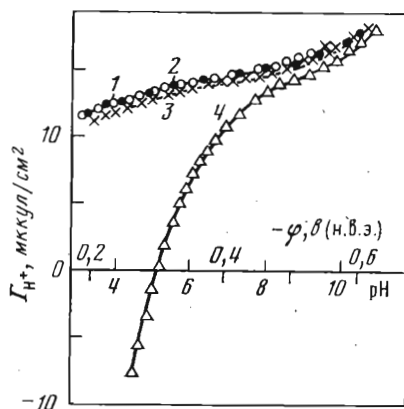
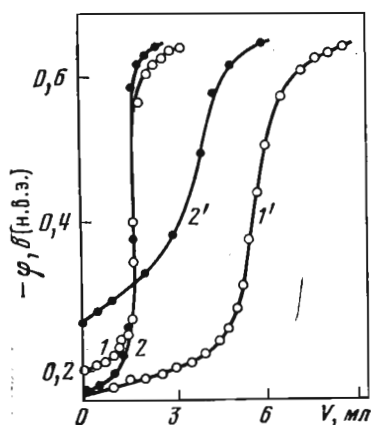


Рис. 4-10. Кривые потенциметрического титрования растворов $0,1\text{ N Na}_2\text{SO}_4 + 0,001\text{ N H}_2\text{SO}_4$ (1, 1') и $0,1\text{ N NaJ} + 0,002\text{ N HCl}$ (2, 2') растворами $0,1\text{ N Na}_2\text{SO}_4 + 0,01\text{ N NaOH}$ и $0,1\text{ N NJ} + 0,02\text{ N NaOH}$ соответственно с маленьким (1, 2) и большим (1', 2') Pt/Pt-электродами при 20°C

Истинная поверхность большого электрода составляла 39 м^2 (1') и 26 м^2 (2'). По данным [117]

Рис. 4-11. Зависимости адсорбции ионов водорода на Pt/Pt-электроде при обратимом водородном потенциале от pH раствора в $0,1\text{ N Na}_2\text{SO}_4$ (1), NaCl (2), NaBr (3) и NaJ (4). По данным [117]

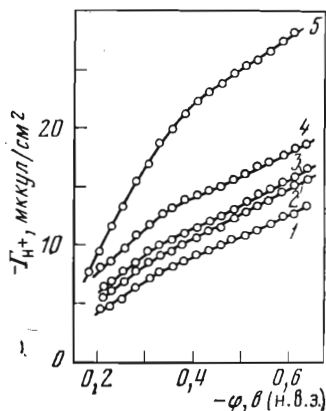
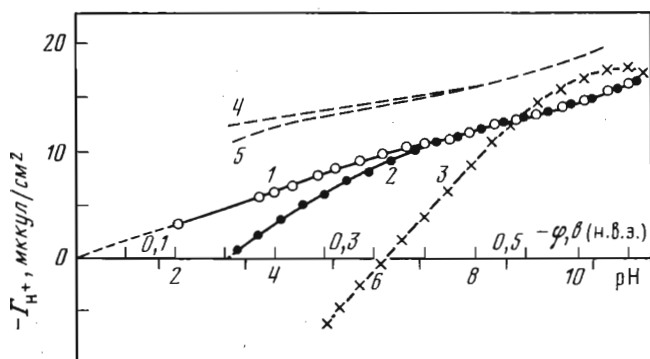


Рис. 4-12. Зависимости адсорбции ионов водорода при обратимом водородном потенциале от pH раствора в $0,1\text{ N Na}_2\text{SO}_4$ (1, 4), NaCl (2) и NaBr (3, 5) на родиевом (1—3) и платиновом (4, 5) электродах. По данным [118]

Рис. 4-13. Зависимости адсорбции ионов водорода на родиевом электроде при обратимом водородном потенциале от pH раствора в $0,1\text{ N Li}_2\text{SO}_4$ (1), Na_2SO_4 (2), K_2SO_4 (3), Cs_2SO_4 (4) и BaCl_2 (5). По данным [118]

осью абсцисс должна была бы дать представляющее интерес неискаженное адсорбцией аниона значение пнсз насыщенной водородом поверхности платины. Такая экстраполяция относительно лучше всего выполняема для $0,1\text{ N Li}_2\text{SO}_4$ [117] и приводит к приближенному значению $\varphi_{\text{е}=\text{о}} \approx 0,3\text{ в}$, что близко к величине, приведенной в [3, 4].

Как видно из рис. 4-12, аналогичные расчеты лучше выполнимы в случае родия [118] и дают для поверхности в равновесии с H_2 при атмосферном давлении значения $\varphi_{e=0}$ в 0,1 *N* NaBr, 0,1 *N* NaCl и 0,1 *N* Na_2SO_4 соответственно $-0,36$, $-0,18$ и $\sim 0,0$ в. Указанное преимущество Rh-электрода связано с более отрицательным по сравнению с Pt значением π_{H_2} Rh, с сильнее выраженной адсорбцией анионов, а также с большей равновесной емкостью двойного электрического слоя на насыщенном водородом поверхности ($11-12$ мкф/см² в случае Pt и $16-17$ мкф/см² в случае Rh). Неожиданной является сильная зависимость $\varphi_{e=0}$ от радиуса катиона щелочного металла: для 0,1 *N* Li_2SO_4 экстраполяция на $\Gamma_{H^+} = 0$ дает $\varphi_{e=0} \approx -0,045$ в, а для 0,1 *N* Cs_2SO_4 $\sim 0,09$ в. Обращает на себя внимание также большая величина адсорбции катиона Ba^{2+} , особенно в щелочных растворах.

Аналогичный способ построения кривых заряжения 2-го рода можно было бы распространить на область более положительных φ_r , проводя измерения не в атмосфере водорода, а в атмосфере азота или аргона с небольшим содержанием водорода. Практически таким путем, вероятно, достижимы значения $\varphi_r < 0,12$. Для получения более полной картины строения двойного электрического слоя при различных рН был поэтому отработан другой метод, а именно потенциометрическое титрование при постоянном полном заряде Q' .

Такое потенциометрическое титрование дает Γ_{H^+} , рН-зависимость, но не при постоянном φ_r , как описанный выше метод, а при постоянном Q' , а также φ , рН- (или φ_r , рН-) зависимость при $Q' = \text{const}$, т. е. оно является интегральным методом по отношению к методу изоэлектрических сдвигов потенциала. Непосредственно до сих пор использовано лишь определение φ_r , рН-зависимостей. Потенциометрическое титрование проводилось в заполненной азотом ячейке [119]. Величина рН определялась с помощью стеклянного электрода. Служивший для определения φ (или φ_r) постоянный электрод сравнения выносился в отдельный сосуд вне ячейки. Состав растворов подбирался таким образом, чтобы концентрация ионов фона всегда значительно превышала концентрацию ионов H^+ или OH^- и практически не изменялась в процессе титрования. Истинная поверхность большого электрода (платинированная или родированная платиновая сетка) составляла $5-8$ м². Для того чтобы избежать возникновения H_2 в концентрациях, которые могли бы сказаться на ходе титрования, соблюдалось условие $\varphi_r \geq 0,04$ в. Титрование проводилось в интервале рН 2,3—12 как в прямом, так и в обратном направлении. Оказалось, однако, что, для того чтобы достигнуть совпадения прямого и обратного хода рН, φ_r -кривых во всем интервале рН (рис. 4-14), необходимо слегка забуферить раствор добавкой 10^{-3} *N* H_3PO_4 ; в противном случае в интервале рН 5,5—8,5 появлялся гистерезис [119, 120]. По-видимому, при очень низких значениях концентраций ионов H^+ и OH^- при изменении рН практически не происходит выравнивания A_H и тем более A_{OH} между различными точками поверхности электрода через объем раствора, а выравнивание φ еще не обеспечивает выравнивания A_H , так как φ -функция есть функция двух переменных: A_H и Γ_{H^+} (см. ¹⁰). Измерениями кривых заря-

¹⁰ Выравнивание A_H и A_{OH} поверхностной диффузией атомов H или групп OH в условиях опыта, по-видимому, является слишком медленным процессом.

жения 1-го рода было показано, что применявшиеся добавки буфера не сказываются на Γ_{H} , φ_r -зависимости.

При соблюдении указанных мер предосторожности потенциометрическое титрование дает зависимость φ от pH , соответствующую заданному при исходном pH значению Q' . В частности, если исходить из значения $Q' = 0$ при $\text{pH} \sim 2$, способ определения которого был изложен выше, то потенциометрическое титрование позволяет непосредственно определить $\varphi_{Q'=0}$, pH -зависимость. На рис. 4-15 даны $\varphi_{Q'=0}$, pH -кривые для

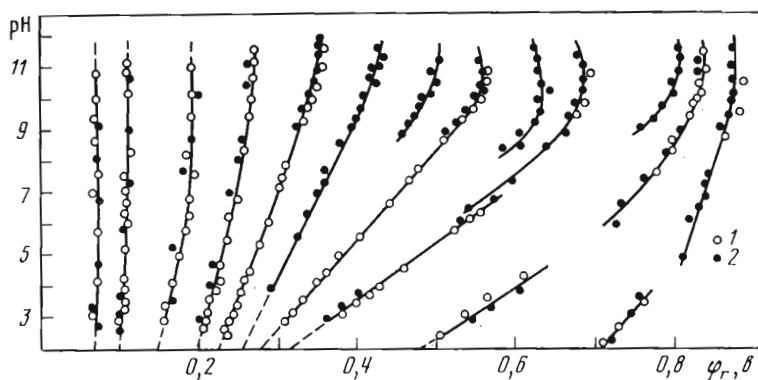


Рис. 4-14. Изоэлектрические сдвиги потенциала Pt/Pt-электрода в 0,1 N KCl

1 — данные, полученные при уменьшении pH ; 2 — при увеличении pH раствора. По данным [120]

Pt в 0,1 N KCl и для Rh в 0,1 N Na_2SO_4 . В случае Pt наклон составляет 40—45 мв на единицу pH в интервале pH 2—10 и ~ 55 мв в интервале pH 10—12 [120], а в случае Rh — 50 мв на единицу pH в интервале pH 2,5—7 и ~ 58 мв в интервале pH 7—12 [121].

Из уравнений (4-2), (4-20) и (4-34) следует, так как в данном случае $A_{\text{H}^+} = 0$, что

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \mu_{\text{H}^+}} \right)_{Q'} = \frac{1}{1 - (\partial \Gamma_{\text{H}^+} / \partial A_{\text{H}})_{\mu_{\text{H}^+}}} \quad (4-43)$$

или

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \text{pH}} \right)_{Q'} = - \frac{2,3RT}{F} \left[\frac{1}{1 - (\partial \Gamma_{\text{H}^+} / \partial A_{\text{H}})_{\text{pH}}} \right]. \quad (4-44)$$

Потенциал нулевого полного заряда в подкисленных растворах в исследованном интервале pH находится в пределах водородной области, в которой $(\partial \Gamma_{\text{H}^+} / \partial A_{\text{H}})_{\text{pH}}$ при $\varphi_{Q'=0}$ — небольшая отрицательная величина; в щелочных растворах она близка к нулю из-за слабой зависимости Γ_{H^+} от μ_{H} , что и приводит к наблюдаемой зависимости $\varphi_{Q'=0}$ от pH . Физический смысл этого вывода ясен, так как величина Q' в водородной области определяется в первую очередь слагаемым $-A_{\text{H}}$, а зависимость A_{H} от φ , сравнительно мало изменяется с pH раствора. В результате $Q' = -\Gamma_{\text{H}}$ обращается в нуль при значениях φ_r , относительно мало изменяющихся с pH раствора.

Почти прямолинейные зависимости $\varphi_{Q'=0}$ от pH, несмотря на значительно менее положительные значения $\varphi_{Q'=0}$ (ср. табл. 4-2 и данные работы [115]) и меньший наклон, несколько напоминают результаты, полученные Бокрисом и сотр. [115]. Согласно этим авторам, пнз «свободной от водорода» Pt в подкисленных и подщелоченных растворах $\sim 3 \cdot 10^{-3} M NaClO_4$ равен 0,56—0,067 pH. Зависимость от pH в отсутствие адсорбированного водорода объясняется ими специфической адсорбцией OH^- ионов. Значения пнз были определены по положению минимума дифференциальной емкости (см. гл. 5) и должны были бы соответствовать нашему пнсз, а не нашему пнпз. Однако наличие сильно выраженной специфической адсорбции OH^- , казалось бы, исключает возможность применения метода минимума дифференциальной емкости в разбавленных растворах. Истолкование полученных в работах [114, 115] данных остается поэтому пока неясным.

Методом титрования при постоянном заряде по такому же принципу, как были построены кривые на рис. 4-15, нетрудно построить также φ , pH-кривые, соответствующие значениям Q' , отличным от нуля. На рис. 4-16 дана серия таких кривых для Pt в 0,1 N KCl. Вертикальные участки на кривых соответствуют прохождению электрода через двойнослойную область, в пределах которой потенциал электрода при постоянном Q' не зависит от pH.

Метод титрования при постоянном Q' можно использовать не только для получения $\varphi_{Q'=0}$, pH-, но и для получения $\varphi_{\Gamma_{H^+}=0}$, pH-зависимости. Когда изменение pH производится в присутствии избытка нейтральной соли, величину $\Gamma_{H^+} = Q''$ с теми же оговорками, которые делались выше, можно приближенно приравнять свободному заряду ϵ . Как производится экспериментальное определение потенциала $\varphi_{\Gamma_{H^+}=0}$ в подкисленных растворах солей, а в тех случаях, когда это возможно, и в подщелоченных, было изложено выше. Для получения значений $\varphi_{\Gamma_{H^+}=0}$ при промежуточных pH из кривых заряжения 1-го рода, измеренных в подкисленных (pH $\sim 2,5$) и подщелоченных (pH ~ 12) растворах нейтральных солей, потенциометрическим титрованием при постоянном Q' строились кривые заряжения 1-го рода при промежуточных pH. С помощью уравнения (4-30), которое можно переписать в виде

$$\left(\frac{\partial \Gamma_{H^+}}{\partial \varphi_r} \right)_{pH} = - \frac{F}{2,3RT} \left(\frac{\partial \varphi_r}{\partial pH} \right)_{Q'} / \left(\frac{\partial \varphi_r}{\partial Q'} \right)_{pH} \quad (4-45)$$

из наклонов кривых потенциометрического титрования в изоэлектрических условиях и кривых заряжения 1-го рода можно вычислить производную $(\partial \Gamma_{H^+} / \partial \varphi_r)_{pH}$. Наконец, интегрируя последнюю величину и определяя константы интегрирования из значений Γ_{H^+} при $\varphi_r = 0$, полученных потенциометрическим титрованием при атмосферном давлении водорода, можно найти Γ_{H^+} , φ_r -зависимости (рис. 4-17). Точки пересечения Γ_{H^+} , φ_r -кривых с осью абсцисс дают значения $(\varphi_r)_{\Gamma_{H^+}=0}$, т. е. условные пнсз.

Для того чтобы истолковать наблюдаемый с ростом pH переход к поверхности, заряженной отрицательно во всем интервале φ_r , необходимо учитывать одновременное действие двух факторов. Во-первых, при увеличении pH интервал потенциалов, в котором проводятся измерения, смещается относительно постоянного электрода сравнения в отрицательную

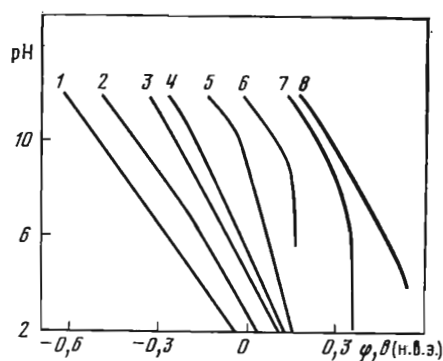
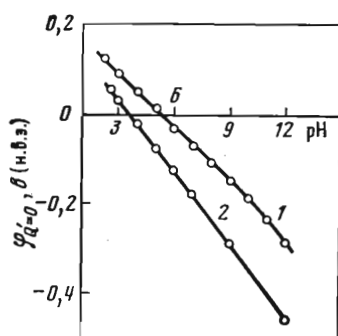


Рис. 4-15. Зависимости потенциалов нулевого полного заряда поверхности от pH раствора для Pt-электрода в 0,1 N KCl (1) и для Rh-электрода в 0,1 N Na₂SO₄ (2). По данным [120, 121]

Рис. 4-16. Зависимости потенциала φ Pt/Pt-электрода от pH раствора в 0,1 N KCl в изоэлектрических условиях при различных Q'

1 — -152; 2 — -82,5; 3 — -10; 4 — 0; 5 — +13; 6 — +25; 7 — +38; 8 — +60 мккул/см². По данным [120]

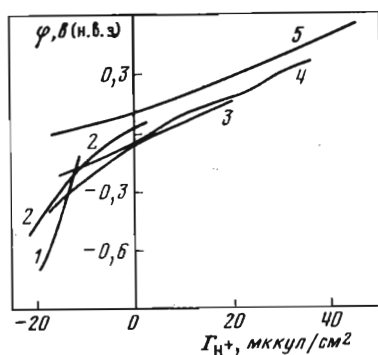
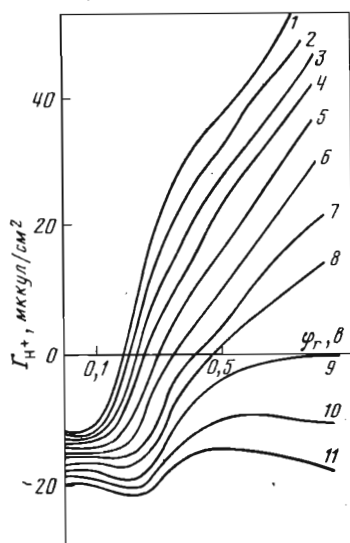


Рис. 4-17. Зависимости свободного заряда поверхности Pt/Pt-электрода от ϕ_r в 0,1 N KCl при различных pH

1 — 2,3; 2 — 3; 3 — 4; 4 — 5; 5 — 6; 6 — 7; 7 — 8;
8 — 9; 9 — 10; 10 — 11; 11 — 12. По данным [120]

Рис. 4-18. Кривые заряжения 2-го рода на Pt/Pt-электроде в 0,1 N KCl при различных ϕ_r

1 — 0; 2 — 0,2; 3 — 0,3; 4 — 0,5; 5 — 0,7 в. По данным [120]

сторону, что должно приводить к росту отрицательного заряда при постоянном φ_r , а следовательно, к росту адсорбции катионов. Во-вторых, с ростом pH затрудняется снятие адсорбированного водорода (из-за притяжения между катионами и диполями Pt—H, обращенными отрицательными концами к раствору) и облегчается посадка кислорода. Появляющиеся при этом гидратированные окисные группы имеют слабокислый характер. В результате оказывается возможной адсорбция катионов в виде,

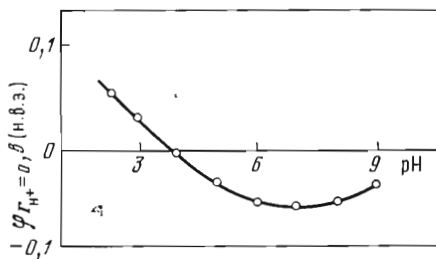


Рис. 4-19. Зависимость потенциала нулевого свободного заряда Pt/Pt-электрода в 0,1 N KCl от pH раствора. По данным [120]

например, PtOK^- , приводящая к десорбции анионов с поверхности платины. Таким образом, в щелочных растворах наблюдается переход от адсорбции катионов, обусловленной ионизацией адсорбированных атомов водорода и убывающей с ростом φ_r , к адсорбции катионов поверхностными окисными группами, возрастающей в некотором интервале φ_r . При pH 10 в относительно большом интервале φ_r реализуются условия, когда поверхность Pt практически не несет свободного заряда.

На основе данных, представленных на рис. 4-17, были построены кривые заряжения 2-го рода, т. е. зависимости свободного заряда от потенциала при $\varphi_r = \text{const}$ и, следовательно, $\mu_{\text{H}} = \text{const}$ (рис. 4-18). Зависимость наклона кривых 2-го рода от φ_r обусловлена переходом с ростом φ_r от области адсорбции катионов к области адсорбции анионов и кислорода.

На рис. 4-19 приведена зависимость потенциала нулевого свободного заряда $\varphi_{\text{ГН}+=0}$ от pH раствора. Потенциал $\varphi_{\text{ГН}+=0}$ в интервале pH 2,3—5 смещается с ростом pH в катодную сторону на ~ 35 мВ при изменении pH на единицу. В интервале pH 5—9 сдвиг $\varphi_{\text{ГН}+=0}$ мал, причем при pH > 7 $\varphi_{\text{ГН}+=0}$ начинает смещаться с ростом pH в положительную сторону. Сложный ход $\varphi_{\text{ГН}+=0}$, pH-кривой, не имеющий уже практически ничего общего с линейной зависимостью $\varphi_{\text{е}=0}$ от pH, предполагавшейся в [114, 115], вызван тем, что $\varphi_{\text{ГН}+=0}$ смещается из водородной области в двойно-слойную, а затем и в область посадки адсорбированного кислорода.

Согласно уравнению (4-14)

$$\left(\frac{\partial \Gamma_{\text{H}}}{\partial \mu_{\text{H}+}} \right)_{\varphi_r} = - \left(\frac{\partial \Gamma_{\text{H}+}}{\partial \varphi_r} \right)_{\mu_{\text{H}+}} = \left(\frac{\partial \Gamma_{\text{H}+}}{\partial \mu_{\text{H}+}} \right)_{\varphi_r} \left(\frac{\partial \mu_{\text{H}+}}{\partial \varphi_r} \right)_{\Gamma_{\text{H}+}} \quad (4-46)$$

и, следовательно,

$$\left(\frac{\partial \varphi_r}{\partial \mu_{\text{H}+}} \right)_{\Gamma_{\text{H}+}} = \left(\frac{\partial \Gamma_{\text{H}+}}{\partial \Gamma_{\text{H}}} \right)_{\varphi_r} \quad (4-47)$$

Из уравнения (4-47), переходя в левой части от переменной φ_r к φ и учитывая (4-2), (4-20) и (4-31), получаем в предположении $A_{H^+} = 0$

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \mu_{H^+}} \right)_{\Gamma_{H^+}} = \frac{1}{1 - (\partial \Gamma_{H^+} / \partial A_H)_{\varphi_r}} \quad (4-48)$$

или

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial pH} \right)_{\Gamma_{H^+}} &= - \frac{2,3RT}{F} \frac{1}{1 - (\partial \Gamma_{H^+} / \partial A_H)_{\varphi_r}} = \\ &= - \frac{2,3RT}{F} \left(\frac{\partial A_H}{\partial \Gamma_{H^+}} \right)_{\varphi_r} \left/ \left[\left(\frac{\partial A_H}{\partial \Gamma_{H^+}} \right)_{\varphi_r} - 1 \right] \right. \end{aligned} \quad (4-49)$$

Из сопоставления данных, полученных с различными анионами, следует, что наклон φ , pH-зависимости в подкисленных растворах возрастает с ростом адсорбируемости аниона [85]. Это явление можно объяснить, учитывая полярность связи Pt—H. Действительно, величину A_H , определяющую степень заполнения поверхности атомарным водородом, можно рассматривать как функцию двух переменных: $\mu_H = \text{const} - \varphi_r$ — химического потенциала адсорбированного водорода и Γ_{H^+} — свободного заряда поверхности. Если ограничиться рассмотрением электростатических взаимодействий, то зависимость A_H от Γ_{H^+} определится полярностью связи Pt—H. При значениях φ , при которых $\Gamma_{H^+} = 0$, диполь Pt—H_{адс} обращен к раствору своим отрицательным концом (см. ниже). Поэтому адсорбция анионов и адсорбция атомарного водорода взаимно антагонистичны. Величина $(\partial A_H / \partial \Gamma_{H^+})_{\varphi_r} = (\partial A_H / \partial (\Gamma_{A^-} - \Gamma_{C^+}))_{\varphi_r}$, следовательно, отрицательна, а по абсолютной величине она растет с ростом специфической адсорбируемости аниона. В результате согласно уравнению (4-49) $\varphi_{\Gamma_{H^+}=0}$ убывает с ростом pH. Наклон $\varphi_{\Gamma_{H^+}=0}$, pH-кривой приближается при малых pH к $2,3 RT/F$ на единицу pH при увеличении адсорбируемости аниона.

Эти соображения относятся к водородной области. В двойнослойной области $A_H = 0$ и, следовательно, $(\partial \varphi / \partial pH)_{\Gamma_{H^+}=0} = 0$ (см. рис. 4-19). При $pH \approx 7$ $\varphi_{Q'=0} = \varphi_{\Gamma_{H^+}=0}$, что естественно, так как эти значения φ попадают в двойнослойную область Pt в 0,1 N KCl, в которой $Q' = \varepsilon = \Gamma_{H^+}$. Возможно, однако, что здесь имеет значение и перекрытие водородной и кислородной областей, так как при более положительных φ_r производная $(\partial A_H / \partial \Gamma_{H^+})_{\varphi_r} < 1$ и $\varphi_{\Gamma_{H^+}=0}$ с ростом pH сдвигается в положительную сторону. С таким толкованием зависимости величины $\varphi_{\Gamma_{H^+}=0}$ платинового электрода от pH согласуются результаты определения пнсз, полученные методом меченых атомов в разбавленных (10^{-2} — 10^{-3} N) растворах сульфатов, в которых наблюдается практическая независимость значения $\varphi_{\Gamma_{H^+}=0}$ от pH в относительно широком интервале pH (от 2 до ~ 6) [109]. Слабая адсорбируемость аниона SO_4^{2-} и возрастающее с разбавлением раствора перекрытие водородных и кислородных областей приводят, по-видимому, к расширению минимума, который наблюдается на $\varphi_{\Gamma_{H^+}=0}$, pH-кривой и в 0,1 N KCl. Вопрос о влиянии концентрации анионов на $\varphi_{\Gamma_{H^+}=0}$, pH-зависимость требует, однако, дополнительного исследования.

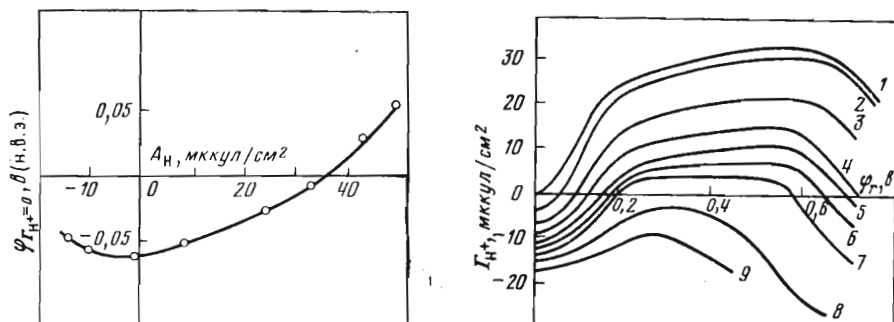


Рис. 4-20. Зависимость потенциала нулевого свободного заряда Pt/Pt-электрода от количества адсорбированного водорода в 0,1 N KCl. По данным [120]

Рис. 4-21. Зависимости свободного заряда поверхности Rh-электрода от ϕ_r в 0,1 N KCl при различных pH

1 — 3; 2 — 4; 3 — 5; 4 — 6; 5 — 7; 6 — 8; 7 — 9; 8 — 10; 9 — 11. По данным [122]

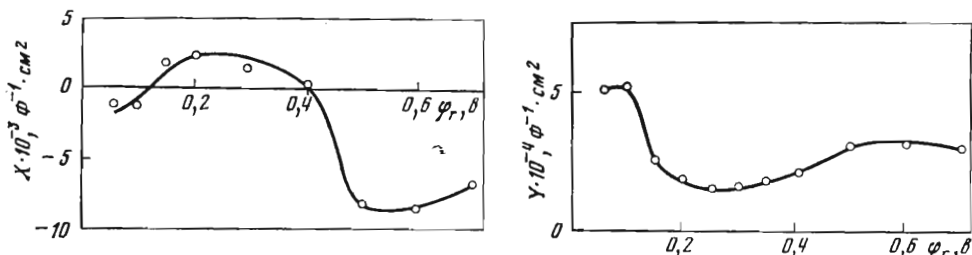


Рис. 4-22. Зависимость $X = (\partial\phi/\partial A_H)_{\Gamma_{H+}}$ от потенциала на Pt/Pt-электроде в 0,1 N $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$, pH 3,0. По данным [124]

Рис. 4-23. Зависимость $Y = (\partial\phi/\partial \Gamma_{H+})_{A_H}$ от потенциала на Pt/Pt-электроде в 0,1 N Na_2SO_4 , pH 3,0. По данным [124]

Полученные данные позволили построить зависимость $\phi_{\Gamma_{H+=0}}$ от A_H (рис. 4-20) и найти $\phi_{e=0}$ для $A_H = 0$, т. е. для свободной от водорода и кислорода поверхности платины. Последний оказался приблизительно равным — 0,06 в.

На рис. 4-21 дана серия Γ_{H+} , ϕ_r -кривых для Rh в 0,1 N KCl при различных pH [122]. При $\phi_r \approx 0,6$ в на Γ_{H+} , ϕ_r -кривых наблюдается спад, связанный с адсорбцией кислорода, аналогичный спаду на Γ_{H+} , ϕ_r -кривых Pt в сульфатных растворах (см. рис. 4-1). В случае Pt в хлоридных растворах такого спада нет (см. рис. 4-17); большая окисляемость родия приводит к тому, что спад возникает и в хлоридной среде. При повышении pH начало спада смещается в сторону менее положительных потенциалов. В интервале pH 6—9 Γ_{H+} , ϕ_r -кривые дважды пересекают ось абсцисс, т. е. имеются два условных пнзз, лежащие соответственно в водородной и кислородной областях. Расстояние между ними составляет 0,4—0,6 в. При pH > 9 поверхность родия несет отрицательный заряд при всех значениях ϕ_r .

Из сказанного следует, что для оценки величины $(\partial\phi/\partial\mu_{H+})_{\Gamma_{H+=0}}$ су-

щественное значение имеет знание эффективной полярности связи Pt—H. Качественные выводы о знаке последней неоднократно делались на основании данных по влиянию специфической адсорбции анионов и катионов на величину A_H [3, 4, 13, 39, 96]. Некоторое представление об этом эффекте дает также сопоставление величин $X = (\partial\phi/\partial A_H)_{\Gamma_{H^+}}$ и $Y = (\partial\phi/\partial \Gamma_{H^+})_{A_H}$. Если A_H определено соотношением $A_H = \Gamma_H + \Gamma_{H^+}$ (т. е. $A_{H^+} = 0$), то для величин X и Y могут быть выведены следующие термодинамические соотношения [3, 4, 24, 42, 69]:

$$X = -\left(\frac{\partial A_H}{\partial \mu_{H^+}}\right)_{\mu_H} : Z = \left[\left(\frac{\partial \Gamma_{H^+}}{\partial \phi_r}\right)_{\mu_{H^+}} - \left(\frac{\partial \Gamma_{H^+}}{\partial \mu_{H^+}}\right)_{\phi_r}\right] : Z, \quad (4-50)$$

$$Y = \left[\left(\frac{\partial A_H}{\partial \mu_{H^+}}\right)_{\mu_H} + \left(\frac{\partial A_H}{\partial \mu_H}\right)_{\mu_{H^+}}\right] : Z = \left[\left(\frac{\partial \Gamma_{H^+}}{\partial \mu_{H^+}}\right)_{\phi_r} - 2\left(\frac{\partial \Gamma_{H^+}}{\partial \phi_r}\right)_{\mu_{H^+}} - \left(\frac{\partial \Gamma_H}{\partial \phi_r}\right)_{\mu_{H^+}}\right] : Z, \quad (4-51)$$

где

$$Z = -\left(\frac{\partial \Gamma_H}{\partial \phi_r}\right)_{\mu_{H^+}} \left(\frac{\partial \Gamma_{H^+}}{\partial \mu_{H^+}}\right)_{\phi_r} - \left(\frac{\partial \Gamma_{H^+}}{\partial \phi_r}\right)_{\mu_{H^+}}^2. \quad (4-52)$$

Как уже указывалось, отношение X/Y равно n_2 (см. гл. 1), т. е. формальному коэффициенту переноса заряда при переходе растворенного атома H в адсорбированный. На рис. 4-22 и 4-23 даны зависимости величин X и Y от ϕ_r для платинового электрода в подкисленном растворе Na_2SO_4 . Как видно из этих рисунков, в области ϕ_r от 0,12 до 0,4 в при малых и средних заполнениях поверхности водородом величина X , как и величина Y , положительна, т. е. введение атома водорода в поверхностный слой сдвигает потенциал в ту же сторону, что и увеличение Γ_{H^+} с соответствующим ростом Γ_{A^-} , в то время как при больших заполнениях ($\phi_r < 0,12$ в) X делается отрицательным. На самой границе водородной области, т. е. при очень малых заполнениях, X также отрицательно [123, 124]. Как следует, однако, из анализа соотношения $X = (\partial\phi/\partial A_H)_{\Gamma_{H^+}}$, эти отрицательные значения X связаны с падением содержания водорода в поверхностном слое (или с переходом к началу посадки кислорода) и не указывают на знак полярности адсорбированного водорода. В двойнослойной области уравнения (4-50) — (4-52) неприменимы. Соотношение между полярностью связи Me—H и знаком X не всегда однозначно, так как изменение A_H может влиять на ϕ при постоянном Γ_{H^+} и через изменение емкости двойного слоя [3, 4, 125].

В водородной области найденные на опыте величины $(\partial\phi/\partial \mu_{H^+})_{\Gamma_{H^+}=0}$ в зависимости от состава раствора и природы металла варьируют в пределах 0,18—0,79. В кислородной области возможны значения этой производной, превышающие единицу [111]. При замене A_H на $-A_{OH}$ из уравнений (4-48) и (4-49) следует

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \phi}{\partial \mu_{H^+}}\right)_{\Gamma_{H^+}} &= \left(\frac{\partial A_{OH}}{\partial \Gamma_{H^+}}\right)_{\phi_r} / \left[\left(\frac{\partial A_{OH}}{\partial \Gamma_{H^+}}\right)_{\phi_r} + 1\right] = \\ &= \left(\frac{\partial A_{OH}}{\partial \mu_{OH^-}}\right)_{\phi_r} \left(\frac{\partial \Gamma_{H^+}}{\partial \mu_{OH^-}}\right)_{\phi_r}^{-1} / \left[\left(\frac{\partial A_{OH}}{\partial \mu_{OH^-}}\right)_{\phi_r} \left(\frac{\partial \Gamma_{H^+}}{\partial \mu_{OH^-}}\right)_{\phi_r}^{-1} + 1\right]. \end{aligned} \quad (4-53)$$

Так как адсорбция кислорода при постоянном φ_r возрастает с увеличением рН, то $(\partial A_{\text{OH}}/\partial \mu_{\text{OH}})_{\varphi_r} > 0$. Таким образом, $(\partial \varphi/\partial \mu_{\text{H}^+})_{\Gamma_{\text{H}^+}=0}$ превышает единицу, если $(\partial \Gamma_{\text{H}^+}/\partial \mu_{\text{OH}})_{\varphi_r} < 0$. Примерами системы, в которой в кислородной области наблюдается нулевое значение Γ_{H^+} , $(\partial \Gamma_{\text{H}^+}/\partial \mu_{\text{OH}})_{\varphi_r} < 0$ и сохраняется обратимость в достаточно широком интервале значений φ_r , могут служить иридиевый электрод в подщелоченных растворах КJ [77] и родиевый электрод в 0,1 N KCl (см. рис. 4-21). Сдвиг в отрицательную сторону нулевой точки, лежащей в кислородной области, на единицу рН составляет ~ 180 мВ, а нулевой точки в водородной области — всего ~ 45 мВ. Отсюда также следует, что наблюдаемое в некоторых случаях приближение величины $(\partial \varphi/\partial \mu_{\text{H}^+})_{\Gamma_{\text{H}^+}=0}$ к единице не имеет принципиального значения.

Применяя уравнения (1-17) и (1-18) к редокс-системе Н, H^+ , получаем для случая, когда концентрация ионов H^+ и OH^- мала по сравнению с концентрациями остальных компонентов системы,

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi}\right)_{\mu_{\text{H}^+}} = \Gamma_{\text{H}} = -Q' \quad (4-54)$$

и

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi}\right)_{\mu_{\text{H}}} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi}\right)_{\varphi_r} = -\Gamma_{\text{H}^+} = -Q'' \quad (4-55)$$

Интегрирование уравнения (4-54) позволяет получить σ, φ -зависимость, т. е. электрокапиллярную кривую 1-го рода платины с точностью до константы интегрирования¹¹. Величина Γ_{H} находится из кривых заряжения, если известен потенциал нулевого полного заряда. Так как абсолютное значение σ для платины неизвестно, то результат интегрирования удобнее всего выразить в виде $\Delta\sigma$, φ -кривых, где $\Delta\sigma = \sigma - \sigma_0$, а σ_0 — значение σ на границе платина/раствор в максимуме электрокапиллярной кривой 1-го рода для какого-нибудь произвольно выбранного раствора. В [85, 130] в качестве такового был выбран раствор 10^{-2} N $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1$ N Na_2SO_4 ; при таком выборе всегда $\Delta\sigma \leq 0$ (кроме растворов фторидов [83, 84]). Для интегрирования уравнения (4-55), приводящего к $\Delta\sigma, \varphi$ -кривой 2-го рода, необходимо располагать данными о зависимости Γ_{H^+} от φ при постоянном φ_r , которая может быть определена сопоставлением $\Gamma_{\text{H}^+}, \varphi_r$ -кривых, полученных при различных рН или методом потенциометрического титрования. Этот метод особенно удобен при $\varphi_r = 0$, когда постоянство μ_{H} обеспечивается равновесием между поверхностью электрода и водородом при атмосферном давлении.

На рис. 4-24, а приведены электрокапиллярные кривые платинированной платины 1-го и 2-го рода по данным [85, 117, 130]. Кривая 1 получена из кривой заряжения для раствора 10^{-2} N $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1$ N Na_2SO_4 и экстраполирована до $\varphi_r = 0$. От значения $\Delta\sigma$ в этом растворе можно перейти к значению $\Delta\sigma$ в растворе 10^{-2} N $\text{NaOH} + 1$ N Na_2SO_4 при $\varphi_r = 0$ по элект-

¹¹ Электрокапиллярными кривыми можно было бы также назвать γ, φ -кривые, найденные по методу Гохштейна [126] или аналогичными способами [127, 128]. Мы полагаем, однако, правильным сохранить этот термин за кривыми, полученными интегрированием уравнений (4-54) и (4-55), в виду сходства формы кривых, полученных из уравнения (4-54), с электрокапиллярными кривыми ртути. Эта терминология, к сожалению, расходится с применявшейся в последнее время Моркосом [129].

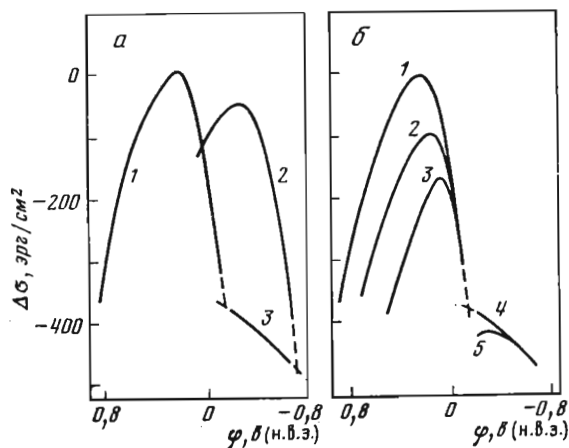


Рис. 4-24. Электрокапиллярные кривые Pt/Pt-электрода

a — кривые 1-го рода в 10^{-2} N H_2SO_4 + 1 N Na_2SO_4 (1), 10^{-2} N NaOH + 1 N Na_2SO_4 (2) и кривая 2-го рода в 1 N Na_2SO_4 при $\varphi_r = 0$ в (3); *б* — кривые 1-го рода в 10^{-2} N H_2SO_4 + 1 N Na_2SO_4 (1), 10^{-2} N HCl + 1 N KCl (2), 10^{-2} N HBr + 1 N KBr (3) и кривые 2-го рода при $\varphi_r = 0$ в 1 N Na_2SO_4 (4), $0,1$ N KJ (5). По данным [85, 117, 130]

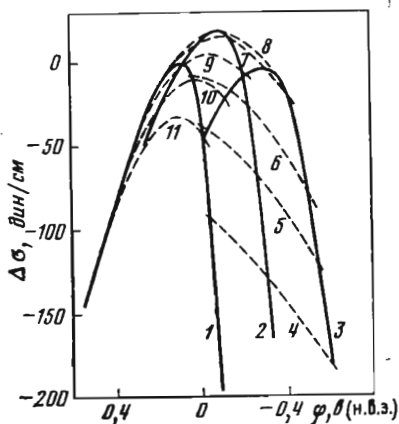


Рис. 4-25. Электрокапиллярные кривые 1-го (1—3) и 2-го рода (4—11) на Pt/Pt-электроде в растворе $0,1$ N KCl с pH 2,3 (1), 7 (2), 12 (3) и при $\varphi_r = 0,10$ (4); $0,15$ (5); $0,20$ (6); $0,30$ (7); $0,40$ (8); $0,50$ (9); $0,60$ (10) и $0,70$ (11) в. По данным [124]

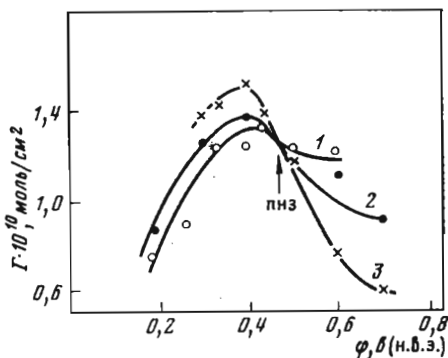


Рис. 4-26. Зависимость адсорбции нафталина от потенциала на платине при различных концентрациях NaClO_4 (pH 3,0)

1 — $0,01$; 2 — $0,10$; 3 — $1,0$ M. Концентрация нафталина — $1,6 \cdot 10^{-5}$ M/л. По данным [115]

рокапиллярной кривой 2-го рода (см. рис. 4-24, *a*, кривая 3), что позволяет определить положение кривой 1-го рода последнего раствора (кривая 2). На рис. 4-24, *б* сопоставлены электрокапиллярные кривые платины 1-го и 2-го рода в растворах, содержащих различные анионы [85, 117, 130]. Положение по вертикали максимумов электрокапиллярных кривых 1-го рода в подкисленных растворах KCl и KBr было выбрано таким образом, чтобы обеспечить совпадение $\Delta\sigma, \varphi$ -зависимостей при таких значениях φ_r , где природа аниона уже не сказывается на величинах Γ_{H} и Γ_{H^+} . Расположение $\Delta\sigma, \varphi$ -кривых 1-го рода подкисленных растворов солей с различными

анионами напоминает соответствующую картину для ртути. Однако наклон обеих ветвей электрокапиллярных кривых платины гораздо больше, чем в случае ртути, так как величины A_H и A_{OH} по своей абсолютной величине значительно превышают величину ϵ . Характерным отличием поведения обоих металлов является зависимость положения электрокапиллярных кривых 1-го рода от pH раствора. На рис. 4-24, б максимум на кривых 2-го рода, т. е. потенциал нулевого условного свободного заряда при $\varphi_r = 0$, удается наблюдать только на фоне NaJ ($\varphi_{e=0} = -0,31$ в). В случае анионов SO_4^{2-} , Cl^- и Br^- в доступном исследованию интервале значений pH при $\varphi_r = 0$ $\epsilon < 0$.

Более полную картину зависимости σ от pH раствора дают электрокапиллярные кривые 1-го и 2-го рода (рис. 4-25) Pt в 0,1 N KCl, полученные с использованием результатов потенциометрического титрования при постоянном заряде [124]. Как видно из рисунка, в подкисленных растворах величины σ в максимуме электрокапиллярных кривых 1-го рода несколько выше, чем в подщелоченных. Это является следствием того, что при $\varphi_{e=0}$ в кислом растворе заполнение поверхности ионами и атомами меньше, чем в щелочном. Уменьшение адсорбции Cl^- при переходе от pH 2,3 к pH 7 приводит к тому, что значение σ в максимуме электрокапиллярной кривой 1-го рода возрастает. С дальнейшим ростом pH начинается перекрывание областей адсорбции водорода и кислорода, что снижает σ . Тот факт, что кривые 2 и 8 (см. рис. 4-25) в некотором интервале φ практически совпадают, является следствием равенства $Q' = \Gamma_{H^+}$, так как данные участки кривых приходятся на двойнослойную область.

Влияние адсорбции ионов на строение двойного электрического слоя было использовано в работах Бокриса и его школы для определения пнз косвенным методом [115, 131, 132]. Идея метода заключается в следующем. В качестве индикатора строения двойного электрического слоя выбирается адсорбция нейтральной молекулы органического вещества $\Gamma_{орг}$. Так как в отсутствие специфической адсорбции ионов пнз (по смыслу работы речь идет о потенциале нулевого свободного заряда, хотя эта терминология и не использовалась) не зависит от концентрации электролита, то изменение этой концентрации не влияет на состояние поверхности при пнз и, в частности, не должно влиять на $\Gamma_{орг}$ при пнз. Таким образом, определяя зависимость $\Gamma_{орг}$ от φ при различных концентрациях неорганического электролита, можно найти пнз по точке пересечения кривых, выражающих эту зависимость (рис. 4-26). Метод был применен для определения пнз платины, золота, серебра и никеля. В качестве нейтральной органической молекулы был выбран меченый нафталин, в качестве электролита, концентрация которого варьировалась, — $NaClO_4$. Измерение адсорбции производилось по методике, описанной в [65]. Платиновый электрод (покрытая Pt никелевая лента) после обработки в $H_2SO_4 + HNO_3$ подвергался катодной поляризации и выдерживался затем некоторое время при 0,4 в по н.в.э. Метод приводит к значению пнз Pt $0,48 \pm 0,05$ в при pH 3 и $-0,07 \pm 0,04$ в при pH 12.

Описанный метод представляется на первый взгляд привлекательным. В самом деле, если некоторый параметр зависит от заряда поверхности то точка пересечения кривых, выражающих зависимость этого параметра от потенциала, измеренных при различных концентрациях фона, действительно должна соответствовать пнз. Такие методы определения пнз в на-

стоящее время реализованы. Указанным параметром может, например, служить скорость восстановления присутствующего в очень малой концентрации аниона. Предпосылкой применимости такого метода является, однако, допущение, согласно которому введение необходимой метки, т. е. в данном случае органического вещества, не изменяет строения двойного электрического слоя и не приводит к смещению пнз. Между тем прямые измерения адсорбции катионов и анионов в присутствии адсорбированных органических соединений [133, 134] указывают на значительное изменение

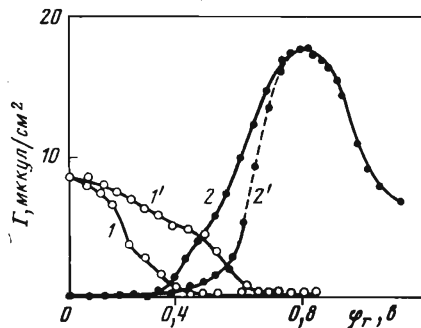


Рис. 4-27. Зависимости адсорбции катионов Na^+ (1, 1') и анионов SO_4^{2-} (2, 2') от потенциала Pt/Pt-электрода в растворе $10^{-3} N \text{H}_2\text{SO}_4 + 3 \cdot 10^{-3} N \text{Na}_2\text{SO}_4$

1, 2 — при отсутствии адсорбированного метанола; 1', 2' — в присутствии адсорбированного метанола. При $\phi_r \geq 0,5$ в количестве адсорбированного органического вещества с ростом потенциала уменьшается. По данным [134]

положения потенциала нулевого заряда, как это видно из рис. 4-27. Остается непонятным значительное возрастание $\Gamma_{\text{орг}}$ с ростом NaClO_4 при потенциалах более положительных, чем потенциал, соответствующий точке пересечения $\Gamma_{\text{орг}}$, ϕ -кривых. Истолкование явлений, наблюдаемых при адсорбции нафталина из водного раствора на платине, затрудняется также тем обстоятельством, что процесс адсорбции как в случае гладкого, так и в случае платинированного электрода является необратимым [135], а это не учитывалось в более ранних работах [57, 58, 65, 136, 137].

Кроме металлов группы платины, исследование адсорбции ионов было использовано как метод определения потенциала нулевого заряда и в случае активированного угля. Толчок, приведший к этой группе работ, дало открытие Бартелля и Миллера [138—140], обнаруживших, что беззольный уголь, активированный при 900°C и затем охлажденный в струе CO_2 , после соприкосновения с воздухом приобретает способность адсорбировать из нейтральных растворов солей кислоту, освобождая щелочь. Как уже было упомянуто выше, в [17] было высказано предположение, что эта способность угля обусловлена присутствием на его поверхности адсорбированного кислорода, который при соприкосновении с водой переходит в раствор в виде ионов OH^- , оставляя на поверхности положительные заряды, притягивающие анионы соли. В результате часть нейтральной соли превращается в щелочь, т. е. все происходит так, как будто бы произошел гидролиз соли и уголь связал часть освободившейся кислоты. Таким образом, открытие Бартеллем и Миллером явления гидролитической адсорбции было объяснено образованием двойного электрического слоя на поверхности угля, функционирующего в качестве газового кислородного электрода, и было положено начало так называемой электрохимической теории адсорбции электролитов на угле [141]. Последняя получила в дальнейшем подтверждение в ряде экспериментальных работ (см. [142—146]), хотя и не нашла до сих пор общего признания.

Опытные данные, на которых основывается электрохимическая теория, были получены частично в результате исследования электрохимического поведения обезгаженного угля (см. выше), частично при определении зависимости адсорбции электролитов на угле от потенциала электрода и pH раствора. При этом были использованы положительный кислородный уголь, полученный по методу Бартелля и Миллера, и отрицательный водородный уголь. Для получения последнего в активированный уголь вводят следы платины, так как не содержащий посторонних каталитически активных примесей активированный уголь не катализирует реакцию $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_{\text{адс}}$ и не принимает в атмосфере водорода обратимого водородного потенциала [141]. Было доказано, что введенная платина покрывает лишь совершенно незначительную часть поверхности угля [147] и что роль ее сводится к ионизации водорода и навязыванию возникающего при этом водородного потенциала остальной части поверхности [148].

Адсорбционное поведение водородного угля противоположно поведению положительного кислородного. А именно, при соприкосновении с растворами нейтральной соли на его поверхности возникающие вследствие ионизации водорода отрицательные заряды притягивают катионы раствора, в результате чего происходит подкисление последнего. Суммарный эффект эквивалентен поглощению из нейтральной соли щелочи и освобождению кислоты. Адсорбция щелочи водородным углем сопровождается исчезновением некоторого количества кислорода из газовой фазы [149, 150]. Адсорбционное поведение водородного угля в атмосфере водорода аналогично поведению платинированной платины. Однако зависимость адсорбции от радиуса катиона искажается эффектом ультрапористости. Сильная гидратация катионов затрудняет их проникновение в микропоры активированного угля, диаметр которых соизмерим с размерами гидратированного катиона. Эффект ультрапористости по-разному проявляется в зависимости от условий активации угля (степени обгара) [151]. Перезарядка положительного угля достигается также при его соприкосновении в растворе электролита с массивной платиной в атмосфере водорода [148] или непосредственно катодной поляризацией [152].

Зависимость адсорбции электролитов на активированном угле от потенциала электрода была использована для определения пнз, причем разность потенциалов между углем и раствором варьировалась как поляризацией электрода в атмосфере N_2 при постоянном pH, так и изменением pH раствора в атмосфере кислорода или водорода [152, 153]. В последнем случае использовался платинированный «водородный» уголь (было показано, что введение небольших количеств платины не отражается на зависимости адсорбции ионов от потенциала). В поляризационных опытах вызванные адсорбцией изменения концентрации 0,01 N H_2SO_4 или 0,01 N КОН определялись по изменению электропроводности раствора. Одновременно с зависимостью адсорбции Γ_s (s — поверхность угля) от потенциала измерялась также зависимость потенциала от пропущенного количества электричества Q_s . Построенные по этим данным Q_s , φ -кривые прямолинейны в широком интервале потенциалов. Отклонение от прямолинейности имеет место при высоких положительных потенциалах угля, а также при малых значениях адсорбированного количества анионов или катионов (рис. 4-28). Последнее может быть частично связано с увеличением диффузности двойного слоя при приближении к пнз. Наклон Q_s , φ -кривых акти-

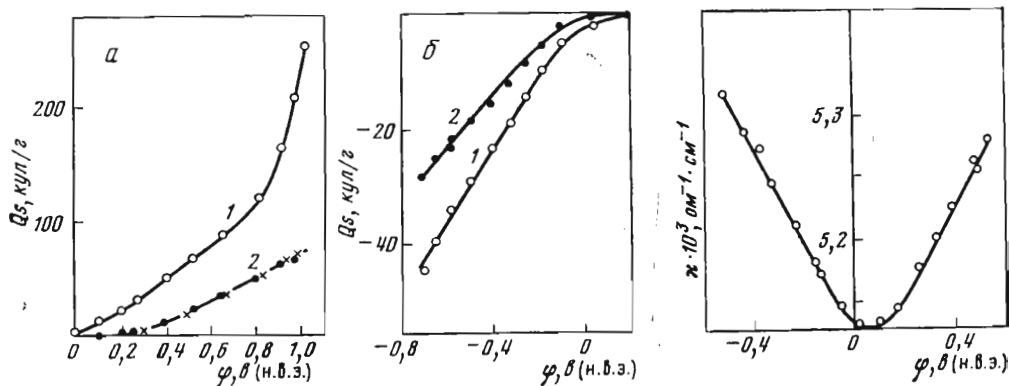


Рис. 4-28. Кривые заряжения (1) и зависимости адсорбции кислоты от потенциала (2) на платинированном угле в 0,01 N H_2SO_4 (а) и 0,0108 N KOH (б)

● — анодная поляризация; × — катодная поляризация. По данным [152]

Рис. 4-29. Зависимость удельной электропроводности раствора 0,05 N Na_2SO_4 , контактирующего с неплатинированным угольным электродом, от потенциала этого электрода. По данным [152]

вированного угля всегда превышает наклон G_s , φ -кривых, что указывает на наличие на поверхности угля наряду с ионами двойного слоя некоторых количеств неионизирующихся атомов кислорода и водорода. Однако в отличие от платины поверхностные концентрации их, за исключением кислородной области, невелики и соизмеримы с концентрацией ионов двойного слоя. Определение зависимости адсорбции от потенциала в случае активированного угля затрудняется медленностью установления адсорбционного равновесия.

Для определения пнз удобно использовать измерение адсорбции из нейтрального раствора 0,05 N Na_2SO_4 [152]. В этом опыте электрод из неплатинированного угля подвергался сначала катодной, а затем анодной поляризации. Поляризация проводилась против помещенного в тот же раствор вспомогательного платинового электрода, поверхность которого была пренебрежимо мала по сравнению с поверхностью угольного электрода. По мере изменения потенциала измерялось и изменение электропроводности раствора. Очевидно, что при адсорбции из нейтрального раствора, независимо от того, заменяются ли анионы SO_4^{2-} на ионы OH^- или катионы Na^+ на ионы H^+ , электропроводность раствора должна возрастать. Так как анион SO_4^{2-} не проявляет специфической адсорбируемости на активированном угле, то одновременная положительная адсорбция ионов Na^+ и SO_4^{2-} не имеет места. Минимум электропроводности соответствует пнз. Как видно из рис. 4-29, последний лежит при $\varphi = 0,05$ в. Это значение отличается на $\sim 0,1$ в от величины 0,16 в, полученной измерением потенциала, который приобретает обезгаженный уголь (см. 3.2). Причина этого различия, возможно, заключается в следующем. Определение пнз по минимуму электропроводности находящегося в равновесии с углем раствора производилось с угольным электродом, который до проведения опыта на-

ходилась в соприкосновении с кислородом воздуха и на поверхности которого имелся, следовательно, хемосорбированный кислород. Некоторое количество электрохимически неактивного кислорода, несомненно, оставалось на поверхности и после катодной поляризации¹² и могло вызвать наблюдаемое смещение пнз.

Электрохимическая теория адсорбции ионов на угле подтверждается данными по влиянию на адсорбцию ионов поверхностно-активных алифатических соединений (спирты, кетоны) [155]. Адсорбция последних, снижая емкость двойного электрического слоя, должна уменьшать адсорбцию ионов. Действительно, адсорбция анионов положительным углем подавляется при введении в раствор такого рода соединений или при переходе от водных к неводным растворам. В этих же условиях адсорбция катионов, однако, не уменьшается, а даже несколько возрастает. Стражеско показал, что это различие можно объяснить, учитывая полярность указанных органических соединений. Действительно, как нашел впервые Гуи [156], адсорбция алифатических соединений на ртути смещает пнз на несколько десятых вольта в сторону более положительных значений из-за ориентации полярной связи $\overset{+}{C}-\bar{O}$ в адсорбированных частицах положительным углеродным концом к ртути. Такое смещение пнз при заданном потенциале должно привести к снижению адсорбции анионов и к увеличению адсорбции катионов. Закономерности адсорбции органических веществ на активированном угле, по-видимому, схожи с закономерностями адсорбции на ртути [157]. При адсорбции алифатических соединений эффекты, связанные со снижением емкости и с полярностью адсорбированных частиц, складываются, что приводит к резкому падению адсорбции анионов, в то время как в случае адсорбции катионов эффект полярности, имеющий обратный знак, перекомпенсирует влияние снижения емкости [155].

Изоэлектрические сдвиги потенциала на угле измерялись в [45, 158, 159], однако расчеты зависимости адсорбции ионов водорода от потенциала, как это было сделано для металлов группы платины, не проводились. Основная трудность — медленность установления адсорбционного равновесия на угольном электроде, обусловленная в первую очередь медленностью протекания процесса электровосстановления кислорода [160], а также микропористостью активированного угля. В работах [161, 162] было показано, что эта трудность может быть преодолена в случае электродов из активированного сахарного угля и сажи (с содержанием 0,2% Pt/g) и метод потенциометрического титрования в изоэлектрических условиях может быть успешно применен для исследования угольных адсорбентов. Кривые потенциометрического титрования в 0,1 N K₂SO₄, содержащем буферизирующую добавку 10⁻³ N H₃PO₄, оказываются полностью обратимыми в интервале pH 2,4—10. Это позволяет непосредственно найти зависимость пнз от pH раствора и рассчитать Г_{Н+}, ф_r-кривые. Последние представлены на рис. 4-30, из которого следует, что величина Г_{Н+} во всем интервале ф_r уменьшается с ростом pH. Подобная зависимость, как показано выше, характерна и для металлов группы платины. На рис. 4-31 сопоставлены зависимости пнз и пнсз от pH раствора на сажевом электроде. При построе-

¹² Как показал Стражеско [154], даже в случае платинированного угля часть адсорбированного кислорода не восстанавливается в атмосфере водорода.

нии зависимости ппз от рН было принято, что при рН 2,4 в подкисленном растворе 0,1 N K_2SO_4 ппз равен +0,16 в (н.в.э.). Среднее значение сдвига ппз в интервале рН 2,4—10 составляет ~ 20 мв на единицу рН. Сдвиг ппз составляет ~ 30 мв на единицу рН в интервале рН 2,4—6, а в нейтральной области (рН 6—8) — всего ~ 10 мв на единицу рН.

Необходимо отметить ряд осложнений, связанных с особенностями поведения положительного кислородного угля. Последний, как указано выше, адсорбирует кислоты и не адсорбирует щелочи. Однако при длительном соприкосновении кислородного угля со щелочными растворами адсорбция щелочи начинает проявляться, по-видимому, в результате изменения природы связи между углем и адсорбированным кислородом [152]. Опыты по электрофорезу (см. ниже) также показывают, что в щелочных растворах в присутствии кислорода положительный знак заряда угля переходит в отрицательный [163]. Существование таких химических процессов на поверхности угля вытекает также из следующего. Как уже было указано, при адсорбции водородным углем щелочи происходит поглощение газообразного водорода. Водород этот вновь выделяется при десорбции щелочи кислотой. При адсорбции положительным углем кислоты наблюдается поглощение некоторого количества кислорода, которое накладывается на медленно протекающее во времени связывание кислорода в результате автоокиссации активированного угля. В этом смысле поведение

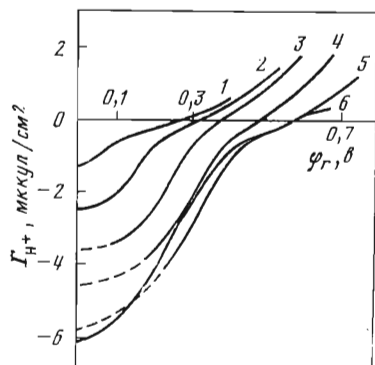
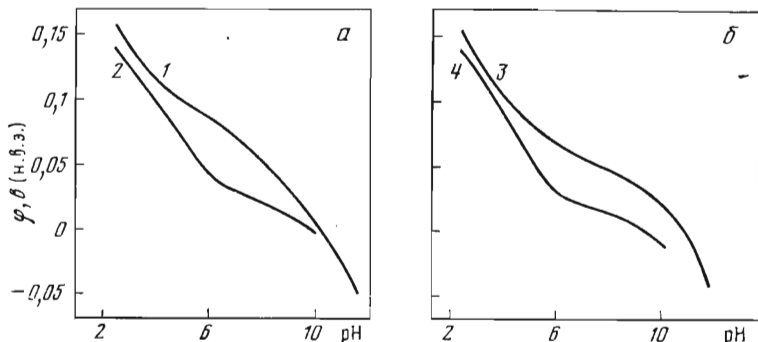


Рис. 4-30. Зависимости свободного заряда поверхности от потенциала на сажевом (1—5) и угольном (6) электродах в 0,1 N K_2SO_4 при различных рН

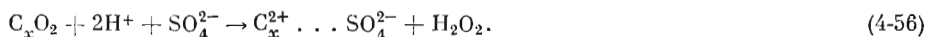
1 — 2,4; 2 — 4; 3 — 6; 4 — 8; 5, 6 — 10. По данным [161, 162]

Рис. 4-31. Зависимости ппз (1, 3) и ппзс (2, 4) от рН в 0,1 N K_2SO_4 для сажевого (а) и угольного (б) электродов. По данным [161, 162]



положительного кислородного угля аналогично поведению отрицательного водородного. Однако, если десорбировать с кислородного угля адсорбированную кислоту добавлением щелочи, выделения кислорода в газовую фазу не происходит, что указывает на его переход в другую, более прочно связанную форму [164].

Как было указано выше [см. уравнение (3-4)], адсорбция кислоты из кислого раствора на обезгаженном угле, на который был посажен кислород из газовой фазы, происходит с образованием воды. Однако если уголь предварительно поместить в раствор кислоты, а затем ввести в раствор достаточно большое количество кислорода, то после установления адсорбционного равновесия в растворе обнаруживается перекись водорода, количество которой примерно соответствует количеству кислорода, поглощаемого из газовой фазы при адсорбции кислоты. Если же уголь, бывший в соприкосновении с кислородом, поместить в воду, удалить из системы кислород продуванием азота, а затем прилить кислоту, то, хотя кислота адсорбируется, перекись водорода практически не образуется [165, 166]. Из этих опытов следует, что «свежеадсорбированный» кислород, по крайней мере на некоторых, не слишком активных участках поверхности угля, ионизируется в кислых растворах не по схеме уравнения (3-4), а по схеме



Полученные результаты доказывают существование различных форм кислорода, адсорбированного на угле: коротко живущей перекисной, переходящей в более прочную форму, ионизация которой обеспечивает большую часть адсорбции анионов и которая в соприкосновении со щелочами с течением времени превращается в обладающие кислыми свойствами поверхностные окислы.

Более обширная информация о различных формах связи кислорода на угле была получена в результате исследования адсорбционных свойств угля, подвергнутого окислению в атмосфере кислорода при 400—500° С [167—169]. Окисленный уголь можно также получить действием озона при комнатной температуре и обработкой угля при 80—90° С в жидкой фазе различными окислителями [170—172]. Такой уголь может содержать 13—15% [173, 174], а по некоторым данным [175] даже большее количество связанного в форме поверхностных окислов кислорода. Среди значительного числа весьма разнообразных по составу и строению кислородсодержащих функциональных групп к настоящему времени обычными методами органической химии установлено наличие на поверхности окисленных углей карбоксильных, лактонных и карбонильных группировок, а также фенольных гидроксильных; содержание этих групп в окисленных углях может быть определено и количественно [170, 176, 177].

Первоначальное истолкование адсорбционных свойств окисленного угля исходило из представления, согласно которому накопление на поверхности больших количеств хемосорбированного кислорода должно приводить к возникновению на границе раздела уголь/раствор значительного дипольного скачка потенциала $\overset{+}{C}-\overset{-}{O}$, смещающего точку нулевого заряда в положительную сторону. Эта мысль, высказанная в виде предположения Фервеем и де Буром [178] для объяснения перехода от избирательной адсорбции анионов к преимущественному поглощению катионов при

окислении угля, была затем обоснована экспериментально в [152]. Из зависимости адсорбции щелочи от потенциала можно сделать вывод о смещении нулевой точки при окислении угля на величину порядка 0,5—0,7 в. Помимо адсорбционных и электрохимических данных, существование на поверхности окисленного угля упомянутого выше дипольного скачка потенциала подтверждается также и другими опытными данными, как, например, увеличением работы выхода электрона при окислении угля [179].

Дополнительный сдвиг пнз в положительную сторону наблюдается при адсорбции на поверхности окисленного угля полярных молекул органических веществ, образующих на границе раздела уголь/раствор положительный, т. е. совпадающий по знаку с дипольным, адсорбционный скачок потенциала. Это находит свое выражение в том, что при добавлении, например, изопропилового спирта или ацетона к воде сорбция катионов окисленным углем, как и в случае отрицательного водородного угля [155], значительно увеличивается [180].

Представление о смещении точки нулевого заряда угля в результате образования на его поверхности дипольного скачка потенциала позволяет объяснить многие свойства окисленного угля. Поверхность этого сорбента имеет, однако, резко неоднородный характер, проявляющийся, в частности, в одновременной адсорбции катионов и анионов, так что чисто электрохимическая трактовка, несомненно, была бы односторонней и не могла бы охватить все наблюдаемые здесь явления. Авторы ряда опубликованных за последние годы работ и обзоров, посвященных окисленным углеродным сорбентам, впадают, однако, в обратную односторонность, связывая их поведение исключительно с химическими особенностями находящихся на поверхности функциональных групп (см., например, [170, 171, 175, 176, 181, 182]), совершенно пренебрегая как особыми электрофизическими свойствами этих сорбентов, так и строением двойных электрических слоев у их поверхности. На принципиальную неправильность такой односторонней трактовки адсорбции ионов на проводящих телах — активных углях — уже указывалось ранее [183, 184]. В настоящее время получены экспериментальные доказательства того, что кислотные (в первую очередь карбоксильные) функциональные группы, с которыми химическая теория и связывает способность окисленных углей к обмену катионов [170, 171], ведут себя на поверхности названных сорбентов совершенно иначе, чем такие же группы, прикрепленные к остову высокополимерного синтетического катионита, отличаясь от последних прежде всего своей резко повышенной протоногенностью. Об этом свидетельствует тот факт, что сорбция катионов на окисленных углях заметно происходит уже при рН 1,0—1,5, т. е. в той области рН, где обменная емкость карбоксильных смол практически равняется нулю [172, 185]. Далее, в отличие от совершенно неактивных в этом смысле карбоксильных катионитов окисленные угли могут служить весьма эффективными катализаторами химических процессов, ускоряемых в растворах H^+ -ионами. Возможные электрохимические причины такой повышенной протоногенности кислотных функциональных групп на поверхности окисленных углей были рассмотрены в [172].

ЛИТЕРАТУРА

1. *E. Lange, R. Berger.*— *Z. Elektrochem.*, **36**, 171 (1930).
2. *A. Slygin, A. Frumkin, W. Medwedowsky.*— *Acta physicochim. URSS*, **4**, 911 (1936).
3. *A. Frumkin, A. Slygin.*— *Acta physicochim. URSS*, **5**, 819 (1936).
4. *А. Н. Фрумкин, А. И. Шлыгин.*— *Изв. АН СССР. Отд. физ.-мат. естеств. наук*, **1936**, 773.
5. *N. Balashova.*— *Z. phys. Chem.*, **207**, 340 (1957).
6. *Н. А. Балашова, Н. С. Меркулова.* Труды 4-го Совещания по электрохимии. М., «Наука», 1959, с. 48.
7. *Н. А. Балашова, В. Е. Казаринов.*— *ДАН СССР*, **157**, 1174 (1964).
8. *Н. А. Балашова, В. Е. Казаринов.*— *Электрохимия*, **1**, 512 (1965).
9. *Н. А. Балашова, В. Е. Казаринов.*— *Успехи химии*, **34**, 1721 (1965).
10. *N. Balashova, V. Kazarinov.*— In: *Electroanalytical chemistry*, vol. 3. A. Bard (Ed.). N. Y., M. Dekker, 1969, p. 136.
11. *А. Н. Фрумкин, О. А. Петрий, Б. Б. Дамаскин.*— *Электрохимия*, **6**, 614 (1970); *J. Electroanal. Chem.*, **27**, 81 (1970).
12. *П. И. Долин, Б. В. Эршлер.*— *Ж. физ. химии*, **14**, 886 (1940); *Acta physicochim. URSS*, **13**, 747 (1940).
13. *A. Frumkin.*— In: *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, vol. 3. P. Delahay (Ed.). N. Y., Intersci., 1963, p. 287.
14. *W. Palmaer.*— *Z. phys. Chem.*, **25**, 265 (1898); **28**, 257 (1899); **36**, 664 (1901).
15. *W. Patrick, P. Bachman.*— *J. Phys. Chem.*, **30**, 134 (1926).
16. *A. Frumkin, A. Obrutschewa.*— *Z. anorg. und allg. Chem.*, **158**, 84 (1926).
17. *A. Frumkin, A. Donde.*— *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, (B), **2**, 1816 (1927); Труды Хим. ин-та им. Л. Я. Карпова, **8**, 3 (1928).
18. *J. Billitzer.*— *Z. phys. Chem.*, **45**, 307 (1903).
19. *I. Kolthoff, T. Kameda.*— *J. Amer. Chem. Soc.*, **51**, 2888 (1929).
20. *A. Frumkin.*— *Physik. Z. Sowjetunion*, **4**, 239 (1933).
21. *А. Н. Фрумкин, А. И. Шлыгин.*— *ДАН СССР*, **2**, 173 (1934).
22. *О. А. Петрий, В. Е. Казаринов, С. Я. Васина.*— *Электрохимия*, **6**, 729 (1970).
23. *Н. А. Балашова, В. Е. Казаринов, М. И. Кулезнева.*— Там же, с. 398.
24. *A. Frumkin, N. Balashova, V. Kazarinov.*— *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 1011 (1966).
25. *O. Petry, A. Frumkin, Yu. Koilov.*— *J. Res. Inst. Catal. Hokkaido Univ.*, **16**, 367 (1968).
26. *О. А. Петрий, Ю. Г. Котлов.*— *Электрохимия*, **4**, 774 (1968).
27. *P. Bowden, E. Rideal.*— *Proc. Roy. Soc. (A)*, **120**, 59 (1928).
28. *P. Bowden.*— *Proc. Roy. Soc. (A)*, **125**, 446 (1929).
29. *J. Butler, G. Armstrong.*— *Proc. Roy. Soc. (A)*, **137**, 604 (1932).
30. *G. Armstrong, F. Himsforth, J. Butler.*— *Proc. Roy. Soc. (A)*, **143**, 89 (1933).
31. *A. Slygin, A. Frumkin.*— *Acta physicochim. URSS*, **3**, 791 (1935).
32. *Р. В. Марвет, О. А. Петрий.*— *Электрохимия*, **1**, 1225 (1965); **3**, 591 (1967).
33. *О. А. Петрий, Р. В. Марвет, А. Н. Фрумкин.*— *Электрохимия*, **3**, 116 (1967).
34. *A. Frumkin.*— *J. Res. Inst. Catal. Hokkaido*, **15**, 61 (1967).
35. *М. Р. Тарасевич, К. А. Радюшкина, Р. Х. Бурштейн.*— *Электрохимия*, **3**, 455 (1967).
36. *W. Böld, M. Breiter.*— *Z. Elektrochem.*, **61**, 897 (1960).
37. *M. Breiter.*— *Electrochim. acta*, **8**, 925 (1963).
38. *Я. Вебер, Ю. Б. Васильев, В. С. Багоцкий.*— *Электрохимия*, **5**, 323 (1969).
39. *A. Frumkin, O. Petry, I. Shchigorev, W. Safonov.*— *Z. phys. Chem.*, **243**, 261 (1970).
40. *М. Р. Тарасевич, В. С. Вилинская.*— *Электрохимия*, **7**, 1200 (1971).
41. *М. Р. Тарасевич, В. А. Богдановская.*— Там же, с. 1519.
42. *A. Frumkin, O. Petry, R. Marvet.*— *J. Electroanal. Chem.*, **12**, 504 (1966).
43. *В. В. Тополев, О. А. Петрий.*— *Электрохимия*, **6**, 1726 (1970).
44. *А. Н. Фрумкин, Ж. Н. Малышева, О. А. Петрий, В. Е. Казаринов.*— *Электрохимия*, **8**, 599 (1972).
45. *А. Н. Фрумкин, Е. А. Пономаренко, Р. Х. Бурштейн.*— *ДАН СССР*, **149**, 1123 (1963).
46. *А. Д. Обручева.*— *Ж. физ. химии*, **32**, 2155 (1958).
47. *А. Д. Обручева.*— *ДАН СССР*, **120**, 1072 (1958); **141**, 1413 (1961); **142**, 859 (1962).

48. A. Frumkin, O. Petry. — Abh. Sächs. Akad. Wiss. Leipzig. Math. naturwiss. Kl., 49, 17 (1968).
49. P. Delahay, D. Mohilner. — J. Amer. Chem. Soc., 84, 4247 (1962).
50. P. Delahay. — J. Phys. Chem., 67, 135 (1963); 68, 981 (1964).
51. F. Joliot-Curie. — J. chim. et phys., 27, 119 (1930).
52. В. Е. Казаринов. — Электрохимия, 2, 1170 (1966); 8, 393 (1972).
53. G. Aniason. — J. Phys. Chem., 55, 1286 (1951).
54. K. Schwabe. — Isotopen Techn., 1, 175 (1960–1961).
55. K. Schwabe, W. Schwenke. — Electrochim. acta, 9, 1003 (1964).
56. H. Wroblowa, M. Green. — Electrochim. acta, 8, 679 (1963).
57. W. Heiland, E. Gileadi, J. Bockris. — J. Phys. Chem., 70, 1207 (1966).
58. E. Gileadi, B. Rubin, J. Bockris. — J. Phys. Chem., 69, 3335 (1965).
59. I. Kafalos, H. Gatos. — Rev. Sci. Instr., 29, 47 (1958).
60. G. Horanyi, J. Solt, F. Nagy. — J. Electroanal. Chem., 31, 87 (1971).
61. В. В. Городецкий, А. П. Букин, Е. Г. Шаповалова. — В кн.: Двойной слой и адсорбция на твердых электродах, IV. Изд. Тартуского ун-та, 1975, с. 70.
62. M. Haissinsky. — J. chim. et phys., 30, 27 (1933).
63. M. Haissinsky. — Experimentia, 8, 125 (1952).
64. И. Е. Старик. Основы радиохимии. М., Изд-во АН СССР, 1959.
65. M. Green, D. Swinkels, J. Bockris. — Rev. Sci. Instrum., 33, 18 (1962).
66. В. Е. Казаринов, С. Я. Васина, О. А. Петрий, В. В. Тополев. — Электрохимия, 9, 1123 (1973).
67. А. Н. Фрумкин. — Электрохимия, 2, 387 (1966).
68. A. Frumkin, O. Petry, A. Kossaya, V. Entina, V. Topolev. — J. Electroanal. Chem., 16, 175 (1968).
69. А. Н. Фрумкин, О. А. Петрий, Р. В. Марвет. — Электрохимия, 3, 1311 (1967).
70. О. А. Петрий, А. М. Косая, Ю. М. Тюрин. — Электрохимия, 3, 617 (1967).
71. А. Н. Фрумкин, О. А. Петрий, А. М. Косая. — Электрохимия, 4, 475 (1968).
72. В. С. Энтина, О. А. Петрий. — Там же, с. 457.
73. О. А. Петрий, А. Н. Фрумкин, Ю. Г. Котлов. — Электрохимия, 5, 476, 735 (1969).
74. О. А. Петрий, Ю. Г. Котлов. — Электрохимия, 4, 774 (1968).
75. А. Н. Фрумкин, О. А. Петрий, Ю. Г. Котлов. — Электрохимия, 5, 1214 (1969).
76. О. А. Петрий, А. Н. Фрумкин, В. В. Тополев. — Там же, с. 1104.
77. О. А. Петрий, Неген Ван Туе. — Электрохимия, 5, 494 (1969); 6, 408 (1970).
78. О. А. Петрий, Неген Ван Туе, Ю. Г. Котлов. — Электрохимия, 5, 1108 (1969).
79. О. А. Петрий, А. Н. Фрумкин, И. Г. Щигорев. — Электрохимия, 6, 400 (1970).
80. A. Frumkin, O. Petry. — Electrochim. acta, 15, 391 (1970).
81. B. Damaskin, O. Petrii, V. Batrakov. Adsorption of organic compounds on electrodes. N. Y., Plenum Press, 1971.
82. В. Е. Казаринов, О. А. Петрий, В. В. Тополев, А. В. Лосев. — Электрохимия, 7, 1365 (1971).
83. Б. И. Подловченко, Н. А. Энштейн. — Электрохимия, 8, 613, 1522 (1972); 9, 779, 1194, 1864 (1973).
84. B. Podlovchenko, N. Epshtein, A. Frumkin. — J. Electroanal. Chem., 53, 95 (1974).
85. A. Frumkin, O. Petrii. — Electrochim. acta, 20, 347 (1975).
86. А. Н. Фрумкин. — Ж. физ. химии, 30, 2066 (1956).
87. R. Parsons. — Proceedings 2nd Congress on Surface Activity and Electrical Phenomena 1957. London, Butterworths, 1957, p. 38.
88. O. Esin, B. Markov. — Acta physicochim. URSS, 10, 353 (1939); О. А. Есин, В. М. Шихов. — Ж. физ. химии, 17, 236 (1943).
89. Б. В. Эршлер. — Ж. физ. химии, 20, 679 (1946).
90. R. Parsons. — Modern aspects of electrochemistry, vol. 1. J. Bockris, B. Conway (Eds.). N. Y. Plenum Press, 1954, p. 103; Некоторые проблемы современной электрохимии. Под ред. Дж. Бокриса и Б. Конуэя. М., ИЛ, 1958, с. 125.
91. В. Г. Левин, В. А. Кирьянов, В. С. Крылов. — ДАН СССР, 135, 1425 (1960).
92. L. Rogers, A. Stehney. — J. Electrochem. Soc., 95, 25 (1949); J. Byrnes, L. Rogers. — J. Electrochem. Soc., 98, 457 (1951).
93. A. Frumkin, G. Mansurov, V. Kazarinov, N. Balashova. — Coll. Czech. Chem. Commun., 31, 806 (1966).
94. Г. Н. Мансуров, В. Е. Казаринов, Н. А. Балашова. — Электрохимия, 2, 1438 (1966).

95. Г. Н. Мансуров, Н. А. Балашова, В. Е. Казаринов.— *Электрохимия*, 4, 641 (1968).
96. V. Bagotsky, Yu. Vassilyev, J. Weber, J. Pirtskhalava.— *J. Electroanal. Chem.*, 27, 31 (1970).
97. Н. А. Балашова.— *Ж. физ. химии*, 32, 2266 (1958).
98. В. Е. Казаринов, Н. А. Балашова.— *ДАН СССР*, 139, 641 (1961).
99. М. И. Кулезиева, Н. А. Балашова.— *Электрохимия*, 7, 448 (1971).
100. Н. А. Балашова, Н. Т. Горозова.— *Электрохимия*, 8, 760 (1972).
101. W. Lorenz.— *Z. phys. Chem.*, 218, 272 (1961); 219, 421 (1962); 224, 145 (1963); 232, 176 (1966); 244, 65 (1970); 248, 161 (1971); 252, 374 (1973); 253, 243 (1973); 254, 123 (1973).
102. В. Е. Казаринов, О. А. Петрий, Ж. Н. Малышева.— *Электрохимия*, 8, 924 (1972).
103. Н. А. Балашова, А. Н. Фрумкин.— *ДАН СССР*, 20, 449 (1938).
104. З. А. Иофа, Л. А. Медведева.— *ДАН СССР*, 69, 213 (1949).
105. З. А. Иофа, Э. И. Ляловецкая, К. Ш. Шарифов.— *ДАН СССР*, 84, 543 (1952).
106. З. А. Иофа, Г. Б. Рождественская.— *ДАН СССР*, 91, 1159 (1953).
107. А. Н. Фрумкин.— *Успехи химии*, 24, 933 (1955).
108. О. А. Петрий, Ж. Н. Малышева, В. Е. Казаринов.— *Электрохимия*, 7, 1754 (1971).
109. Т. Я. Колотыркина, О. А. Петрий, В. Е. Казаринов.— *Электрохимия*, 10, 1352 (1974).
110. Г. П. Хомченко, А. Ф. Лунев, К. Н. Богдановская.— *Электрохимия*, 1, 1352 (1965).
111. О. А. Петрий, А. Н. Фрумкин, Ю. Г. Котлов.— *Электрохимия*, 6, 725 (1970).
112. R. Perkins, T. Andersen.— *Modern aspects of electrochemistry*, vol. 5. J. Bockris (Ed.). N. Y., Plenum Press, 1969, p. 203; Современные проблемы электрохимии, Под ред. Дж. Бокриса. М., «Мир», 1971, с. 194.
113. В. Л. Хейфец, Б. С. Красиков.— *Ж. физ. химии*, 31, 1992 (1957).
114. E. Gileadi, S. Argade, J. Bockris.— *J. Phys. Chem.*, 70, 2044 (1966).
115. J. Bockris, S. Argade, E. Gileadi.— *Electrochim. acta*, 14, 1259 (1969).
116. А. И. Шлыгин.— *Изв. АН КазССР. Серия хим.*, вып. 3, 6 (1949).
117. Р. Нотоя, О. А. Петрий, С. Я. Васина, А. Н. Фрумкин.— *Электрохимия*, 8, 904 (1972).
118. О. А. Петрий, Т. Я. Колотыркина.— *Электрохимия*, 9, 254 (1973).
119. А. Н. Фрумкин, О. А. Петрий, Т. Я. Колотыркина.— *Электрохимия*, 10, 1741 (1974).
120. А. Н. Фрумкин, О. А. Петрий, Т. Я. Колотыркина-Сафонова.— *ДАН СССР*, 222, 1159 (1975).
121. О. А. Петрий, Т. Я. Колотыркина-Сафонова.— В кн.: Двойной слой и адсорбция на твердых электродах, IV. Изд. Тартуского ун-та, 1975, с. 234.
122. Р. Нотоя, О. А. Петрий.— *ДАН СССР*, 226, 1117 (1976).
123. О. А. Петрий, Ю. Г. Котлов.— *Электрохимия*, 6, 404 (1970).
124. Т. Я. Колотыркина-Сафонова. Канд. дис. Москва, МГУ, 1975.
125. V. Grafov, E. Pekar, O. Petrii.— *J. Electroanal. Chem.*, 40, 179 (1972).
126. А. Я. Гохштейн. Поверхностное натяжение твердых тел и адсорбция. М., «Наука», 1976.
127. T. Beck.— *J. Phys. Chem.*, 73, 466 (1969).
128. R. Fredlein, A. Damjanović, J. Bockris.— *Surface Sci.*, 25, 161 (1971).
129. J. Morcos.— *J. Electroanal. Chem.*, 20, 479 (1969); 62, 313 (1975).
130. А. Н. Фрумкин, О. А. Петрий.— *ДАН СССР*, 196, 1387 (1971).
131. H. Dahms, M. Green.— *J. Electrochem. Soc.*, 110, 466 (1963).
132. M. Green, H. Dahms.— *J. Electrochem. Soc.*, 110, 1075 (1963).
133. В. Е. Казаринов, Г. Н. Мансуров.— *Электрохимия*, 2, 1338 (1966).
134. А. Н. Фрумкин, В. Е. Казаринов, Г. Я. Тысячная.— *ДАН СССР*, 198, 145 (1971).
135. В. Е. Казаринов, А. Н. Фрумкин, Е. А. Пономаренко, В. Н. Андреев.— *Электрохимия*, 11, 860 (1975).
136. E. Gileadi, L. Duić, J. Bockris.— *Electrochim. acta*, 13, 1915 (1968).
137. E. Gileadi.— *J. Electroanal. Chem.*, 11, 137 (1966); 30, 115 (1971).
138. F. Bartell, E. Miller.— *J. Amer. Chem. Soc.*, 44, 1866 (1922); 45, 1106 (1923).
139. E. Miller.— *J. Amer. Chem. Soc.*, 46, 1150 (1924); 47, 1270 (1925).
140. E. Miller.— *J. Phys. Chem.*, 30, 1031, 1162 (1926); 31, 1197 (1927).
141. B. Bruns, A. Frumkin.— *Z. phys. Chem. (A)*, 141, 171 (1929).

142. A. Frumkin. — Kolloid-Z., 51, 123 (1930).
143. R. Burstein, A. Frumkin. — Z. phys. Chem. (A), 141, 158, 219 (1929).
144. R. Burstein, A. Frumkin, D. Lawrowskaja. — Z. phys. Chem. (A), 150, 421 (1930).
145. A. Frumkin, R. Burstein, P. Lewin. — Z. phys. Chem. (A), 157, 442 (1931).
146. С. Д. Левина. — Успехи химии, 9, 196 (1940).
147. Р. Х. Бурштейн, П. И. Левин, С. М. Петров. — Ж. физ. химии, 5, 209 (1934).
148. S. Lewina, A. Frumkin, A. Lunew. — Acta physicochim. URSS, 11, 59 (1939).
149. Б. П. Брунс, А. Н. Фрумкин. — Ж. физ. химии, 1, 219 (1930); Z. physik. Chem. (A), 147, 125 (1930).
150. A. Frumkin. — J. Electroanalyt. Chem., 64, 247 (1975).
151. S. Petrov, R. Burstein, P. Kiseleva. — Acta physicochim. URSS, 11, 59 (1939).
152. Е. М. Кучинский, Р. Х. Бурштейн, А. Н. Фрумкин. — Ж. физ. химии, 14, 441 (1940); Acta physicochim. URSS, 12, 795 (1940).
153. B. Bruns, R. Burstein, N. Fedotov, M. Liwshitz. — Acta physicochim. URSS, 8, 47 (1938).
154. Д. Н. Стражеско, Е. С. Мацкевич. — Электрохимия, 1, 292 (1965).
155. Д. Н. Стражеско. — ДАН СССР, 102, 775 (1955).
156. G. Gouy. — Ann. chim. et phys., (8), 8, 291 (1906); 9, 75 (1906).
157. A. Frumkin. — Rec. trav. chim. P. B., 48, 288 (1929).
158. Е. А. Пономаренко, А. Н. Фрумкин, Р. Х. Бурштейн. — Изв. АН СССР. Серия хим., 1963, 1549.
159. A. Soffer, M. Folman. — J. Electroanalyt. Chem., 38, 25 (1972).
160. Е. С. Мацкевич, М. Г. Васильев, Д. Н. Стражеско. ДАН УССР, 1617 (1964).
161. А. Н. Фрумкин, А. А. Коробанов, В. С. Вилинская, Р. Х. Бурштейн. — ДАН СССР, 229, 153 (1976).
162. А. Н. Фрумкин, А. А. Коробанов, В. С. Вилинская, Р. Х. Бурштейн. — Электрохимия, 14, 104 (1978).
163. N. Bach, A. Zimin. — Acta physicochim. URSS, 7, 451 (1937).
164. B. Bruns, A. Pilojan. — Z. phys. Chem. (A), 155, 77 (1931).
165. Р. Х. Бурштейн, А. Н. Фрумкин. — ДАН СССР, 32, 327 (1941).
166. Р. Х. Бурштейн, Н. Б. Миллер. — Ж. физ. химии, 23, 43 (1949).
167. H. Kruyt, G. de Kadt. — Kolloid-Z., 47, 44 (1929).
168. H. Kruyt, G. de Kadt. — Kolloid-chem. Beihefte, 32, 249 (1931).
169. M. Dubinin. — Z. phys. Chem. (A), 150, 145 (1931).
170. H. Boehm. — Advances in Catalysis, vol. 16. N. Y. — London, Acad. Press, 1966, p. 179.
171. И. А. Кузин. — ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 13, 551 (1968).
172. Д. Н. Стражеско, З. Д. Скрипник, И. А. Тарковская. — В кн.: Углеродные адсорбенты и их применение в промышленности, вып. 1. Пермь, 1969, с. 110.
173. U. Hofmann, G. Ohlerich. — Angew. Chem., 62, 16 (1950).
174. М. М. Дубинин. — Успехи химии, 24, 513 (1955).
175. V. Garten, D. Weiss. — Rev. Pure and Appl. Chem., 7, 69 (1957).
176. J. Donnet. — Carbon, 6, 161 (1968).
177. Th. v. d. Plas. Physical and chemical aspects of adsorbents and catalysis. N. Y., Acad. Press, 1970, p. 425.
178. E. Verway, J. de Boer. — Rec. trav. chim. P. B., 55, 675 (1936).
179. Л. А. Фокина, Н. А. Шурмовская, Р. Х. Бурштейн. — Кинетика и катализ, 4, 143 (1963).
180. Д. Н. Стражеско, И. А. Тарковская, Л. Л. Червяцова. — Ж. неорг. химии, 3, 109 (1958).
181. H. Boehm, E. Diehl, K. Sappock. — Angew. Chem., 76, 742 (1969).
182. V. Garten, D. Weiss. — Austral. J. Chem., 8, 68 (1955); 10, 309 (1957).
183. A. Frumkin. — Phys. Z. Sowiet Union, 4, 287 (1933).
184. А. Н. Фрумкин. — В кн.: Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции. М., Изд-во МГУ, 1957, с. 53.
185. З. Д. Скрипник, Д. Н. Стражеско. — В кн.: Теория ионного обмена и хроматография. М., «Наука», 1968, с. 32.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛОВ НУЛЕВОГО ЗАРЯДА НА ОСНОВЕ ЯВЛЕНИЙ, ОТРАЖАЮЩИХ СВОЙСТВА ДИФфуЗНОЙ ЧАСТИ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ

Ряд методов определения пнз основан на том, что изменение потенциала электрода по отношению к пнз вызывает изменение строения и доступных измерению свойств диффузной части двойного слоя. Если можно предположить, что сопровождающее это изменение потенциала изменение состава плотной части двойного слоя не оказывает заметного влияния на измеряемые свойства границы раздела, то из результатов измерений можно сделать выводы о потенциале электрода, при котором исчезает электрическое поле в пределах диффузного слоя. В отсутствие специфической адсорбции этот потенциал следует рассматривать как потенциал нулевого свободного заряда. Такого рода методы определения потенциала нулевого свободного заряда обсуждаются в настоящей главе.

§5.1. Минимум дифференциальной емкости

Важнейшим среди указанных методов является определение положения минимума на кривой, выражающей зависимость дифференциальной емкости C от потенциала электрода ϕ .

Согласно Грэму [1], при отсутствии специфической адсорбции ионов двойной электрический слой можно моделировать при помощи двух последовательно соединенных конденсаторов с емкостями C_1 и C_2 , где C_1 — емкость плотного слоя (слоя Гельмгольца), а C_2 — емкость диффузного слоя (слоя Гуи). Отсюда следует, что между измеренной емкостью электрода C и величинами C_1 и C_2 при данном заряде электрода e существует следующее соотношение [1, 2]:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2}. \quad (5-1)$$

Как было показано недавно Дамаскиным [3, 4], соотношение (5-1) оказывается в первом приближении справедливым и в условиях слабой специфической адсорбции, не вызывающей перезарядки поверхности электрода, например при специфической адсорбции катионов Cs^+ .

Обозначим падение потенциала в диффузном слое через ψ_1 . Из количественной теории диффузного слоя, которая была дана Гуи [5]¹, следует, что

¹ Количественные соотношения теории диффузного слоя были выведены, хотя и значительно позже, но независимо, и Чапменом [6], в связи с чем эту теорию в литературе часто называют теорией Гуи—Чапмена, что представляется исторически неоправданным. Впоследствии был сделан ряд попыток внести уточнения в теорию Гуи (см., например, [7, 8]), которые, однако, не привели к практически используемым результатам. Теория Гуи получила опытное подтверждение в неожиданно широком интервале концентраций, быть может, из-за взаимной компенсации различных источников ошибок.

для симметричного z , z -валентного электролита при отсутствии специфической адсорбции [9, 10]

$$\psi_1 = \frac{2RT}{|z|F} \operatorname{arcsch} \left(\frac{e}{2A\sqrt{c}} \right) \quad (5-2)$$

и

$$C_2 = \frac{d\varepsilon}{d\psi_1} = \frac{|z|F}{2RT} \sqrt{4A^2c + \varepsilon^2}, \quad (5-3)$$

где $A = \sqrt{D_2RT/2\pi}$; c — объемная концентрация электролита (в *моль/см³*); D_2 — диэлектрическая постоянная в пределах слоя Гуи, которую обычно приравнивают диэлектрической постоянной в объеме раствора D . Подставляя в уравнение (5-3) численные значения входящих в них величин, получаем для водного раствора z , z -валентного электролита при 25° С

$$C_2 = 19,5 |z| \sqrt{15\delta c + \varepsilon^2}, \quad (5-4)$$

где c выражено в *моль/л*, ε — в *мккул/см²* и C_2 — в *мкф/см²*.

Из уравнений (5-3) и (5-4) следует, что зависимость C_2 от ε проходит через минимум при $\varepsilon = 0$ и в этой точке уменьшается с разбавлением пропорционально $\sqrt{c}$. Поскольку C_1 сравнительно мало зависит от концентрации ², то согласно уравнению (5-1) в достаточно разбавленных растворах вблизи $\varepsilon = 0$ $C \approx C_2$. Таким образом, на кривой, выражающей зависимость емкости от потенциала, в достаточно разбавленных растворах и в отсутствие специфической адсорбции при потенциале нулевого свободного заряда должен наблюдаться минимум дифференциальной емкости.

Этот же результат был получен ранее Фрумкиным и Ворсиной [11, 12] на основании теории Штерна [13]. В то время как в схеме Грэма при $\varepsilon = \text{const}$ суммируются разности потенциалов, возникающие в пределах плотного слоя и слоя Гуи, в теории Штерна при $\varphi = \text{const}$ суммировались заряды ионов, находящихся в пределах плотной и диффузной частей двойного слоя ε_1 и ε_2 :

$$\varepsilon = -\varepsilon_1 - \varepsilon_2 = 4cd |z| F \operatorname{sh} \left(\frac{|z| F \psi_1}{RT} \right) + 2A \sqrt{c} \operatorname{sh} \left(\frac{|z| F \psi_1}{2RT} \right), \quad (5-5)$$

где d — средний радиус иона.

Расчет по теории Штерна содержит ошибку, так как при отсутствии специфической адсорбции фактически дважды учитываются заряды ионов, находящихся на внешней плоскости Гельмгольца. Но поскольку в достаточно разбавленных растворах вблизи низ доминирующее значение приобретает второй член правой части уравнения (5-5), рассчитанный по теории диффузного слоя Гуи, то расчет по теории Штерна приводит к тем же выводам о связи между потенциалом нулевого свободного заряда и положением минимума на кривой дифференциальной емкости, что и модель Грэма.

Возможность определения потенциала нулевого заряда путем измерения емкости двойного слоя в разбавленных растворах была впервые экспериментально показана в [11]. С использованием методики, разработанной в [14], были проведены прямые измерения дифференциальной емкости

² Согласно модели Грэма [1, 2], при отсутствии специфической адсорбции C_1 вообще не зависит от концентрации. Как показано в [3, 4], этот вывод распространяется и на системы со слабой специфической адсорбцией.

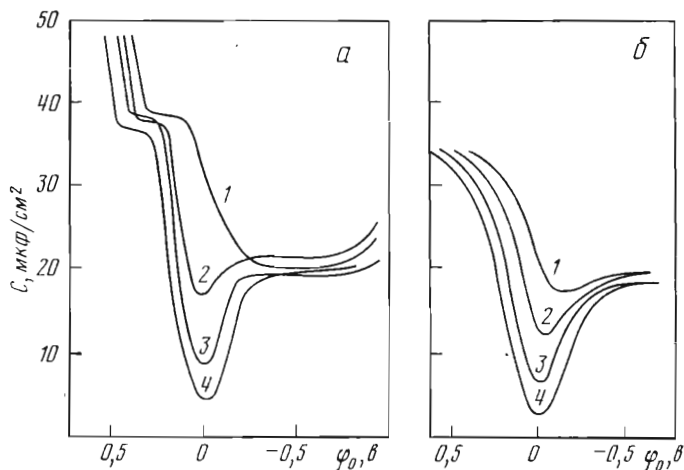


Рис. 5-1. Сопоставление экспериментальных (а) и рассчитанных по теории Штерна (б) кривых дифференциальной емкости ртутного электрода в растворах

1 — 0,1 N KCl; 2 — 0,01 N KCl; 3 — 0,001 N KCl; 4 — 0,0001 N HCl. По данным [11]

двойного слоя в широкой области потенциалов путем одновременного наложения на большой покоящийся ртутный электрод постоянного тока поляризации и переменного тока частотой 1 гц. Так были получены кривые зависимости емкости двойного слоя от потенциала на ртутном электроде в растворах соляной кислоты 10^{-3} — 10^{-4} N и хлористого калия концентраций 1, 10^{-1} , 10^{-2} и 10^{-3} N. В согласии с теорией на кривых, снятых в растворах с концентрацией меньше 10^{-1} N, наблюдался минимум, углубляющийся с разбавлением раствора (рис. 5-1). Проведенное сопоставление результатов измерений со значениями дифференциальной емкости, вычисленными по теории Штерна, показало, что форма экспериментальных кривых в разбавленных растворах при небольших зарядах поверхности характеризует изменение диффузности двойного слоя. Потенциал минимума соответствовал потенциалу нулевого заряда, определенному из электрокапиллярных измерений. При этом потенциале наблюдалась максимальная диффузность двойного слоя.

Метод определения потенциала нулевого заряда путем измерений потенциала минимальной емкости двойного слоя предполагает проведение измерений в разбавленных растворах симметричных электролитов, состоящих из поверхностно-неактивных ионов. Так как надежность определения потенциала нулевого заряда возрастает с разбавлением раствора и снижением зарядности ионов, то для этой цели целесообразно применять 10^{-3} — 10^{-4} N растворы 1,1-валентных электролитов и притом, в случае большинства электродов, в связи с малой адсорбируемостью иона F^- , фторидов щелочных металлов. Однако на некоторых электродах, как, например, на олове, фтор-ион оказывается поверхностно-активным, и оптимальные результаты получаются с перхлоратами. При прочих равных условиях в согласии с уравнением (5-1) хорошо выраженный минимум на C, φ -кривой появляется при тем более высокой концентрации, чем меньшее разбавле-

ние требуется для осуществления неравенства $C_2 \ll C_1$, т. е. чем больше емкость плотного слоя. Так, например, в то время как на ртутном электроде минимум на C , φ -кривой делается заметным лишь при разбавлении до $10^{-2} N$ концентрации, в случае галлиевого электрода [15], на котором емкость плотной части двойного слоя значительно превышает емкость плотного слоя ртутного электрода (значения C в $1 N$ NaClO_4 при пнз 77 и 31 мкф/см^2 соответственно), минимум наблюдается на C , φ -кривой $0,1 N$ раствора (рис. 5-2).

В несимметричных поверхностно-неактивных электролитах, из коих наибольшее практическое значение для определения пнз имеют растворы

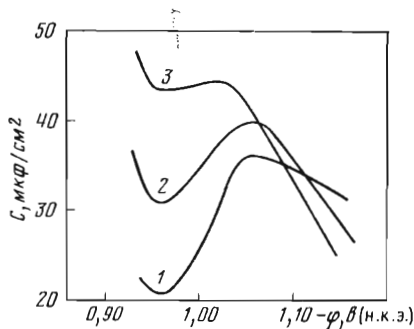


Рис. 5-2. Кривые дифференциальной емкости галлиевого электрода в растворах

1 — $0,01 N \text{HClO}_4$; 2 — $0,01 N \text{HClO}_4 + 0,025 N \text{NaClO}_4$;
3 — $0,01 N \text{HClO}_4 + 0,09 N \text{NaClO}_4$.
По данным [15]

сульфатов, минимум на кривой дифференциальной емкости сдвигается в сторону более отрицательных значений ε в случае более высокой зарядности аниона и в положительную — в противном случае. Для 1 : 2- и 2 : 1-зарядных электролитов величина $|\psi_1|$, соответствующая минимуму C_2 , составляет, согласно теории диффузного слоя, 16 мв [16, 17]. Сдвиг минимума на C , φ -кривой относительно пнз приближается к этому значению по мере разбавления раствора. Так, на ртутном электроде в $0,01 N$ растворе Na_2SO_4 он составляет $\sim 31 \text{ мв}$ [17].

При специфической адсорбции аниона электролита потенциал минимума на C , φ -кривой сдвигается в отрицательную сторону, а в случае специфической адсорбции катиона — в положительную. Минимум делается при этом менее глубоким, а потенциал его уже не совпадает с $\varphi_{\varepsilon=0}$ [18] (смещение минимума C , φ -кривой превышает смещение $\varphi_{\varepsilon=0}$). Потенциал минимума C , φ -кривой в этом случае зависит от концентрации раствора. Определяя эту зависимость в области достаточно разбавленных растворов и экстраполируя на бесконечное разбавление, можно определить неискаженное специфической адсорбцией значение пнз [15, 19].

В несколько измененном виде метод измерения дифференциальной емкости двойного слоя применим для определения $\varphi_{\varepsilon=0}$ и в более концентрированных растворах поверхностно-активных ионов [20]. Для такого определения необходимо предварительно выяснить, при каком потенциале поверхностно-активные ионы полностью десорбируются с исследуемого электрода. Критерием десорбции является слияние при этом потенциале кривых емкости, снятых в растворах поверхностно-неактивных ионов и в исследуемом растворе той же концентрации. Определив пнз в растворе поверхностно-неактивного электролита, интегрированием кривой дифференциальной емкости находят заряд при потенциале десорбции поверх-

ностно-активных ионов. Пользуясь этой величиной заряда, можно определить значение $\varphi_{e=0}$, смещенное в результате специфической адсорбции, обратным интегрированием кривых дифференциальной емкости, снятых в исследуемых растворах.

Доступность определения зависимости емкости от потенциала была значительно увеличена благодаря переходу к мостовой схеме, разделяющей емкостную и омическую компоненты импеданса, и отработке методики, позволяющей проводить измерения емкости на растущей капле капельного электрода [21] (о технике измерений емкости см. также [22, 23]). Применение капельного электрода позволило снизить требования, предъявляемые к очистке раствора от органических загрязнений, роль которых как источника ошибок при измерениях емкости была впервые показана в [24]. Следует, однако, подчеркнуть, что метод измерения емкости дает однозначную информацию о свойствах двойного слоя лишь при выполнении некоторых условий. Это необходимо учитывать при оценке надежности полученных этим методом значений Π и ζ . В первую очередь необходимо, чтобы электричество, подводимое к границе электрод/электролит, расходовалось только на зарядку двойного слоя (условие идеальной поляризуемости). Именно поэтому в качестве объекта большинства исследований двойного слоя, проводимых путем электрических измерений емкости, выбиралась ртуть, обладающая в ряде электролитов идеальной поляризуемостью в широкой области потенциалов. Благодаря идеальной поляризуемости на ртути не наблюдается практически частотной зависимости емкостной составляющей импеданса до частот порядка 10^6 гц [25, 26].

В дальнейших работах оценка частотной зависимости измеряемой емкостной составляющей импеданса использовалась в качестве одного из критериев соответствия этой величины емкости двойного слоя. Зависимость емкости от частоты может возникать также вследствие неравнодоступности поверхности электрода, приводящей к снижению измеряемого значения емкости с повышением частоты. Опасность неравномерного распределения поляризации переменным током возрастает по мере разбавления электролита и роста его омического сопротивления. Она зависит также от геометрии расположения электродов и особенно велика при использовании электродов с большими линейными размерами, как в [11, 12], что заставляет проводить в этих условиях измерения с токами низкой частоты. Однако снижение частоты переменного тока повышает требования, предъявляемые к идеальной поляризуемости электрода [27]. Неравнодоступность поверхности может, в частности, возникать вследствие проникновения (затекания) тонкой пленки электролита между стеклянными стенками капилляра и металлом [28], что имеет место и при использовании капельного электрода. Свободная поверхность капли и поверхность, контактирующая с тонкой пленкой электролита, находятся, очевидно, в очень различных условиях по отношению к поляризации электрода переменным током. Влияние затекания на зависимость измеряемой емкости от частоты может быть рассмотрено и учтено с помощью модели трансмиссионной линии [29, 30].

Другим критерием является соответствие измеренных значений емкости при различных концентрациях раствора уравнению (5-1). Такая проверка предполагает отсутствие значительной специфической адсорбции, так как только в этом случае величина C_1 не зависит от концентрации элект-

тролита [2, 3]. Величину C_1 можно определить из измерений дифференциальной емкости в относительно концентрированных растворах (т. е. в условиях, когда суммарная емкость всего двойного слоя мало отличается от величины C_1), внося поправку на емкость диффузного слоя согласно уравнениям (5-1) и (5-3). С помощью найденной таким образом величины C_1 и вычисленной по теории диффузного двойного слоя величины C_2 по уравнению (5-1) может быть рассчитана и сопоставлена с опытной C , φ -кривая при любом разбавлении электролита. Такие расчеты были впервые проведены Грэмом [1, 2] для ртути в растворах NaF.

Удобный графический метод проверки соответствия полученных значений емкости теории двойного электрического слоя был предложен Парсоном и Цобелем [31]. Согласно этому методу строится зависимость опытного значения $1/C$ от вычисленной величины $1/C_2$ при постоянном, например нулевом, заряде поверхности. В отсутствие значительной специфической адсорбции эта зависимость должна описываться прямой линией с тангенсом угла наклона, равным единице, как это было экспериментально подтверждено на ртути.

Кроме ртути, метод определения потенциала нулевого свободного заряда по потенциалу минимума емкости был применен и к другим жидким металлам: к амальгамам таллия [32] и индия [33], к галлию [15, 34], к сплавам галлия с индием [34, 35] и галлия с таллием [36]. Для 40%-ной амальгамы Tl в разбавленных растворах NaF получено значение $\varphi_{e=0} = -0,645$ в, которое удовлетворительно согласуется со значением $\varphi_{Q'=0} = -0,65$ в для 41,5%-ной амальгамы в 1 N Na₂SO₄, найденным из электрокапиллярных измерений [37]. При переходе к более разбавленным амальгамам Tl из-за роста равновесной концентрации ионов Tl⁺ при потенциалах, близких к $\varphi_{e=0}$, на измеряемую емкость двойного слоя накладывается псевдоемкость реакции $Tl \rightleftharpoons Tl^+ + e^-$, и определение пнз по минимуму емкости становится невозможным.

Значение $\varphi_{e=0} = -0,69$ в для галлия, полученное по положению минимума емкости в разбавленных растворах HClO₄ (см. рис. 5-2), совпадает со значениями, полученными из электрокапиллярных кривых [38—40] и прямым определением заряда [38]. Однако применение критерия Парсона и Цобеля к этому случаю дало несколько неожиданной результат. А именно, зависимость $1/C$ от $1/C_2$ при $e = 0$ оказалась прямолинейной, но с наклоном, который соответствовал значению $D_2 \approx 120$ вместо $D \approx 80$ [41]. К сожалению, окисление Ga, наступающее при концентрации HClO₄ ниже 10^{-2} N, ограничивает интервал концентраций, в котором может быть прослежена зависимость $1/C$ от $1/C_2$ на галлии. В связи с этим, вероятно, преждевременно пытаться дать теоретическое истолкование этому наблюдению, хотя возможность отклонения значения диэлектрической постоянной в пределах диффузного слоя от ее объемного значения не исключена. На это, в частности, указывает проникновение влияния соприкосновения с чужеродной фазой в жидкость на значительную глубину [42].

В литературе, однако, возможность отклонения величины D_2 от D в случае ртути рассматривалась лишь с точки зрения снижения $\bar{D}$ в результате диэлектрического насыщения [43—45] (см. также [46]). Отличие явлений на границе с галлием от явлений на границе с ртутью можно было бы связать с явно выраженной «гидрофильностью» галлия [47]. Однако, как было уже указано, имеющийся пока опытный материал недостаточен

для окончательных выводов. На границе разбавленных растворов HClO_4 со сплавом $\text{Ga} + \text{In}$ наклон зависимости $1/C$ от $1/C_2$, которая может быть прослежена в более широком интервале концентраций, имеет нормальное, равное единичное значение. Из-за преимущественной адсорбируемости индия поверхностные свойства этого сплава приближаются к поверхностным свойствам металлического индия.

Метод прямого измерения дифференциальной емкости двойного слоя представляется особенно ценным в связи с возможностью его применения для определения свойств двойного слоя, и в частности пнз твердых электродов.

Первые измерения емкости двойного электрического слоя на твердых металлах с целью определения пнз были проведены Борисовой, Эршлером и Фрумкинским [48]. В качестве объектов измерений были выбраны свинец, кадмий и таллий, т. е. металлы с высоким перенапряжением водорода, практически не адсорбирующие водород и обладающие хорошей поляризуемостью в области потенциалов $-0,5 \div -1,5$ в. В [48] было показано, что на таллии, свинце и кадмии в разбавленных растворах на кривых зависимости дифференциальной емкости двойного слоя от потенциала имеются минимумы, потенциалы которых приблизительно совпадают со значениями пнз этих электродов, полученными другими методами. Однако результаты [48] выражались кривыми, отличающимися по своей форме от C , ϕ -кривых, построенных на основании теории двойного слоя и измеренных на ртути. На твердых электродах наблюдалась также зависимость величины емкости от частоты переменного тока. Представлялось, что одной из причин таких особенностей кривых, снятых на твердых электродах, может быть шероховатость поверхности. Для устранения шероховатости в следующей работе электроды оплавливались и им придавали форму капли [49]. На таких электродах действительно наблюдалась несколько меньшая зависимость емкости от частоты, но все же эта зависимость полностью не исчезала, а глубина минимума на кривой не соответствовала глубине и остроте минимума на кривых, полученных на ртутном электроде в растворе такой же концентрации.

В работах, проведенных с целью определения потенциала нулевого заряда на других твердых электродах, например на железе [50], была также обнаружена повышенная зависимость измеряемой емкостной составляющей импеданса от частоты. Хотя на C , ϕ -кривых наблюдался минимум емкости, по форме эти кривые не соответствовали теоретическим и измеренным на ртути, а главное — при повышении концентрации минимум не исчезал. Обработка методики, которая позволила в случае ряда металлов получить C , ϕ -кривые, удовлетворяющие изложенным выше критериям, и получить надежные значения потенциала нулевого свободного заряда из измерений дифференциальной емкости, потребовала длительных систематических усилий. Значительный вклад в разработку этой методики сделали Лейкис и ее сотрудники, а в последние годы также Багоцкая, Григорьев и сотрудники в Институте электрохимии АН СССР, Паст, Пальм и их сотрудники в Тартуском государственном университете. Вполне удовлетворительные по своей форме и по зависимости от концентрации электролита C , ϕ -кривые на раннем этапе развития этих работ были получены также Рэндлсом в Бирмингэме (Англия); к сожалению, эта работа осталась неопубликованной.

По сравнению с данными [48, 49] более четкие результаты были получены в [51]. В этой работе измерения импеданса были проведены на монокристаллических свинцовых электродах, подвергавшихся катодной полировке при потенциале, близком к пнз. Предполагалось в соответствии с [52], что такая обработка приведет к сглаживанию поверхности и что на монокристаллической поверхности свинца будет достигнута достаточная однородность. Измерения проводились при частоте, дальнейшее увеличение которой уже не влияло на результаты. Кривые, полученные в $0,01 N$ и $0,001 N$ растворах сульфата натрия, по своей форме при небольших зарядах поверхности действительно были близки к C , ϕ -кривым, полученным на ртути в тех же растворах.

В дальнейшем оказалось необходимым обратить внимание на следующие обстоятельства. Затекаание электролита возможно и при работе с твердыми электродами, если такой электрод не впаян в стекло, а лишь плотно вставлен в изолятор. Тот же эффект может наблюдаться при низком качестве пайки металла в стекло. Наконец, возможно напользание электролита на свободно погружаемую в жидкость твердую поверхность. Неравномерная поляризация твердых электродов может возникнуть и за счет шероховатости исследуемой поверхности. Как показано в [53], недостаточная гладкость электрода (превышение истинной поверхности над видимой в 3—4 раза) искажает форму C , ϕ -кривой и приводит к повышенной зависимости измеряемой емкости от частоты.

При использовании уравнения (5-1) для анализа результатов, полученных с твердыми электродами, поверхность которых не может рассматриваться как идеально гладкая, необходимо учитывать, что все величины в уравнении (5-1) относятся к единице истинной поверхности. Поэтому в уравнение (5-1) приходится ввести некоторый заранее неизвестный коэффициент шероховатости f , что приводит к соотношению

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{fC_1} + \frac{1}{fC_2}, \quad (5-6)$$

где C_1 и C_2 , как и прежде, отнесены к единице истинной поверхности, а C — к единице видимой поверхности электрода. Коэффициент f может характеризовать как шероховатость поверхности, как и недостаточную точность определения ее величины, обусловленную, например, возможным затеканием электролита³. Результаты измерений, проведенных на полированных свинце и кадмии [56], показали, что при соблюдении линейной зависимости в координатах $1/C$, $1/C_2$ величина f равна на свинце 1,15 и на кадмии 1,30. В дальнейшем удалось получить значения f и более близкие к единице (см., например, [57, 58]). Однако, имея в виду результаты, полученные на жидком Ga в [41], следует соблюдать некоторую осторожность при истолковании физического смысла коэффициента f .

Существенное значение имеет выбор состава применяемого при химической или электрохимической полировке раствора, который не должен оставлять на поверхности электрода трудно удалимых поверхностно-активных загрязнений, а также высокая степень чистоты металла, обеспечивающая химическую однородность поверхности. Наконец, и в ряде слу-

³ На поликристаллических электродах величина f , помимо этого, отражает также энергетическую неоднородность поверхности, обусловленную выходом различных кристаллографических граней [54, 55].

чаев (серебро, кадмий) именно это обстоятельство имело решающее значение, максимальное внимание должно быть уделено тщательному удалению с помощью катодной поляризации с поверхности электрода адсорбированного кислорода или окисных пленок. При этом, однако, необходимо избегать наложения слишком высоких отрицательных потенциалов, которые могли бы привести к внедрению щелочных металлов в решетку исследуемого электрода.

Остановимся несколько подробнее на отдельных примерах.

Исследование двойного электрического слоя на анодно-полированном свинцовом электроде, проведенное в растворах различных неорганических солей, показало, что фторид натрия не адсорбируется специфически на свинце. Этот вывод был получен на основании независимости потенциала минимума емкостной кривой от концентрации фторида натрия и удовлетворительного согласия экспериментальных и рассчитанных из данных по более концентрированным растворам кривых дифференциальной емкости [59] (рис. 5-3). Пнз электрополированного свинца в растворе фтористого натрия равен $-0,56 \pm 0,02$ в. Для сравнения были также проведены емкостные измерения на свинцовом электроде, поверхность которого перед опытом лишь протравливалась в разбавленной азотной кислоте. Воспроизводимость абсолютных значений емкости в этом случае оказалась значительно хуже, чем на полированном электроде, а частотная зависимость выражена сильнее. Значение потенциала минимума на протравленном электроде оказалось, однако, в пределах ошибок опыта совпадающим со значением, отвечающим полированному электроду.

Хорошая воспроизводимость полированной поверхности свинцового электрода позволила использовать метод обратного интегрирования для определения пнз в растворах, содержащих поверхностно-активные ионы. Рассчитанные этим методом пнз в 0,1 N NaBr и 0,1 N NaI оказались сдвинутыми соответственно на -70 и -200 мв по отношению к пнз в растворе фторида натрия. Найденная в [59] величина пнз свинца на $80-100$ мв положительнее значений, которые были получены ранее [48, 51]. Это, по видимому, обусловлено тем, что в [48, 51] пнз определялся по положению минимума на емкостных кривых в электролитах, проявляющих на свинце некоторую специфическую адсорбируемость. В случае иона SO_4^{2-} наряду со специфической адсорбцией нужно учесть также и несимметричный валентный тип электролита Na_2SO_4 . В [60] на основании измерений емкостных кривых в разбавленных растворах KNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 и HNO_3 делается вывод о склонности ионов SO_4^{2-} и PO_4^{3-} к небольшой специфической адсорбции на свинце. Величины пнз, полученные из измерений в миллинормальных растворах, а именно $-0,59 \pm 0,02$ в, находятся в удовлетворительном согласии с приведенными в [59].

Измерения пнз висмута проводились на каплевидном электроде [61, 62], образующемся при затвердевании капли жидкого висмута, выдавленной с помощью микровинта из стеклянного капилляра (рис. 5-4). Для висмута подобная методика оказалась особенно целесообразной в виду того, что объем этого металла увеличивается при затвердевании. Измерения дифференциальной емкости показали, что фтористый калий не адсорбируется специфически на висмуте [63]; пнз висмута в растворе фтористого калия равен $-0,39 \pm 0,013$ в. В [64] по минимуму на C , φ -кривых был определен пнз грани (111) монокристалла висмута, который составляет $-0,42$ в.

Между значениями пнз кадмия, найденными различными авторами [48, 53, 65—68], существуют заметные расхождения. В [67, 68] показано, что основной причиной этого является легкая окисляемость кадмиевого электрода. На полированном и хорошо восстановленном кадмии потенциал нулевого заряда в растворах фтористого натрия равен $-0,75 \pm 0,02$ в [68] (рис. 5-5) и не зависит от pH раствора в тех пределах, в которых специфической адсорбцией ионов OH^- на кадмии [69] можно пренебречь. Длительное соприкосновение с воздухом приводит, однако, к трудно поправимой

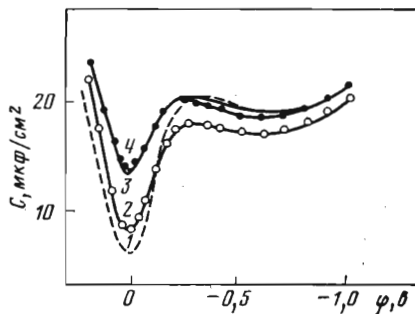


Рис. 5-3. Кривые дифференциальной емкости свинцового электрода

1 и 2 — теоретическая и экспериментальная кривые в 0,001 N NaF; 3 и 4 — теоретическая и экспериментальная кривые в 0,01 N NaF. По данным [59]

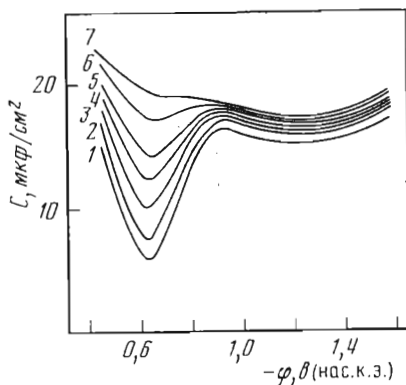


Рис. 5-4. Кривые дифференциальной емкости висмутового электрода в растворах NaF

1 — 0,001; 2 — 0,002; 3 — 0,005; 4 — 0,01; 5 — 0,02; 6 — 0,05; 7 — 0,1 N. По данным [63]

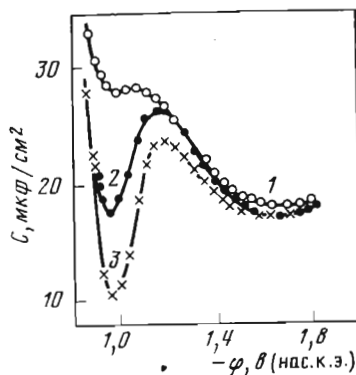


Рис. 5-5. Кривые дифференциальной емкости кадмиевого электрода в растворах NaF
1 — 0,1; 2 — 0,01; 3 — 0,001 N. По данным [53]

порче электрода [68]. Фторид-ион не адсорбируется специфически на кадмии. Адсорбция других галогидных ионов растет в ряду $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ [53]. В 0,1 N растворах NaBr и NaI пнз, рассчитанные методом обратного интегрирования, сдвигаются соответственно на -100 и -200 мв относительно пнз в NaF.

В [70, 71] определен пнз твердого каплевидного сурьмяного электрода, методика получения которого аналогична применявшейся для изготовле-

ния висмутовых электродов [62]. Анионы NO_3^- , ClO_4^- , F^- , SO_4^{2-} не адсорбируются на сурьме специфически. Пнз сурьмы в этих электролитах имеет значение, близкое к $-0,15$ в. Специфическая адсорбция анионов Cl^- , CH_3COO^- , Br^- , SCN^- , I^- растет в указанном ряду.

Определению пнз полированного оловянного электрода посвящены работы [72—74]. Наиболее надежный результат, полученный в последней работе, дает $\varphi_{\text{с=0}} = -0,38$ в. Следует отметить, что данные по пнз Sn получены в растворах сульфатов с введением поправки на несимметрию электролита, так как анион F^- адсорбируется специфически на олове.

В случае полированного медного электрода удовлетворительную серию C , φ -кривых, закономерно изменяющихся с концентрацией электролита, удалось получить только в растворах NaF при pH 5,2—6,2 [75] и в растворах NaClO_4 [76]. В других растворах C , φ -кривые Cu-электрода сильно искажены адсорбцией анионов. Определенный по положению минимума на C , φ -кривой пнз меди в 0,001 N NaF равен 0,09 в, а в 0,001 N NaClO_4 — 0,025 в. В [76] были проведены также измерения на отдельных гранях монокристалла меди. Однако, судя по форме C , φ -кривых, подготовку поверхности в этом случае не удалось довести до уровня, достигнутого для поликристаллической меди. Все значения пнз в растворах NaF для граней монокристалла оказались более отрицательными, чем полученные с поликристаллическим образцом: $-0,025$, $-0,05$ и $-0,075 \div -0,125$ в соответственно для граней (111), (100) и (110). Этот результат непонятен и полученные данные, вероятно, нельзя считать окончательными.

По данным [77], а также по неопубликованным данным тех же авторов, пнз химически полированного талливого электрода в 0,001 N растворе NaF равен $-0,71$ в, а в 0,01 N KCl $-0,76$ в.

Наиболее точные измерения пнз индия были выполнены в [78]. Для электрополированного индиевого электрода в растворах NaF получено значение $-0,65 \pm 0,02$ в. Наклон зависимости $1/C$ от $1/C_2$ равнялся единице. Согласно [79], пнз индиевого электрода, на котором перед измерением срезался тонкий поверхностный слой, равен $-0,67 \pm 0,02$ в.

Была сделана попытка определить пнз твердого галлия [80]. На кривых дифференциальной емкости в 0,006 N HClO_4 при $-0,82$ в наблюдается минимум, отсутствующий в более концентрированных растворах. Минимум этот, возможно, приблизительно соответствует положению пнз, однако сильная частотная зависимость емкости при потенциале минимума указывает на искажение измерений в результате протекания фарадеевских процессов, что затрудняет точную интерпретацию полученных результатов.

Много внимания было уделено определению методом минимума дифференциальной емкости пнз серебра. Лейкис [81] после тщательного катодного восстановления серебра получила значение пнз $-0,7$ в в разбавленных растворах сульфатов. Этот результат противоречил определениям пнз серебра методом нулевого раствора [82] и более ранним измерениям емкости [83, 84]. Однако он был подтвержден сопоставлением формы и положения C , φ -кривых ртути и серебра в 0,01 N и 0,001 N растворах [85] и независимыми измерениями английских авторов [86] (см. также [55]). Бокрис, Аргаде и Гилеади [87] на основании C , φ -кривых неудовлетворительной формы и измеренных практически при одной концентрации пришли к значению пнз $-0,44$ в, которое сходится с результатом Боде, Андерсена и Эйринга ($\varphi_{\text{с=0}} = -0,45$ в), полученным методом скобления

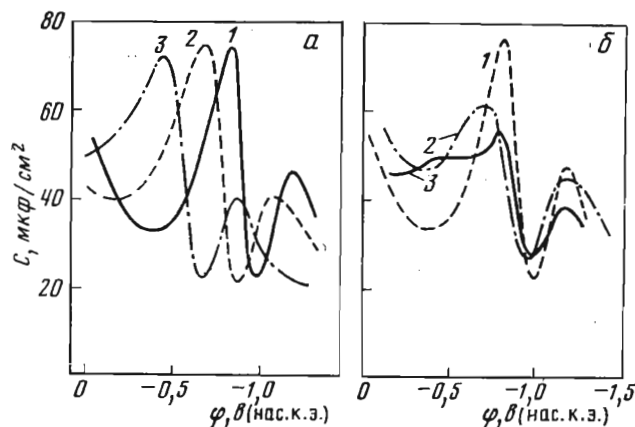


Рис. 5-6. Кривые дифференциальной емкости серебряного электрода в 0,01 N NaF

а — кривые на гранях (110) (1), (100) (2) и (111) (3) монокристалла Ag; б — кривые на грани (110) (1), поликристаллическом серебре (2) и рассчитанная по уравнению (5-7) кривая 3 при $\theta_{(111)} = 0,31$; $\theta_{(100)} = 0,23$ и $\theta_{(110)} = 0,46$. По данным [55]

[88]⁴. Это дало повод Трасатти [90] рекомендовать значение $\varphi_{\varepsilon=0} = -0,44$ в для «нормального» серебра, т. е. серебра со степенью чистоты, не превышающей 99,99%, считая возможным, что пнз более чистого серебра более отрицательно. Вывод этот, однако, не согласуется с данными Лейкис.

Вопрос о пнз серебра вступил в новую фазу своего развития, когда от измерений с поликристаллическим серебром перешли к снятию C , φ -кривых на отдельных гранях монокристаллов. Первый шаг в этом направлении был сделан в [91], причем измерения проводились на выращенных электролитически в капиллярах гранях серебра. Измерения на отдельных гранях были затем выполнены в работах [55, 92—95]. Основные результаты для граней (111), (100) и (110) монокристаллов серебра приведены на рис. 5-6 и в табл. 5-1. Отметим, что приведенные в этой таблице значения пнз, полученные в растворах Na_2SO_4 и K_2SO_4 , исправлены на несимметрию электролита.

Как видно из табл. 5-1, значения пнз, полученные для одной и той же грани, хорошо согласуются между собой. Учитывая наиболее точные результаты в разбавленных растворах фторидов в [92—95], можно рекомендовать для пнз монокристаллических граней серебра (111), (100) и (110) соответственно значения $-0,46$, $-0,61$ и $-0,77$ в.

В [55] было показано, что кривая дифференциальной емкости поликристаллического серебра в разбавленном растворе NaF может быть представлена в виде аддитивной суммы C , φ -кривых, измеренных на отдельных гранях монокристаллов (см. рис. 5-6). Иначе говоря, при заданном потенциале электрода выполняется соотношение

$$C = C_{(111)}\theta_{(111)} + C_{(100)}\theta_{(100)} + C_{(110)}\theta_{(110)}, \quad (5-7)$$

где $C_{(111)}$, $C_{(100)}$ и $C_{(110)}$ — емкости на отдельных гранях монокристалла, а $\theta_{(111)}$, $\theta_{(100)}$ и $\theta_{(110)}$ — доли выхода этих граней на поверхность поликристаллического электрода. При расчете C , φ -кривой поликристаллического серебра величины $\theta_{(111)}$, $\theta_{(100)}$ и $\theta_{(110)}$ были взяты равными 0,31, 0,23 и 0,46

⁴ Однако значение пнз серебра, рекомендованное в более поздней итоговой работе той же группы исследователей [89], равно $-0,64$ в.

Таблица 5-1

Потенциалы нулевого заряда [ϵ (н.в.э.)] граней монокристаллов серебра, катодно-поляризованных при различных потенциалах

Способ подготовки поверхности	Электролит	Пнз	Литература
Грань (111)			
Электролитически выращенная в стеклянном капилляре ($\varphi \approx -0,6 \div -0,7 \epsilon$)	0,005 N Na_2SO_4	$-0,48 \pm 0,02$	[91]
Электрополированная в цианидном растворе ($\varphi \approx -1,26 \epsilon$)	0,0025 M K_2SO_4	$-0,52 \pm 0,03$	[55]
То же ($\varphi = -1,46 \epsilon$)	0,005 M NaF	$-0,45 \pm 0,01$	[92]
Электрополированная в пирофосфатном растворе ($\varphi \approx -0,8 \div -0,9 \epsilon$)	0,001 M KF	$-0,46 \pm 0,02$	[94]
То же ($\varphi \approx -0,8 \div -0,9 \epsilon$)	0,01 N NaSO_4	$-0,4 \pm 0,02$	[94]
Грань (100)			
Электролитически выращенная ($\varphi \approx -0,6 \div -0,7 \epsilon$)	0,005 N Na_2SO_4	$-0,63 \pm 0,02$	[91]
	0,005 N NaF	$-0,61 \pm 0,02$	[95]
Электрополированная в пирофосфатном растворе ($\varphi \approx -0,8 \div -0,9 \epsilon$)	0,01 N Na_2SO_4	$-0,65 \pm 0,02$	[94]
Электрополированная в цианидном растворе ($\varphi \approx -1,26 \epsilon$)	0,0025 M K_2SO_4	$-0,66 \pm 0,02$	[55]
Грань (110)			
Электрополированная в цианидном растворе ($\varphi \approx -1,26 \epsilon$)	0,0025 M K_2SO_4	$-0,74 \pm 0,02$	[55]
Электрополированная в цианидном растворе ($\varphi = -1,46 \epsilon$)	0,005 M NaF	$-0,77 \pm 0,01$	[93]

соответственно [55]. Поскольку C , φ -кривые монокристаллических граней серебра, как, впрочем, и других электродов, несимметричны (см. рис. 5-6), то при их сложении в соответствии с уравнением (5-7) минимум на суммарной кривой емкости располагается ближе к минимуму C , φ -кривой той грани, пнз которой имеет наиболее отрицательное значение. Это означает, что минимум на C , φ -кривой поликристаллического серебра не соответствует его пнз, т. е. потенциалу, при котором

$$\epsilon = \epsilon_{(111)}\theta_{(111)} + \epsilon_{(100)}\theta_{(100)} + \epsilon_{(110)}\theta_{(110)} = 0, \quad (5-8)$$

а расположен отрицательнее этого потенциала.

В принципе это осложнение, которое вносит кристаллографическая неоднородность поверхности, распространяется на все поликристаллические электроды. Однако, как показывают расчеты, выполненные Пальмом на основе уравнений (5-7) и (5-8), существенного отличия пнз от потенциала минимума на C , φ -кривой поликристаллического электрода можно ожидать лишь в том случае, когда пнз отдельных граней различаются на десятки доли вольта, например в случае серебра. Если же пнз отдельных граней различаются на сотые доли вольта (как, например, в случае Bi и, по-видимому, Pb, Cd, In, Sn, Tl, Sb), то потенциал минимума на C , φ -кривой с достаточной степенью приближения можно приравнять пнз этого металла.

Как уже отмечалось выше, кристаллографическая неоднородность поверхности электрода отражается также на коэффициенте f в уравнении (5-6).

Измерения дифференциальной емкости, проведенные на золотом электроде, показывают, что, так же как и в случае серебра, кристаллографическая ориентация грани оказывает влияние на свойства двойного электрического слоя [96—99]; однако полностью расшифровать полученные результаты до сих пор не удалось. На C , φ -кривых в разбавленных растворах NaF наблюдаются минимумы, которые сглаживаются, но полностью не исчезают при повышении концентрации раствора. Потенциалы минимумов равны 0,19, 0,38, 0,50 в для граней (110), (100) и (111) соответственно. По мнению авторов работы [99], лишь на грани (110) потенциал минимума емкостной кривой может быть отождествлен с пнз. В [98] были сняты C , φ -кривые и для поликристаллического золота, на которых наблюдается хорошо выраженный минимум, исчезающий с ростом концентрации NaF. Емкость в минимуме удовлетворяет уравнению (5-6) с коэффициентом $f = 2$, а потенциал минимума равен 0,18 в, что близко к величине $\varphi_{\varepsilon=0}$ для грани (110). Однако возможность значительного различия пнз различных монокристаллических граней золота, на которую указывают данные работы [99], не позволяет отождествить потенциал этого минимума с пнз поликристаллического золота. Согласно [100], пнз золота в $10^{-3} N$ $HClO_4$ равен 0,19 в на грани (100) и 0,24 в на грани (110), однако форма полученных в этих работах C , φ -кривых заставляет сомневаться в обоснованности выводов. То же можно сказать и о результатах, полученных в работе [101], посвященной измерению емкости поликристаллического золотого электрода в растворах H_2SO_4 .

Таблица 5-2

Потенциалы нулевого заряда [в (н.в.э.)] ряда металлов, определенные по минимуму C , φ -кривых

Металл	Пнз	Электролит	Литература	Металл	Пнз	Электролит	Литература
Ag (111)	-0,46	0,001 N KF	[92—94]	Ga	-0,69	$HClO_4$, HCl **	[15, 39]
Ag (100)	-0,61	0,005 N NaF	[95]	Hg	-0,193		[2]
Ag (110)	-0,77	0,005 N NaF	[92, 93]	In	-0,65	0,003 N NaF	[78]
Au (110)	0,19	0,005 N NaF	[99]	Pb	-0,56	0,001 N NaF	[59]
Bi *	-0,39	0,002 N KF	[63]	Sb	-0,15	0,002 N $KClO_4$	[70, 71]
Bi (111)	-0,42	0,01 N KF	[64]	Sn	-0,38	0,002 N K_2SO_4	[74]
Cd	-0,75	0,001 N NaF	[68]	Tl	-0,71	0,001 N NaF	[77]

* Поликристалл.

** При концентрации электролита, стремящейся к 0.

Таблица 5-2 суммирует наиболее надежные данные по пнз ряда металлов, полученные по положению минимума на C , φ -кривых в разбавленных растворах поверхностно-неактивных электролитов.

В случае металлов VIII группы Периодической системы элементов Д. И. Менделеева интерпретация C , φ -кривых, помимо трудностей, свя-

занных с кристаллографической неоднородностью поверхности⁵, дополнительно осложняется наложением на двойнослойную емкость псевдоемкости реакции ионизации адсорбированного водорода, а также ионизации самого металла (в случае металлов группы железа). Тем не менее в электрохимической литературе имеется ряд работ, авторы которых пытались использовать метод измерения дифференциальной емкости для определения пнз металлов, адсорбирующих водород. Так, например, Хейфец и Красиков [83, 84, 102] выполнили большое количество измерений дифференциальной емкости на таких объектах и пришли к выводу, согласно которому пнз металлов, адсорбирующих водород, смещается при изменении рН раствора. Смещение это, зависящее от полярности связи металл—водород, как было показано в гл. 4, действительно существует, и в случае платины и родия могло быть установлено прямыми адсорбционными измерениями в согласии с выводами из термодинамических соотношений. Однако минимумы на кривых дифференциальной емкости, полученные в [83, 84, 102], не удовлетворяют указанным выше критериям и потенциалы их не могут рассматриваться как потенциалы нулевого свободного заряда. Критическая оценка результатов Хейфеца и Красикова, а также результатов, полученных в [103—105], была дана в [106]. В дальнейших работах внимание было уделено в основном платиновому электроду, причем намечалось два различных подхода к устранению возникающих в этом случае экспериментальных трудностей (см. дискуссию по [107]).

Бокрис, Аргаде и Гилеади [87, 108, 109] поставили себе целью определение пнз платинового электрода, поверхность которого свободна от адсорбированного водорода. Восстановленный в водороде кратковременным нагреванием до 400° С платиновый шарик обезгаживался в течение 3 час. при 450° С в атмосфере тщательно обескислороженного аргона и после охлаждения вносился в раствор при потенциале $\varphi_r > 0,4$ в для того, чтобы избежать адсорбции водорода. На подготовленных таким образом электродах снимались C , φ -кривые, на которых в достаточно разбавленных растворах наблюдался минимум, исчезающий при повышении общей концентрации раствора. C , φ -Кривые не обнаруживали заметной частотной зависимости, но форма их и расположение при различных концентрациях резко отличались от того, что мы наблюдаем в случае ртути или «ртутеподобных» металлов (рис. 5-7). Зависимость потенциала минимума $\varphi_{\min}$ от рН (по н.в.э.) выражалась соотношением

$$\varphi_{\min} = 0,56 - 2,3 \frac{RT}{F} \text{ рН.} \quad (5-9)$$

Кратковременная катодная поляризация электрода до $\varphi_r = 0,2$ в приводила к сдвигу $\varphi_{\min}$ при последующем снятии C , φ -кривой в сторону более отрицательных потенциалов. Авторы истолковывают полученные значения $\varphi_{\min}$ как пнз платины, свободной от адсорбированного водорода, а зависимость от рН объясняют согласно [110] специфической адсорбцией иона гидроксидов, подчиняющейся логарифмической изотерме.

Термодинамическое истолкование полученных результатов остается, однако, неясным. Коэффициент 59 мв в $\varphi_{\text{е} \rightarrow 0}$, $\lg c_{\text{он}}$ -зависимости на свободной от адсорбированных газов поверхности указывал бы на практически

⁵ Для этих металлов можно ожидать весьма существенного различия пнз отдельных граней монокристаллов.

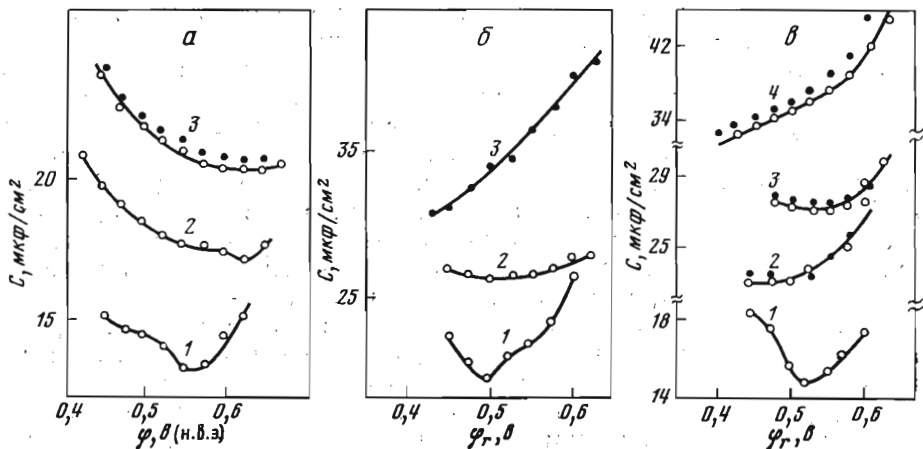


Рис. 5-7. Кривые дифференциальной емкости платинового электрода

а — в $1,5 \cdot 10^{-2} N$ HClO_4 (1) и в присутствии $3,2 \cdot 10^{-2} N$ (2) и $1,1 \cdot 10^{-2} N$ (3) KClO_4 ; б — в $10^{-4} N$ NaOH (1) и в присутствии $5 \cdot 10^{-3} N$ (2) и $8 \cdot 10^{-3} N$ (3) KClO_4 ; в — $1 \cdot 10^{-2} N$ (1), $5,8 \cdot 10^{-3} N$ (2), $1,3 \cdot 10^{-2} N$ (3) и $5 \cdot 10^{-2} N$ (4) HClO_4 . Кружки — катодный ход; точки — анодный ход. По данным [87]

полный перенос заряда адсорбированного аниона на металл, как это уже было рассмотрено в гл. 4. Иначе говоря, вместо специфической адсорбции иона OH^- следовало бы говорить о хемосорбции радикала OH . Без предположения о наличии прочной хемосорбции нельзя было бы также объяснить адсорбцию OH^- в кислых растворах. Таким образом, данное авторами работ [87, 108, 109] толкование приводит к выводу, что если наблюдаемые минимумы дифференциальной емкости в их опытах действительно указывают на нулевой свободный заряд, то это нулевой заряд окисленной поверхности.

Другой подход к решению задачи определения пнз платины по измерению дифференциальной емкости диффузного двойного слоя был реализован в работах [111, 112]. В этих исследованиях обработка Pt-электрода производилась таким образом, чтобы на электроде устанавливалось равновесие между $\text{H}_{\text{адс}}$ и раствором, влияние же псевдоемкости реакции ионизации на результаты измерений подавлялось уменьшением времени, в течение которого наблюдалось смещение потенциала при поляризации электрода. В [111] определялись C , φ -кривые платинового электрода, подвергнутого катодно-анодной активации в интервале $\varphi_r = 0 \div 1$ в. Предварительно электрод длительно обезгаживался в вакууме при 900°C . При $\varphi_r > 0,05$ в емкость не зависела от частоты в интервале частот $10\text{--}22$ кГц. На C , φ -кривых, полученных в растворах $0,005 N \text{HClO}_4 + x N \text{NaClO}_4$ при $\varphi_r = 0,1$ в, наблюдался минимум, исчезающий при повышении x . Зависимость положения и формы C , φ -кривых от величины x в области минимума C находилась в приближенном соответствии с теорией, но ход их при более положительных потенциалах был непонятен.

В [112] емкость измерялась по смещению потенциала в пределах нескольких милливольт при наложении короткопериодных импульсов

тока (порядка микросекунд). Электроды в виде оплавленных платиновых шариков подвергались предварительно длительной анодной поляризации и восстановлению в атмосфере содержащего водород гелия. Принимались все меры для исключения возможности попадания загрязнений на поверхность электрода. В $3,6 \cdot 10^{-4} N$ растворе H_2SO_4 на C , ϕ -кривой при $0,23 \text{ в}$ наблюдался четко выраженный минимум, исчезающий при повышении концентрации. По мнению авторов, потенциал этого минимума соответствует пнз платины. Следует, однако, иметь в виду, что найденное в результате таких измерений значение пнз может и не совпадать с равновесными значениями, определенными, например, адсорбционными методами, так как установление равновесного состояния двойного слоя на платине — медленный процесс. Кроме того, потенциал минимума на C , ϕ -кривых может отличаться от пнз в результате кристаллографической неоднородности поверхности электрода. Поэтому в дальнейшем имеет смысл проводить подобного рода исследования на монокристаллических электродах с выведенными гранями определенного индекса.

Вслед за работой [50] минимумы на C , ϕ -кривых железного электрода в растворах H_2SO_4 , HCl , $NaClO_4$ были обнаружены также в [113]. В этих работах, однако, не наблюдалось закономерного углубления минимумов емкости при разбавлении и их исчезновения при повышении концентрации растворов, что не позволяет однозначно отождествить потенциалы минимумов с пнз железа (работы Лоренца и Фишера более подробно рассмотрены в гл. 6).

Рыбалка и Лейкис [114] впервые получили C , ϕ -кривые железного электрода в подкисленных H_2SO_4 растворах сульфата натрия, на которых наблюдается четко выраженный минимум при $-0,7 \pm 0,05 \text{ в}$ (н.в.э.), углубляющийся с разбавлением и исчезающий в $0,2 N Na_2SO_4$ (рис. 5-8). Измерения проводились на тщательно очищенном карбонильном железе. Электрод подвергался анодной полировке и длительно выдерживался при $-0,7 \text{ в}$ (н.в.э.) в растворе серной кислоты. Затем этот раствор заменялся на раствор Na_2SO_4 соответствующей концентрации, насыщенный водородом. Такая подготовка позволяла приготовить поверхность железа, свободную от окислов. Было найдено, что если в процессе измерений электроду сообщить потенциал положительнее $-0,55 \text{ в}$, то воспроизвести C , ϕ -кривые без новой полировки и поляризации электрода в кислоте не удастся. Аналогичные минимумы емкости были найдены также в растворах Na_2SO_4 ($\phi_{\min} = -0,73 \text{ в}$) и KF ($\phi_{\min} = -0,7 \text{ в}$) при измерениях на обновляемой поверхности железа, получаемой путем среза тонкого слоя металла рубиновым резцом непосредственно перед измерением в рабочем растворе (C , ϕ -кривые при этом фиксировались автоматически) [114]. Сопоставление данных для Na_2SO_4 и KF указывает, что сульфат- и фторид-ионы не обладают заметной поверхностной активностью на железе. В то же время в $0,004 N KCl$ минимум оказался сдвинутым по отношению к минимуму в $0,004 N KF$ на $\sim 90 \text{ мв}$.

Авторы работы [114] приходят к выводу, что пнз поликристаллического железа расположен вблизи $-0,7 \text{ в}$ (н.в.э.) и относится к ненаводороженному электроду. Не исключено, однако, что, как и в случае серебра, значение $\phi_{\min}$ железа близко к пнз грани с наиболее отрицательным $\phi_{e=0}$, тогда как средний заряд поверхности поликристаллического железа при $\phi = \phi_{\min}$ имеет отрицательное значение. Таким образом, для окончательных

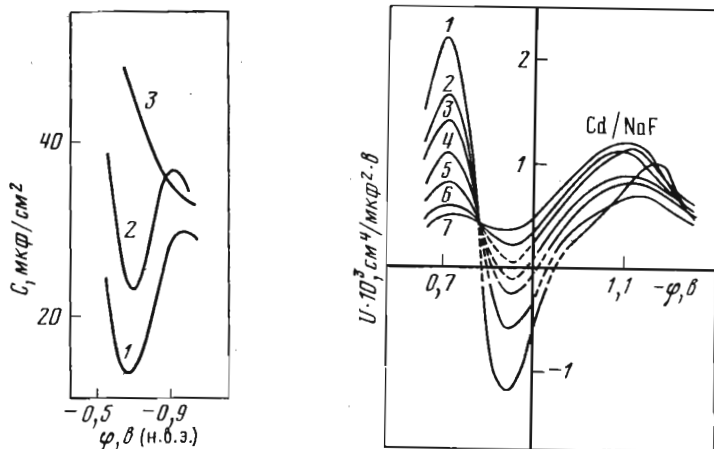


Рис. 5-8. Кривые дифференциальной емкости железного электрода в растворах Na_2SO_4 (1 — $1.3 \cdot 10^{-3} \text{ N}$; 2 — 10^{-2} N ; 3 — $2 \cdot 10^{-1} \text{ N}$), подкисленных H_2SO_4 до pH 3,5. По данным [114]

Рис. 5-9. Кривые зависимости U от потенциала на кадмии в растворах NaF 1 — 0,026; 2 — 0,04; 3 — 0,06; 4 — 0,09; 5 — 0,13; 6 — 0,20; 7 — 0,30 N. По данным [117]

выводов необходимы измерения C , φ -кривых на отдельных гранях монокристалла железа.

Чувствительность измеряемого сигнала к изменению дифференциальной емкости диффузного слоя может быть значительно повышена при наложении на электрохимическую ячейку двух синусоидальных токов одинаковой амплитуды с близкими частотами ω_1 и ω_2 [115—117]. Регистрируется зависимость от потенциала амплитуды напряжения возникающих в цепи колебаний разностной частоты $|\omega_1 - \omega_2|$. Как следует из теории [115], значение амплитуды этих колебаний U на зажимах ячейки равно [116]:

$$U = \text{const} \frac{1}{C^3} \frac{dC}{d\varphi}, \quad (5-10)$$

где C — емкость двойного слоя, а const определяется параметрами измерительной установки. Используя модель Грэма, согласно которой электрод может быть представлен в виде двух последовательно соединенных конденсаторов, моделирующих плотную и диффузную части двойного слоя [см. уравнение (5-1)], уравнение (5-10) можно преобразовать к виду

$$U = \text{const} \left(\frac{1}{C_1^2} \frac{dC_1}{d\varphi} + \frac{1}{C_2^2} \frac{dC_2}{d\varphi} \right). \quad (5-11)$$

Согласно Грэму [1, 2], при отсутствии специфической адсорбции (или в условиях слабой специфической адсорбции [3, 4]) емкость плотного слоя, а следовательно, и величина $(1/C_1^2) (dC_1/d\varphi)$ не зависят от концентрации раствора. С другой стороны, учитывая уравнение (5-3), для растворов

z , z -валентного электролита находим

$$\frac{1}{C_2^2} \frac{dC_2}{d\varepsilon} = \left(\frac{zF}{2RT} \right)^2 \frac{\varepsilon}{C_2^3} = \frac{2RT}{|z|F} \frac{\varepsilon}{(4A^2c + \varepsilon^2)^{3/2}}. \quad (5-12)$$

Как следует из уравнений (5-11) и (5-12), U , φ -кривые, снятые в электролитах разных концентраций, должны пересекаться при пнз. Проверка двухчастотного метода на примере ртутного электрода подтвердила этот вывод [116]. При этом в соответствии с уравнениями (5-11) и (5-12) оказалось, что метод позволяет фиксировать максимальную диффузность двойного слоя при $\varepsilon = 0$ в растворах значительно более высокой концентрации, нежели метод измерения дифференциальной емкости.

В дальнейшем двухчастотный метод был использован для определения пнз кадмия в 0,01–0,3 N растворах NaF [117]. Частоты воздействующих токов имели значения: $\omega_1 = 100$ кГц и $\omega_2 = 99$ кГц. Значение пнз, отвечающее общей точке пересечения U , φ -кривых (рис. 5-9), составляло $-0,77 \pm 0,01$ в (н.в.э.), что хорошо согласуется с результатами измерения дифференциальной емкости в разбавленных растворах (см. табл. 5-2).

5.2. Электрокинетические явления

На границе между двумя фазами, на которой существует двойной электрический слой, при наложении тангенциального электрического поля возникают пондеромоторные силы, приводящие, смотря по условиям опыта, в движение находящуюся в жидкости частицу или основную массу жидкости. Первое явление носит название электрофореза, второе — электроосмоса. С другой стороны, при движении вдоль границы раздела между двумя фазами возникают разности потенциалов, например при падении твердых частиц в жидкости (потенциал седиментации) или при продавливании жидкости через диафрагму (потенциал течения). Эти явления можно рассматривать как обращение электрофореза и электроосмоса.

Количественная теория электрокинетических явлений была дана впервые Гельмгольцем и развита Лэмбом, Перреном и Смолуховским. Последнему принадлежит прекрасное изложение этой теории [118]. Скорость электрокинетического движения частицы произвольной формы в жидкой среде в однородном электрическом поле напряженностью E выражается уравнением

$$v_E = \frac{1}{4\pi} \frac{D\xi E}{\eta} = \frac{\varepsilon E d}{\eta}, \quad (5-13)$$

где D — диэлектрическая постоянная раствора; η — его вязкость; ξ — некоторая эффективная разность потенциалов в пределах двойного электрического слоя, так называемый электрокинетический (или дзета) потенциал; ε — эффективный заряд частицы, приходящийся на единицу ее поверхности; d — средняя толщина двойного слоя. Если можно предположить, что существует четко выраженная граница раздела (плоскость скольжения) между жидкостью, которая увлекается движущейся частицей, и объемом раствора, то ξ — разность потенциалов между движущейся стороной этой границы раздела и объемом раствора.

Величина ξ входит во все количественные соотношения теории электрокинетических явлений. Более точное физическое истолкование этой вели-

чины затрудняется тем обстоятельством, что на границе с твердым телом вязкость жидкости может существенно отличаться от своего объемного значения [119]. Вывод уравнения (5-13) предполагает, что толщина двойного слоя мала по сравнению с размерами частицы, частица является изолятором и поверхностная проводимость достаточно мала, так что распределение силовых линий ею не нарушается. Несоблюдение этих условий приводит к изменению численного коэффициента в уравнении (5-13) (подробнее см. [120]). Твердые металлические частицы при достаточной поляризуемости границы металл/электролит ведут себя как частицы изолятора; случай капель с металлической проводимостью требует особого рассмотрения (см. ниже).

Биллитцер [121—124] впервые использовал электрокинетические явления для нахождения пнз (согласно Биллитцеру, абсолютного нуля потенциала) по обращению знака дзета-потенциала. Последний определялся из направления электрофореза металлических взвесей, отклонения проволок или маленького подвешенного металлического шарика в электрическом поле, а также из величины потенциала, возникающего при падении металлических частиц в наполненной электролитом вертикальной трубке (серебро, золото, платина, железо). Потенциал частиц определялся измерением потенциала вспомогательного электрода из того же металла, что и исследуемая частица, и варьировался изменением состава раствора. Согласно Биллитцеру, из его опытов следует, что нуль потенциалов лежит между 0,4 и 0,5 в по н.в.э.

Экспериментальная часть работ Биллитцера вызвала ряд возражений. Так, например, Уитни и Блейк [125] указали на влияние желатины, использованной Биллитцером для стабилизации коллоидов; количественные результаты Биллитцера не были подтверждены и в других работах [126, 127]. Однако обращение знака ζ при очень положительных потенциалах является несомненной реальностью. Так, согласно [125], ζ -потенциал коллоидного серебра меняет свой знак с отрицательного на положительный при добавлении к раствору HNO_3 или AgNO_3 . Гаррисон [128], определявший знак электрокинетического потенциала по направлению поворота серебряной иглы, горизонтально подвешенной в растворе AgNO_3 , при наложении электрического поля пришел к значению пнз, близкому к потенциалу Биллитцера. Поскольку, по Биллитцеру, такое же значение нуля потенциала при применении метода токов течения получалось и для ртути [121, 122], то возникло прямое противоречие между нулевым «потенциалом Биллитцера» и нулевым потенциалом Липпмана, определенным из электрокапиллярных данных или с помощью капельного электрода.

Впервые на возможный выход из этого противоречия указал Фрейндлих в 1909 г. [127, 129]. Согласно Фрейндлиху, электрокинетический потенциал — это «скачок потенциала на границе покоящаяся жидкость/движущаяся жидкость, который следует резко отличать от скачка потенциала на границе металл/раствор». Однако если говорить не о величине, а только о знаке скачка потенциала, то такое противопоставление полного скачка потенциала в двойном электрическом слое и электрокинетического потенциала обосновано лишь при осложненном строении границы раздела металл/электролит, например при наличии специфической адсорбции аниона или катиона, приводящих к немономтонному изменению потенциала

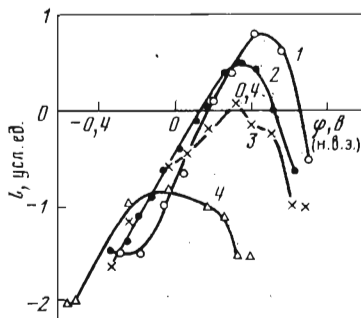
при удалении от границы металл/раствор. Действительно, как показали работы Балашовой и Фрумкина [130], а также Бах и Балашовой [131—133], при соблюдении надлежащих условий опыта электрокинетические измерения в случае платинированной и коллоидной платины приводят к значениям пнз, вполне сопоставимым со значениями, полученными из адсорбционных измерений.

Балашова и Фрумкин [130] использовали один из методов, применявшихся Биллитцером, а именно наблюдали отклонение тонкой платинированной платиновой проволоочки в электрическом поле с напряженностью

Рис. 5-10. Зависимость отклонения платиновой проволоочки в электрическом поле от потенциала в растворах

- 1 — $2 \cdot 10^{-5} N HCl$;
- 2, 3 — $2 \cdot 10^{-5} N H_2SO_4$;
- 4 — $2 \cdot 10^{-5} N NaOH$.

Кривая 3 получена с раствором, не подвергавшимся очистке. По данным [130]



40 в/см. Проволочка была оттянута находящимся на ее конце (вне поля) стеклянным шариком. Применявшиеся растворы предварительно очищались длительной катодной поляризацией на платинированном электроде. Изменение потенциала проволоочки после установления начального водородного потенциала производилось продуванием азота с примесью кислорода. Отклонение проволоочки наблюдалось с помощью горизонтального микроскопа с окулярмикрометром. Результаты опытов приведены на рис. 5-10. На оси ординат даны отклонения проволоочки (в делениях шкалы окулярмикрометра) в зависимости от ее потенциала (н.в.э.). Знак отклонения соответствует знаку заряда проволоочки. Наблюдаемая зависимость отклонения, а следовательно, и электрокинетического потенциала платинированной платины от ее потенциала обнаруживает далеко идущий параллелизм с результатами адсорбционных измерений, хотя количественное сопоставление затрудняется отсутствием адсорбционных данных при столь низкой общей концентрации электролита и значениях рН порядка 4,7. В водородной области (вблизи $\phi_r = 0$ в) наблюдается участок ζ , ф-кривой, в пределах которого ζ , как и Γ_{H^+} , практически не изменяется с ϕ . Нулевое значение ζ в $2 \cdot 10^{-5} N H_2SO_4$ или HCl лежит при $\phi = 0,15 \div -0,18$ в.

В кислородной области имеется вторая нулевая точка $\phi_{\zeta=0}$, причем ζ переходит от положительных значений к отрицательным при росте ϕ подобно тому, что наблюдается в ряде случаев и при измерении Γ_{H^+} (см. рис. 4-17). В щелочных растворах ζ , как и свободный заряд поверхности, при всех потенциалах сохраняет отрицательное значение. Сопоставление кривых 2 и 3 на рис. 5-10 иллюстрирует сильное влияние отравления платины на ζ -потенциал. Действительно, в случае использования неплатинированной платиновой проволоочки не удалось получить воспроизводи-

мых результатов, так как, по-видимому, при уровне техники эксперимента того времени нельзя было избежать отравления столь малой поверхности в относительно большом объеме жидкости.

В согласии с этими определениями электрокинетического поведения платины находятся опыты Бах и Балашовой по электрофорезу золь платины [131—133]. Распыляя платину в вольтовой дуге между двумя платиновыми электродами, которые были погружены в воду, насыщенную водородом, Бах и Балашова получали отрицательно заряженный «водородный» золь платины. При осторожном окислении последнего кислородом, разбавленным азотом, заряд частичек золя делался положительным, а при дальнейшем окислении — вновь отрицательным. Этот отрицательный кислородный золь, по-видимому, не отличался от хорошо изученных и неоднократно описанных в литературе отрицательно заряженных золь платины.

Параллелизм между знаком электрокинетического потенциала и знаком заряда поверхности, найденным из адсорбционных измерений, наблюдался также в случае суспензий положительного кислородного и отрицательного водородного углей [134—136]. Из изложенного следует, что в отсутствие специфической адсорбции ионов потенциал, при котором величина ζ обращается в нуль, близок к потенциалу нулевого свободного заряда и что положительные значения нулевого электрокинетического потенциала, полученные Биллитером и другими, так же как и аналогичные результаты, полученные методом погружения (см. гл. 3), относятся к окисленным поверхностям. К последнему выводу приходят в своем обзоре также Перкинс и Андерсен [137].

При рассмотрении электрофоретического (и адсорбционного) поведения металлов, покрытых окисной пленкой, следует различать два случая. Согласно уравнению (4-22)

$$Q'' = \varepsilon + A_{\text{ОН}} \quad (5-14)$$

В случае платинированной платины в условиях опытов, результаты которых воспроизведены на рис. 5-10, при сдвиге потенциала в положительную сторону величина $A_{\text{ОН}}$ в интервале потенциалов, включающем $\varphi_{\varepsilon=0}$, растет быстрее, чем Q'' . В результате этого при $\varphi_{\varepsilon=0}$ рост φ сопровождается переходом от положительных значений ε и ζ к отрицательным. Возможен, однако, и такой случай, когда величина $A_{\text{ОН}}$ практически постоянна, например если адсорбция кислорода полностью необратима. Такая окисная пленка также будет сдвигать $\varphi_{\varepsilon=0}$ в сторону положительных значений, но рост φ будет сопровождаться переходом ζ при $\varphi_{\varepsilon=0}$ от отрицательных значений к положительным, как это имело место в опытах Уитни и Блейка с золями серебра [125].

Таким образом, представляется вероятным, что при соблюдении надлежащих условий опыта электрокинетические методы могут дать ценную информацию о потенциалах нулевого свободного заряда.

Электрическое поле в растворе электролита вызывает движение капли жидкого металла. Явление это, открытое Христиансенom [138], можно наблюдать на лежащей и свободно падающей каплях ртути. Механизм его существенно отличен от электрофоретического движения твердых частиц. Электрическое поле в растворе вызывает появление разностей потенциалов, а следовательно, и разностей поверхностного натяжения между различными точками поверхности капли. В результате возникают тангенциальные

движения границы раздела, скорость которых пропорциональна градиенту натяжения и которые вызывают реактивное отталкивание ртутной капли от окружающей ее среды. Качественное истолкование этих явлений было сформулировано уже Христиансенем, а количественная теория дана Фрумкиным и Левичем [139—141]. При соблюдении условия идеальной поляризуемости скорость движения капли v выражается соотношением

$$v = \frac{eEr}{2\eta + 3\eta' + e^2/\kappa}, \quad (5-15)$$

где r — радиус капли; κ — удельная электропроводность раствора; η и η' — вязкости раствора и ртути, а остальные обозначения имеют прежнее значение. Уравнение (5-15) было количественно подтверждено в [142, 143] измерением отклонения в электрическом поле ртутных капель, падающих в водно-глицериновом растворе. До вхождения в поле каплям сообщался определенный заряд.

Скорость этих электрокапиллярных движений капель значительно превышает электрофоретическую скорость. Как видно из сопоставления уравнений (5-13) и (5-15), при малых ϵ отношение v_E/v — величина порядка d/r . Эти скорости делаются сравнимыми лишь для микрокапелек коллоидных размеров при низкой концентрации электролита. Варьируя состав раствора или сообщенный капле заряд, можно определить потенциал капли, при котором $v = 0$. Из изложенного ясно, что потенциал этот должен совпадать с потенциалом максимума электрокапиллярной кривой, как это и наблюдалось ранее в [144, 145]. Точность этих измерений, однако, естественно меньше, чем определения положения максимума с помощью капиллярного электрометра. Исследование электрокапиллярных движений не дает, таким образом, новой информации о пнз, хотя и представляет самостоятельный интерес, особенно в связи с проблемой полярографических максимумов [141, 146].

Подобно тому как скорость движения капель ртути превышает скорость электрофореза твердых частиц, разности потенциалов, возникающие при падении капель ртути через раствор электролита, на много порядков превышают аналогичные эффекты в случае седиментации. Причиной возникновения этих высоких разностей потенциалов являются тангенциальные движения поверхности, которые сносят заряды ионной обкладки двойного слоя к тыловой части капли [143, 146, 147].

5.3. Фотоэмиссия электронов из металла в раствор

Среди сравнительно новых в электрохимии явлений, которые можно использовать для определения потенциала нулевого свободного заряда, следует назвать фотоэмиссию электронов из металлов в раствор электролита. Она происходит при освещении металлического электрода светом, энергия квантов которого превосходит работу выхода электронов из металла в раствор (на опыте используется обычно ближний ультрафиолет [148]). Эмиттированные электроны термализуются, сольватируются (на расстояниях порядка 10—100 Å от электрода) и далее вступают в реакцию со специально добавленными в раствор веществами — акцепторами электронов (например, H_3O^+ , N_2O , NO_3^- и др.). Последнее необходимо для того, чтобы удержать эмиттированные электроны в растворе — иначе они

диффундируют обратно к электроду и захватываются его поверхностью, так что результирующий фототок в стационарных условиях равен нулю. Катодная поляризация электрода снижает работу выхода электрона в раствор и потому увеличивает скорость фотоэмиссии.

Теоретический анализ перехода эмиттированного электрона через потенциальный барьер на границе раздела металл/раствор показал [149—153], что энергетика этого процесса определяется соотношением барьера (т. е. толщины двойного электрического слоя) d и де-бройлевской длины волны электрона λ . Если $d < \lambda$, то детальная форма барьера не оказывает существенного влияния на характер зависимости фотоэмиссии от потенциала и последняя описывается «законом пяти вторых»:

$$I = A(\hbar\omega - \hbar\omega_0 - e_0\varphi)^{5/2}. \quad (5-16)$$

Здесь I — ток фотоэмиссии; $\hbar\omega$ — энергия кванта света; $\hbar\omega_0$ — работа выхода электрона в раствор при потенциале $\varphi = 0$, измеренном против некоторого электрода сравнения; e_0 — абсолютная величина заряда электрона; A — коэффициент пропорциональности.

В условиях опыта λ составляет несколько ангстрем и, таким образом, обычно превышает толщину плотной части двойного слоя⁶. Но в относительно разбавленных растворах толщина диффузной части двойного слоя d_2 уже оказывается больше λ (рис. 5-11). В этом случае энергия эмиттированного электрона определяется значением потенциала не в незаряженном объеме раствора, а в точке, отстоящей на расстоянии порядка λ от электрода (т. е. в пределах диффузного слоя несколько дальше внешней плоскости Гельмгольца). Поэтому в кинетическое уравнение фотоэмиссии следует ввести поправку на ψ_1 -потенциал. При $\lambda \ll d_2$ с достаточно хорошей точностью⁷ получается:

$$I = A[\hbar\omega - \hbar\omega_0 - e_0(\varphi - \psi_1)]^{5/2}. \quad (5-17)$$

Формулы (5-16) и (5-17) хорошо описывают наблюдающиеся на опыте токи фотоэмиссии соответственно в концентрированные и в разбавленные растворы электролитов [156—159].

Формула (5-17), выражающая исправленный закон пяти вторых, составляет основу метода определения пнз. При пнз $\psi_1 = 0$ и кривые фототок—потенциал для растворов электролита разной концентрации должны пересекаться. Учитывая уравнение (5-17), удобнее рассматривать $I^{0,4}$, φ -зависимость (рис. 5-12, кривые 1 и 2).

Для большей точности определения можно вместо $I^{0,4}$, φ -зависимости использовать производную [153]

$$\frac{d(I^{0,4})}{d(-\varphi)} = A^{0,4} \left(1 - \frac{d\psi_1}{d\varphi}\right). \quad (5-18)$$

При потенциале нулевого заряда производная $d\psi_1/d\varphi$ проходит через максимум, а следовательно, $d(I^{0,4})/d(-\varphi)$ — через минимум (см. рис. 5-12, кривая 3).

⁶ Учет конечной толщины плотной части двойного слоя приводит к выражению, отличающемуся от уравнения (5-16) множителем, зависящим от потенциала и энергии кванта света. По отклонению I , φ -зависимости от закона пяти вторых при высоких отрицательных потенциалах можно приближенно оценить толщину плотного слоя [154, 155].

⁷ Относительная ошибка по ψ_1 порядка λ/d_2 .

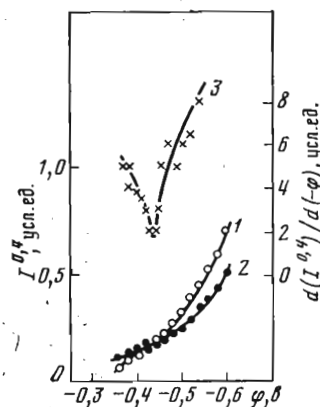
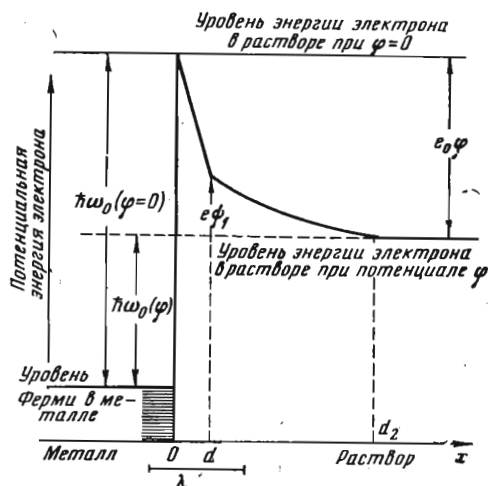


Рис. 5-11. Схема потенциального барьера на границе металл/разбавленный раствор электролита

Рис. 5-12. Зависимости $I^{0,4}$ от потенциала в $10^{-3} N$ HCl (1) и $10^{-3} N$ HCl + $9 \cdot 10^{-3} N$ KCl (2) и $d(I^{0,4})/d(-\varphi)$ от потенциала в $10^{-2} N$ HCl, насыщенном N_2O (3), на ртутном электроде

Потенциалы приведены по нас. к. э. По данным [157]

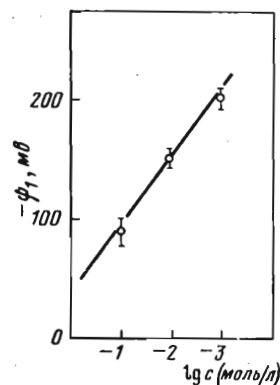
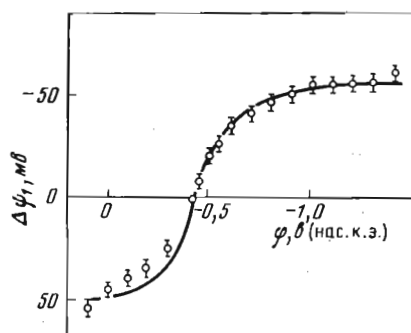


Рис. 5-13. Разность ψ_1 -потенциалов в $10^{-3} N$ и $10^{-2} N$ KF как функция потенциала ртутного электрода

Акцептор — N_2O . Сплошная кривая — расчет по теории Гуи—Грэма. По данным [162]

Рис. 5-14. Зависимость ψ_1 -потенциала от концентрации HCl на ртутном электроде. Точки — опыт, прямая — расчет по теории Гуи—Грэма. Потенциал электрода — $1,1$ в (нас. к. э.). По данным [163]

Таблица 5-3

Сопоставление потенциалов нулевого заряда [ϕ (нас.к.э.)] ряда металлов, найденных методами фотоэмиссии и измерения дифференциальной емкости

Металл	Раствор	Потенциал нулевого заряда	
		фотоэмиссия	дифференциальная емкость
Pb	0,001 <i>M</i> HCl	—0,85	—0,81
	0,001 <i>M</i> HCl + 0,01 <i>M</i> NaCl		
Bi	0,001 <i>M</i> HCl	—0,64	—0,64
	0,001 <i>M</i> HCl + 0,01 <i>M</i> KCl		
Cd	0,001 <i>M</i> KNO ₃	—0,63	
	0,001 <i>M</i> KNO ₃ + 0,01 <i>M</i> KF		
	0,001 <i>M</i> HCl	—1,025	—1,00
	0,001 <i>M</i> HCl + 0,01 <i>M</i> KCl		
In	0,001 <i>M</i> HCl	—0,9	—0,9
	0,001 <i>M</i> HCl + 0,01 <i>M</i> KCl		
Hg	0,001 <i>M</i> KF + N ₂ O	—0,43	—0,43
	0,01 <i>M</i> KF + N ₂ O		

Следует отметить, что последний вариант метода строго применим, когда концентрация акцепторов электронов достаточно высока, так что практически все эмиттированные электроны захватываются в растворе. Для возможно полного устранения возвращения электронов на электрод практически достаточно взять концентрацию акцептора $\geq 0,1$ *M*. Если же заметная часть электронов возвращается на электрод, то влияние на фототок концентрации постороннего электролита (как через ψ_1 -потенциал, так и непосредственно) проявляется и через коэффициент *A* в формулах (5-16) и (5-17). Например, ψ_1 -потенциал влияет на распределение заряженных акцепторов в приэлектродном слое раствора и на скорость миграции сольватированных электронов в поле двойного слоя. Но и в условиях более сложного влияния структуры двойного слоя на фототок *I*, ϕ -кривые для разных концентраций электролита также пересекаются вблизи потенциала нулевого заряда, если общая концентрация электролита $\leq 0,1$ *M*.

Таким путем были определены пнз ряда металлов [160, 161], значения которых находятся в хорошем согласии с независимыми измерениями (табл. 5-3). Возможная ошибка этих определений составляет 0,02—0,03 *в*.

Метод фотоэмиссии можно использовать не только для определения пнз, но и для измерения ψ_1 -потенциала или его изменения $\Delta\psi_1$, вызванного переходом от одной концентрации к другой, в разбавленных растворах электролитов [162]. Для нахождения $\Delta\psi_1$ используют уравнение (5-17), которое последовательно применяется к двум исследуемым растворам. В качестве примера на рис. 5-13 точками изображены найденные таким способом величины $\Delta\psi_1$ при переходе от 10^{-2} *N* к 10^{-3} *N* раствору KF в

зависимости от потенциала ртутного электрода. Как видно из рисунка, экспериментальная зависимость $\Delta\psi_1$ от ϕ хорошо согласуется с теоретической кривой, рассчитанной по теории диффузного слоя Гуи—Грэма [1, 5].

Полный скачок потенциала в диффузном двойном слое находится на основании уравнений (5-16) и (5-17) из сопоставления фототоков эмиссии (когда эмиттированные электроны не возвращаются к электроду) для концентрированного и разбавленного растворов электролита. В 1 *N* HCl фототок на ртутном электроде при всех потенциалах близок к току эмиссии. В более разбавленных растворах HCl (0,001—0,1 *N*) при потенциалах отрицательнее пнз на 0,4—0,5 *в* возвращение электронов значительно тормозится ψ_1 -потенциалом и фототок также достигает значения тока эмиссии. Таким образом, на ртутном электроде при достаточно отрицательном потенциале [например, при $\phi = -1,1$ *в* (нас. к.э.)] в 0,001—0,1 *N* растворах HCl метод фотоэмиссии позволяет определить абсолютные значения ψ_1 -потенциала. Результаты, полученные этим методом [163], представлены на рис. 5-14, где они сопоставлены с расчетом по теории диффузного слоя Гуи—Грэма [1, 5]. Из рисунка видно, что абсолютные значения ψ_1 в пределах ошибок эксперимента также согласуются с расчетом несмотря на приближенный характер этой теории. Как уже отмечалось выше, хорошее согласие теории Гуи—Грэма с экспериментальными данными в широком интервале концентраций, по-видимому, связано с взаимной компенсацией различных источников ошибок.

В свете описанных выше результатов остается непонятным, почему авторы работы [164] не смогли обнаружить влияния ψ_1 -потенциала на фотоэмиссию электронов.

Определение потенциала нулевого свободного заряда по фотоэмиссии электронов делается возможным благодаря изменению в строении диффузной части двойного слоя вблизи пнз при отсутствии сильно выраженной специфической адсорбции. На первый взгляд может предстать, что фотоэмиссия электронов открывает и другой, более простой путь к определению пнз, а именно по пороговому потенциалу, при котором величина фототока делается равной нулю. Такой пороговый потенциал может быть найден согласно уравнению (5-16) экстраполяцией на нулевое значение тока $I^{0,4}$, ϕ -прямой, измеренной при высоких концентрациях электролита, когда поправкой на ψ_1 можно пренебречь. Действительно, при фотоэмиссии в вакуум «красная граница» фотоэффекта зависит от работы выхода электрона из металла, на чем и основан известный метод измерения работы выхода. По аналогии можно было бы думать, что и на границе металл/электролит пороговый потенциал зависит от природы металла, а именно для разных металлов различается на разницу их работ выхода или пнз (о соотношении между работами выхода и пнз см. гл. 7). Нетрудно, однако, показать, что вывод этот ошибочен. Так как вопрос этот в литературе был иногда неправильно [165] или недостаточно ясно [166] освещен, то на нем следует остановиться несколько подробнее.

Необходимо учесть, что в отличие от границы раздела металл/вакуум на границе раздела металл/электролит работа выхода электрона зависит от электродного потенциала и ее поэтому следует всегда относить к некоторому определенному ϕ . При одинаковых, измеренных относительно вы-

бранного электрода сравнения потенциалах работа выхода электрона из металла в незаряженный объем электролита для разных металлов одна и та же [167]. Действительно, два электрода, имеющие один и тот же потенциал, находятся в электронном равновесии между собой. Отсюда следует, что при заданном электродном потенциале работа выхода электрона из металла в электролит, а следовательно, и порог фотоэмиссии не могут зависеть от природы металла. Вывод этот хорошо согласуется с тем, что известно из

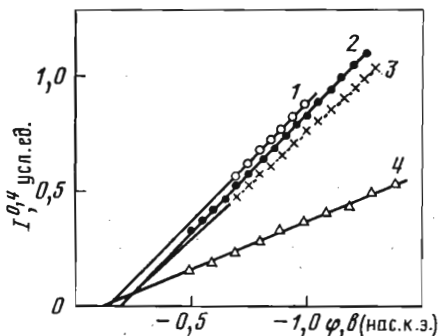


Рис. 5-15. Независимость порога фотоэмиссии от природы металла

1 — In в 0,5 N KF; 2 — Bi в 0,5 N KCl; 3 — Pb в 0,25 M Na₂SO₄; 4 — Hg в 0,5 N KF. Акцептор — N₂O. По данным [171]

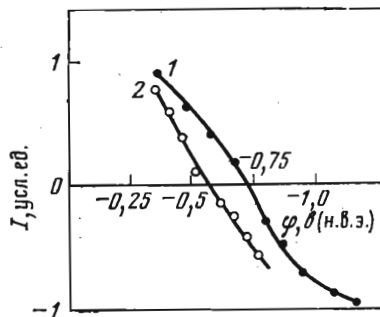


Рис. 5-16. Зависимость фототоков импульсного разогрева от потенциала электрода

1 — Cd; 2 — Pb. Раствор — 0,1 N NaF. По данным [173]

электрохимической кинетики [176—169] и на чем мы подробнее остановимся в гл. 9. Работы выхода электрона или, что было бы эквивалентно этому, пнз не входят в уравнения электрохимической кинетики до тех пор, пока мы не учитываем влияния строения двойного электрического слоя. Учет диффузности последнего, особенно существенный в случае разбавленных растворов, приводит к необходимости введения в уравнения электрохимической кинетики значения потенциала в точке, в которой находится центр реагирующей частицы [170]. В простейшем случае этот потенциал равен ψ_1 -потенциалу на внешней плоскости Гельмгольца. Поправка на ψ_1 -потенциал в уравнениях электрохимической кинетики, таким образом, совершенно аналогична такой же поправке в уравнении (5-17).

Независимость порога фотоэмиссии от природы металла была подтверждена экспериментально на примере ртути и амальгам таллия и индия [156, 171], а впоследствии и на ряде других металлов [166, 172] (рис. 5-15).

Освещение вызывает, помимо фотоэмиссии электронов, разогрев электрода и прилегающего к нему слоя раствора. Метод импульсного разогрева в принципе также может быть использован для определения пнз [173]. Как это следует из уравнения (5-3), емкость диффузного двойного слоя уменьшается при повышении температуры. Если потенциал идеально поляризуемого электрода поддерживать постоянным, то уменьшение емкости приводит к частичному разряду двойного слоя и, следовательно, к появлению тока во внешней цепи. Знак и величина этого тока определяют

ся знаком и величиной заряда электрода до нагревания (а его кинетика — характером разогрева и остывания). При пнз как заряд электрода, так и его изменение при нагревании равны нулю, и ток во внешней цепи не возникает⁸. Этот метод должен быть применим к идеально поляризуемым электродам в разбавленных растворах электролитов, когда дифференциальная емкость электрода в основном определяется диффузной частью двойного слоя. Температурный коэффициент емкости плотной части двойного слоя имеет, вообще говоря, разный знак в различных областях потенциалов [174—176], что должно искажать результаты измерения при недостаточном разбавлении раствора. Применимость метода к металлам группы платины вызывает сомнения из-за возможного влияния изменения температуры на адсорбцию водорода.

Подобные токи разогрева наблюдались экспериментально при освещении ртутного электрода и электродов из ряда твердых металлов вспышками света от импульсных ламп и лазеров [173]. Длина волны света выбиралась достаточно большой, чтобы одновременно с эффектом разогрева не наблюдалась фотоэмиссия электронов. Ток разогрева меняет знак вблизи потенциала нулевого заряда (рис. 5-16). В более поздней работе [177], однако, было показано, что токи импульсного разогрева равны нулю не при потенциале нулевого заряда, а на 120—150 мВ отрицательнее. Было высказано предположение, что на измеряемый ток разогрева оказывает влияние не только увеличение диффузности двойного слоя при нагревании, но и разрушение слоя адсорбированных на электроде молекул воды (ориентированных, как правило, вблизи пнз отрицательным концом к электроду). Другой источник ошибки в определении пнз этим методом — возникновение термо-э.д.с. за счет разности температур между исследуемым электродом и электродом сравнения. Сигнал, связанный с термо-э.д.с., уже не зависит от пнз и структуры двойного слоя, а определяется главным образом природой ионов, относительно которых обратим электрод сравнения.

5.4. Взаимодействие двух двойных слоев (метод скрещенных нитей и внешнее трение)

Наличие диффузного слоя приводит к отталкиванию между двумя заряженными поверхностями. На расстояниях порядка толщины ионных атмосфер силы отталкивания могут перевешивать силы молекулярного взаимодействия. Кривая, выражающая зависимость от расстояния результирующей силы взаимодействия между двумя поверхностями, в этом случае проходит через максимум (рис. 5-17). Для прорыва жидкой прослойки и установления контакта, например, между двумя скрещенными нитями, надо приложить силу, превышающую силовой барьер N_m . На этой основе Дерягинным был предложен новый метод определения пнз.

В работах [178—180] силовой барьер измерялся с помощью крутильных весов (рис. 5-18). Коромыслом 2 служила гладкая проволочка (нить) диаметром 200—300 мкм из металла, пнз которого подлежал определению. Нить 2 была припаяна к упругому подвесу 5 с приклеенным зеркальцем 4. Угол поворота подвеса определялся с помощью специального оптического

⁸ Здесь не учитывается возможный небольшой сдвиг пнз при нагревании.

устройства. Вторая проволочка 3, расположенная под прямым углом к нити 2, припаивалась к втулке, входящей через ввод в герметичную кювету 6. С помощью системы передач втулка соединялась с мотором постоянного тока, что позволяло медленно и плавно подводить нить 3 к нити 2 или отводить ее. Поляризация нитей производилась с помощью впаянных в кювету платиновых проводов 8 и 9; между нитями поддерживалась постоянная разность потенциалов $\sim 0,01$ в. Потенциал нитей измерялся против

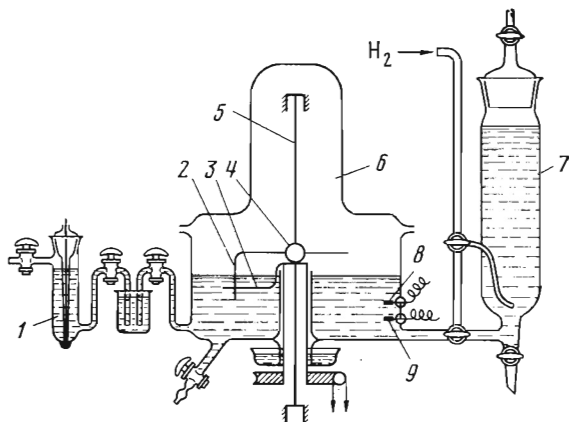
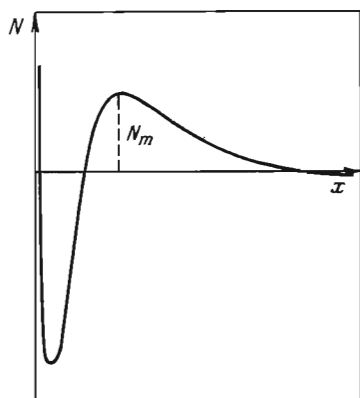


Рис. 5-17. Зависимость силы взаимодействия между двумя поверхностями от расстояния. По [178]

Рис. 5-18. Схема прибора для измерения силовых барьеров между гладкими металлическими проволочками. По [180]

вспомогательного электрода 1. В начале опыта нити разводились на некоторое расстояние и фиксировалось нулевое положение нити 2. Затем нить 3 плавно подводилась к нити 2. При наличии силового барьера последняя начинала перемещаться в том же направлении, что и нить 3, закручивая подвес 5 на угол, который регистрировался. Угол этот пропорционален силе взаимодействия между нитями. При преодолении силового барьера пленка электролита продавливалась, и наступал контакт между нитями. В цепи, в которую нити были включены, возникал ток. В результате срабатывало автоматическое устройство, управлявшее мотором, и нить 3 отводилась от нити 2, а максимальный угол закручивания подвеса 5 записывался.

Платиновые и золотые проволочки, предварительно очищенные погружением в концентрированную серную кислоту, подвергались в кювете 6 попеременной катодной и анодной поляризации в 1 *N* серной кислоте, которая затем вытеснялась водородом и заменялась исследуемым раствором из сосуда 7. Этот раствор подвергался очистке от возможных загрязнений адсорбцией на платинированной платиновой сетке в атмосфере водорода. Из опытных значений силового барьера можно было рассчитать потенциальную энергию U двух поверхностей из того же металла, разделенных плоскопараллельным слоем электролита критической толщины,

и сопоставить ее с выводами из теории взаимодействия заряженных поверхностей в растворах электролитов [181—184].

Наиболее подробно было изучено поведение платины в растворах KCl. Как видно из рис. 5-19, в 0,01 *N* KCl наблюдался зависящий от потенциала силовой барьер, симметричный относительно предполагаемого пнз при 0,2 *в* по н. в. э. В соответствии с теорией, этот силовой барьер возрастал при разбавлении электролита, а при удалении от пнз асимптотически приближался к некоторому предельному, уже не зависящему от потенциала значению. Последний результат согласуется с теорией взаимодействия двойных электрических слоев [182]. Однако силовой барьер не исчезал при пнз, как и при повышении концентрации до 0,1 *N*, хотя в последнем случае он делался независимым от потенциала. Природа некулонковского компонента силового барьера осталась невыясненной. Теоретическая зависимость величины *U* от потенциала, рассчитанная из предельного опытного значения в 0,001 *N* растворе, дана на рис. 5-19 пунктиром.

Количественное сравнение найденного значения пнз со значениями, полученными другими методами, затрудняется отсутствием данных о рН раствора, который должен был подкисляться при очистке на платинированной платине в атмосфере водорода (см. гл. 4). Ориентировочно можно предположить, что наблюдаемое значение пнз смещено на 0,2 *в* в положительную сторону против правильного значения потенциала нулевого свободного заряда. В 0,001 *N* H₂SO₄ минимум (слабее выраженный) силового барьера лежит при том же потенциале 0,1 *в*, что в этом случае было бы близко к правильному значению пнз, однако в растворах HCl силовой барьер между платиновыми проволочками полностью исчезал, что непонятно. Для золота в 0,001 *N* KCl метод скрещенных нитей дал значение пнз 0,05 *в*; предельное значение силового барьера, однако, в несколько раз меньше, чем в случае платины в том же электролите, что указывает на необходимость пересмотра полученных результатов.

Любопытные результаты были получены с железными проволочками, которые перед измерением очищались горячим 10%-ным раствором NaOH. В 10⁻² *N* растворе NaOH, в котором железо было пассивно, минимум силового барьера наблюдался при 0,34 *в*, а в растворах HCl, в которых железо активно, — при —0,4 *в*. Авторы указывают на совпадение этого значения пнз со значением, полученным в [50], однако надежность последнего, как уже было указано выше, вызывает в настоящее время сомнения.

При оценке результатов, полученных методом скрещенных нитей, на основании имеющегося в настоящее время опыта следует считать, что меры, принятые по очистке раствора, были недостаточны для обеспечения чистоты маленькой поверхности, соприкасающейся с относительно большим объемом раствора. Особенно это относится к случаю платины, поверхность которой, как это следует из результатов измерения емкости гладкой платины, легко отравляется ничтожными следами загрязнений. Желательно, чтобы метод скрещенных нитей, получивший серьезное теоретическое обоснование и изящное аппаратное оформление, был проверен на более широком опытном материале и при более тщательной отработке электрохимических условий эксперимента.

Как уже упоминалось в гл. 2, Бокрис и сотр. [87, 185—187] объяснили влияние потенциала на внешнее трение между металлами взаимодействием двойных электрических слоев. Бокрис и Аргаде [87, 186] опре-

деляли коэффициент внешнего трения в статических условиях по тангенсу минимального угла Θ , на который нужно наклонить проволоку для того, чтобы ползунок начал скользить по ней. Физическая картина, лежащая в основе теории, поясняется рис. 5-20. Обозначим общую площадь соприкосновения между ползунком и проволокой через s . Предполагается, что лишь в небольшой части ее s_0 имеется действительный контакт между ними, остальная часть $s - s_0$ рассматривается как микрощель, заполненная раствором. Согласно [87, 187], баланс сил в условиях опыта определяется

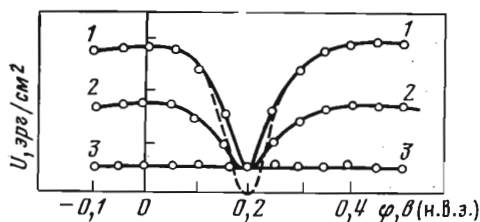


Рис. 5-19. Зависимость силового барьера от потенциала платиновых проволок в растворах KCl

1 — 0,001; 2 — 0,01; 3 — 0,1 N. Пунктир — теоретически рассчитанная кривая. По данным [178]

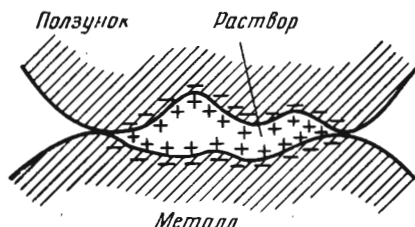


Рис. 5-20. Схематическое изображение области соприкосновения металла и ползунка, поясняющее вывод уравнения для коэффициента трения. По [186]

весом ползунка w и отталкиванием между двойными электрическими слоями F_{el} на поверхности обоих металлов в микрощели. Отсюда следует

$$f = \frac{\sigma_T s_0}{w \cos \Theta + F_{el} (s - s_0)}, \quad (5-19)$$

где f — коэффициент статического трения, а σ_T — постоянная, характеризующая сопротивление пластической деформации (yield strength) более мягкого из металлов проволоки и ползунка.

В последнем варианте теории [187] величина F_{el} рассчитывалась на основании модели, в которой для диффузного слоя на одной из границ раздела учитывалось пространственное распределение зарядов, а на другой диффузный слой аппроксимировался плоским конденсатором толщиной $1/\kappa$. Эта модель приводит к выводу, что

$$F_{el} = \frac{4\pi}{D} \epsilon^2 [\exp(-\kappa x) - \exp(-\kappa x - 1)], \quad (5-20)$$

где D — диэлектрическая постоянная; ϵ — плотность заряда диффузного слоя; $x + 1/\kappa$ — среднее расстояние между поверхностями в микрощели. Подстановка значения F_{el} из уравнения (5-20) в уравнение (5-19) позволяла найти зависимость f от величины ϵ , определявшейся интегрированием C , ϕ -кривой платинового электрода в том же растворе. При соответствующем подборе постоянной κ , которая не могла быть найдена из опыта, выведенные соотношения передавали по порядку величины зависимость f от $|\phi - \phi_{e=0}|$. Пиз, соответствующий максимуму f для Pt в $\sim 10^{-2}$ N HClO₄, лежал при 0,42 в, т. е. положительнее значения, которое было получено для Pt в кислых растворах методом скрещенных нитей

и по отклонению проволоочки в электрическом поле. Подготовка, которой предварительно подвергалась платина, как и в случае измерений дифференциальной емкости [87, 109], должна была обеспечить удаление водорода из металла. Для платины, «содержащей водород», тот же метод давал значение $\varphi_{e=0} = 0,24$ в при рН 1, т. е. близкое к результатам адсорбционных измерений. В щелочных растворах ($0,1$ N $\text{NaClO}_4 + \text{NaOH}$ при рН 12 в отсутствие водорода) $\varphi_{e=0} = -0,20$ в. Часть опытов с платиной была проделана с кварцевым ползунком. Оказалось, что замена материала ползунка не влияет на положение максимума f , что не совсем понятно, если учитывать существование двойного слоя на границе кварц/электролит с разностью потенциалов, которая зависит от рН и не может, следовательно, равняться нулю при всех значениях рН. Измерения с золотом и серебром, проводившиеся с кварцевым ползунком, привели к относительно удовлетворительному значению $\varphi_{e=0} = 0,15$ в для Au (рН 2) и неправильному значению $\varphi_{e=0} = -0,40$ в для Ag.

Плохая воспроизводимость зависимости Θ от φ , о которой свидетельствует приведенный в [109] экспериментальный материал, не позволяет делать надежных выводов о соответствии теории опыту. Остается неоправданным использование для расчета отталкивания физически необоснованной модели, в то время как имеется вполне корректный расчет взаимодействия двух плоскопараллельных диффузных слоев [181—184]⁹. Развита Бокрисом и сотр. теория не учитывает также того обстоятельства, что по мере увеличения ϵ должна сокращаться площадь истинного контакта s_0 , а следовательно, уменьшаться внешнее трение независимо от роста F_{el} в пределах микрощели. Такой эффект, возможно, является основным. Вероятно также, что адсорбция водорода влияет на внешнее трение и непосредственно, а не только через изменение значения пнз (на возможность такого влияния уже указывалось в [188]). Измерение внешнего трения, однако, в динамических, а не в статических условиях (поляромикροтрибометрия) позволило обнаружить образование на платине гидрофобного полимерного слоя при анодном окислении ацетат-ионов в условиях протекания синтеза Кольбе [189—191]. В интервале потенциалов, в котором появляется этот слой, что сказывается на изменении хода реакции, происходит резкое падение f , в то время как при других потенциалах f практически не зависело от потенциала.

Таким образом, количественное исследование взаимодействия между двумя двойными электрическими слоями представляет несомненно значительный интерес для определения потенциала нулевого свободного заряда. Однако метод скрещенных нитей, по-видимому, более пригоден для получения точных результатов, чем измерение внешнего трения. Необходимо отметить также, что на результаты всех методов, базирующихся на свойствах диффузного слоя, оказывает влияние кристаллографическая неоднородность поверхности. Поэтому безупречные данные по пнз твердых металлов могут быть получены этими методами только на монокристаллических электродах с выведенными гранями.

⁹ Согласно уравнению (5-20) F_{el} неограниченно возрастает при возрастании ϵ , а следовательно, и разности потенциалов, в то время как, согласно [182], при увеличении разности потенциалов F_{el} асимптотически приближается к некоторому предельному значению. Различие в ходе кривых делается существенным при разностях потенциала, превышающих $RT/F = 0,025$ в при 18°C .

ЛИТЕРАТУРА

1. D. Grahame.— Chem. Rev., 41, 441 (1947).
2. D. Grahame.— J. Amer. Chem. Soc., 76, 4819 (1954).
3. B. Damaskin.— J. Electroanal. Chem., 65, 799 (1975).
4. Б. Б. Дамаскин, Н. В. Федорович.— Электрохимия, 11, 999 (1975).
5. G. Gouy.— J. phys. et radium, 9, 457 (1910).
6. D. Chapman.— Phil. Mag., 25, 475 (1913).
7. Г. Гурвиц, А. Занфельд, А. Штейнхен-Занфельд.— В кн.: Основные вопросы современной теоретической электрохимии. Под ред. А. Н. Фрумкина. М., «Мир», 1965, с. 174.
8. A. Sanfeld. Introduction to the thermodynamics of charged and polarized layers. London, J. Wiley, 1968.
9. P. Delahay. Double layer and electrode kinetics. N. Y., Intersci., 1965; П. Делатей. Двойной слой и кинетика электродных процессов. М., «Мир», 1967.
10. Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий. Введение в электрохимическую кинетику. Под ред. А. Н. Фрумкина. М., «Высшая школа», 1975.
11. М. А. Ворсина, А. Н. Фрумкин.— ДАН СССР, 24, 918 (1939).
12. А. Н. Фрумкин.— Изв. АН СССР. ОХН, 1940, 3; Trans. Faraday Soc., 36, 117 (1940).
13. O. Stern.— Z. Elektrochem., 30, 508 (1924).
14. М. А. Проскурнин, М. А. Ворсина.— ДАН СССР, 24, 915 (1939).
15. А. Н. Фрумкин, Н. Б. Григорьев, И. А. Багоцкая.— Электрохимия, 2, 329 (1966).
16. D. Grahame.— J. Chem. Phys., 21, 1054 (1953).
17. Б. Б. Дамаскин, Н. В. Николаева-Федорович.— Ж. физ. химии, 36, 1483 (1962).
18. M. Vorsina, A. Frumkin.— Acta physicochim. URSS, 18, 341 (1943).
19. Л. И. Антропов, М. А. Герасименко, Ю. С. Герасименко.— Электрохимия, 7, 1524 (1971); 9, 731 (1973).
20. D. Grahame, E. Coffin, J. Cummings, M. Poth.— J. Amer. Chem. Soc., 74, 1207 (1952).
21. D. Grahame.— J. Amer. Chem. Soc., 63, 1207 (1941); 68, 301 (1946).
22. D. Grahame.— J. Amer. Chem. Soc., 71, 2975 (1949); J. Phys. Chem., 61, 701 (1957).
23. R. Payne.— In: Techniques of electrochemistry, vol. 1. E. Yeager, A. Salkind (Eds). N. Y., Wiley—Intersci., 1972, p. 43.
24. M. Proskurnin, A. Frumkin.— Trans. Faraday Soc., 31, 110 (1935).
25. В. И. Мелик-Гайказян.— Ж. физ. химии, 26, 560 (1952).
26. G. Barker.— Transactions Symposium Electrode Processes. E. Yeager (Ed.). N. Y., Wiley—Intersci., 1961, p. 325.
27. Г. А. Тедорадзе, Ю. М. Соколов, Р. А. Аракелян.— Электрохимия, 9, 240, 554 (1973).
28. К. И. Розенталь, Б. В. Эршлер.— Ж. физ. химии, 22, 1344 (1948).
29. Д. И. Лейкис, Э. С. Севастьянов, Л. Л. Кнюц.— Ж. физ. химии, 38, 1833 (1964).
30. R. de Levie.— J. Electroanal. Chem., 9, 117 (1965).
31. R. Parsons, F. Zobel.— J. Electroanal. Chem., 9, 333 (1965).
32. Л. И. Богуславский, Б. Б. Дамаскин.— Ж. физ. химии, 34, 2099 (1960).
33. Е. В. Яковлева, Н. В. Николаева-Федорович.— Электрохимия, 6, 35 (1970).
34. A. Frumkin, N. Polianovskaya, I. Bagotskaya, N. Grigoryev.— J. Electroanal. Chem., 33, 319 (1971).
35. Н. Б. Григорьев, С. А. Фатеев, И. А. Багоцкая.— Электрохимия, 8, 1633 (1972).
36. В. А. Булака, Н. Б. Григорьев, Ю. М. Лошкарев.— Электрохимия, 14, 1037 (1978).
37. A. Frumkin, A. Gorodetzskaya.— Z. phys. Chem., 136, 451 (1928).
38. А. Н. Фрумкин, Н. С. Поляновская, Н. Б. Григорьев.— ДАН СССР, 157, 957 (1964).
39. А. М. Морозов, Н. Б. Григорьев, И. А. Багоцкая.— Электрохимия, 2, 1235 (1966).
40. I. Bagotskaya, A. Morozov, N. Grigoryev.— Electrochim. acta, 13, 373 (1968).
41. А. Н. Фрумкин, Н. Б. Григорьев.— Электрохимия, 4, 533 (1968).
42. Б. В. Дерягин.— Sci. Amer., 223, 52 (1970).
43. B. Conway, J. Bockris, I. Ammar.— Trans. Faraday Soc., 47, 756 (1951).
44. D. Grahame.— J. Chem. Phys., 18, 903 (1950).
45. F. Booth.— J. Chem. Phys., 19, 391, 1327, 1615 (1951).

46. R. Barradas, J. Sedlak.— *Electrochim. acta*, 17, 683 (1972).
47. A. Frumkin, N. Polianovskaya, N. Grigoryev, I. Bagotskaya.— *Electrochim. acta*, 10, 793 (1965).
48. Т. И. Борисова, Б. В. Эршлер, А. Н. Фрумкин.— *Ж. физ. химии*, 22, 925 (1948).
49. Т. И. Борисова, Б. В. Эршлер.— *Ж. физ. химии*, 24, 337 (1950).
50. Э. О. Азян.— *ДАН СССР*, 100, 473 (1955).
51. Д. И. Лейкис, Б. Н. Кабанов.— В кн.: Новые методы физико-химических исследований. Труды Ин-та физической химии АН СССР, вып. VI. М., Изд-во АН СССР, 1957, с. 5.
52. Б. Н. Кабанов, С. Н. Филиппов, Л. В. Ванюкова, З. А. Иофа, А. Н. Прокофьев.— *Ж. физ. химии*, 13, 341 (1939).
53. В. Я. Бартенев, Э. С. Севастьянов, Д. И. Лейкис.— *Электрохимия*, 4, 745 (1968).
54. A. Frumkin.— *J. Res. Inst. Catal. Hokkaido*, 15, 61 (1967).
55. G. Valette, A. Hamelin.— *J. Electroanal. Chem.*, 45, 301 (1973).
56. Д. И. Лейкис, К. В. Рыбалка, Э. С. Севастьянов.— В кн.: Адсорбция и двойной электрический слой в электрохимии. М., «Наука», 1972, с. 5.
57. D. Leikis, K. Rybalka, E. Sevastyanov, A. Frumkin.— *J. Electroanal. Chem.*, 46, 161 (1973).
58. М. Сальве, У. Пальм.— *Уч. зап. Тартуского гос. ун-та*, вып. 332, 71 (1974).
59. К. В. Рыбалка, Д. И. Лейкис.— *Электрохимия*, 3, 383 (1967).
60. J. Carr, N. Hampson, S. Holley, R. Taylor.— *J. Electroanal. Chem.*, 32, 345 (1971).
61. У. В. Пальм, В. Э. Паст, Р. Я. Пуллеритс.— *Электрохимия*, 2, 604 (1966).
62. У. Пальм, В. Паст, Р. Пуллеритс.— *Уч. зап. Тартуского гос. ун-та*, вып. 219, 63 (1968).
63. К. Пальтс, У. Пальм, В. Паст, Р. Пуллеритс.— *Уч. зап. Тартуского гос. ун-та*, вып. 235, 57 (1969).
64. А. Н. Фрумкин, М. П. Пярноя, Н. Б. Григорьев, У. В. Пальм.— *Электрохимия*, 10, 1130 (1974).
65. N. Hampson, D. Larkin.— *J. Electrochem. Soc.*, 114, 933 (1967).
66. N. Hampson, R. Latham.— *J. Electroanal. Chem.*, 34, 1 (1972).
67. В. Я. Бартенев, Э. С. Севастьянов, Д. И. Лейкис.— *Электрохимия*, 5, 1491, 1502 (1969).
68. D. Leikis, V. Panin, K. Rybalka.— *J. Electroanal. Chem.*, 40, 9 (1972).
69. В. А. Панин, Д. И. Лейкис, Л. А. Львова.— *Электрохимия*, 8, 280 (1972).
70. М. Э. Хага, В. Э. Паст.— *Электрохимия*, 5, 618 (1969).
71. М. Хага, В. Паст.— *Уч. зап. Тартуского гос. ун-та*, вып. 235, 47 (1969).
72. N. Hampson, D. Larkin.— *J. Electrochem. Soc.*, 115, 612 (1968).
73. В. Я. Бартенев, Э. С. Севастьянов, Д. И. Лейкис.— *Электрохимия*, 6, 1868 (1970).
74. Т. Эрлих, Ю. Кукк, В. Паст.— *Уч. зап. Тартуского гос. ун-та*, вып. 289, 9 (1971).
75. Л. Я. Егоров, И. М. Новосельский.— *Электрохимия*, 6, 521 (1970).
76. И. М. Новосельский, Н. И. Коняский, Л. Я. Егоров.— В кн.: Двойной слой и адсорбция на твердых электродах, III. Изд. Тартуского ун-та, 1972, с. 195.
77. И. Г. Дагаева, Д. И. Лейкис, Э. С. Севастьянов.— *Электрохимия*, 3, 891 (1967).
78. Н. Б. Григорьев, И. А. Гедвилло, Н. Г. Бардина.— *Электрохимия*, 8, 409 (1972).
79. Е. Д. Левин, А. Л. Ротинян.— *Электрохимия*, 7, 372 (1971).
80. Н. Б. Григорьев, С. А. Фатеев, И. А. Багоцкая.— *Электрохимия*, 8, 311 (1972).
81. Д. И. Лейкис.— *ДАН СССР*, 135, 1429 (1960).
82. M. Proskurnin, A. Frumkin.— *Z. phys. Chem.*, 155, 29 (1931).
83. В. Л. Хейфец, Б. С. Красилов.— *ДАН СССР*, 109, 586 (1956).
84. В. Л. Хейфец, Б. С. Красилов.— *Ж. физ. химии*, 31, 1992 (1957).
85. И. Г. Дагаева, Д. И. Лейкис, Э. С. Севастьянов.— *Электрохимия*, 2, 820 (1966).
86. N. Hampson, D. Larkin, J. Morley.— *J. Electrochem. Soc.*, 114, 817 (1967).
87. J. Bockris, S. Argade, E. Gileadi.— *Electrochim. acta*, 14, 1259 (1969).
88. D. Bode, T. Andersen, H. Eyring.— *J. Phys. Chem.*, 71, 792 (1967).
89. T. Andersen, J. Anderson, H. Eyring.— *J. Phys. Chem.*, 73, 3562 (1969).
90. S. Trasatti.— *J. Electroanal. Chem.*, 33, 351 (1971).
91. Е. Будески, Т. Витанов, Э. С. Севастьянов, А. Попов.— *Электрохимия*, 5, 90 (1969).
92. G. Valette, A. Hamelin. *Compt. rend. Acad. sci., Ser. C*, 272, 602 (1971).

93. G. Valette.— *Compt. rend. Acad. sci., Ser. C*, 273, 320 (1971).
94. Э. С. Севастьянов, Т. Витанов, А. Попов.— *Электрохимия*, 8, 412 (1972).
95. Т. Витанов, А. Попов, Э. С. Севастьянов.— *Электрохимия*, 10, 346 (1974).
96. A. Hamelin, M. Sotto, G. Valette.— *Compt. rend. Acad. sci., Ser. C*, 268, 213 (1969).
97. J. Clavilier, N. Huong.— *Compt. rend. Acad. sci., Ser. C*, 269, 736 (1969); 272, 1404 (1971).
98. J. Clavilier, N. Huong.— *J. Electroanal. Chem.*, 41, 193 (1973).
99. A. Hamelin, J. Lescœur.— *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 36, 714 (1971).
100. G. Schmid, N. Hackerman.— *J. Electrochem. Soc.*, 109, 243 (1962); 110, 440 (1963).
101. J. Carr, N. Hampson.— *J. Electrochem. Soc.*, 119, 325 (1972).
102. В. Л. Хейфец, Л. С. Рейшапзум.— *Уч. зап. Ленингр. ун-та. Серия хим.*, 13, 173 (1953).
103. W. Robertson.— *J. Electrochem. Soc.*, 100, 194 (1953).
104. J. McMullen, N. Hackerman.— *J. Electrochem. Soc.*, 106, 341 (1953).
105. P. Popat, N. Hackerman.— *J. Phys. Chem.*, 62, 1198 (1958).
106. Т. П. Буринцева, Б. Н. Кабанов.— *ДАН СССР*, 132, 868 (1960).
107. A. Frumkin, N. Balashova, V. Kazarinov.— *J. Electrochem. Soc.*, 113, 1011 (1966).
108. E. Gileadi, S. Argade, J. Bockris.— *J. Phys. Chem.*, 70, 2044 (1966).
109. S. Argade. Thesis, Univ. Pennsylvania, 1968.
110. H. Wroblowa, B. Piersma, J. Bockris.— *J. Electroanal. Chem.* 6, 401 (1963).
111. Р. Х. Бурштейн, А. Г. Пшеничников, М. А. Шевченко.— *Электрохимия*, 5, 332 (1969).
112. D. Flinn, M. Rosen, S. Schuldiner.— *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 36, 454 (1971); о методике измерения см. M. Rosen, D. Flinn, S. Schuldiner.— *J. Electrochem. Soc.*, 116, 1112 (1969).
113. W. Lorenz, H. Fischer.— *Electrochim. acta*, 11, 1597 (1966); W. Lorenz, K. Sarropoulos, H. Fischer.— *Electrochim. acta*, 14, 179 (1966); H. Vaidynathan, N. Hackerman.— *Electrochim. acta*, 16, 2193 (1971).
114. Л. Е. Рыбалка, Д. И. Лейкус.— *Электрохимия*, 11, 1619 (1975); Л. Е. Рыбалка, Д. И. Лейкус, А. Г. Зелинский.— *Электрохимия*, 12, 1340 (1976).
115. В. Г. Левич, Б. И. Хайкин, Б. М. Графов.— *ДАН СССР*, 153, 1374 (1963).
116. В. В. Елкин, В. Н. Алексеев, Л. Л. Кноц, Д. И. Лейкус.— *ДАН СССР*, 199, 638 (1971).
117. В. В. Елкин, Е. А. Соломатин, Л. Л. Кноц, Д. И. Лейкус.— *Электрохимия*, 8, 946 (1972); В. Я. Мишук, Е. А. Соломатин, В. В. Елкин, Л. Л. Кноц.— *Электрохимия*, 11, 1897 (1975).
118. M. Smoluchowski. *Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus*, II. Leipzig, 1914, S. 366.
119. N. Churayev, V. Sobolev, Z. Zorin.— In: *Thin liquid films and boundary layers*. Faraday Soc. Disc. London — N. Y., Acad. Press, 1971, p. 213.
120. J. Overbeek.— In: *Colloid Science*, vol. 1. H. Kruyt (Ed.). Amsterdam, Elsevier, 1952, p. 194.
121. J. Billitzer.— *Z. phys. Chem.*, 45, 307 (1903); 48, 542 (1904); 48, 709 (1904); 51, 167 (1905).
122. J. Billitzer.— *Z. Elektrochem.*, 8, 638 (1902); 14, 624 (1908).
123. J. Billitzer.— *Ann. (Drud.). Phys.*, 11, 902, 937 (1903).
124. J. Billitzer.— *Trans. Amer. Electrochem. Soc.*, 57, 351 (1930).
125. W. Whitney, J. Blake.— *J. Amer. Chem. Soc.*, 26, 1339 (1904).
126. H. Goodwin, R. Sosman.— *Phys. Rev.*, 21, 129 (1905).
127. H. Freundlich, E. Mäkelä.— *Z. Elektrochem.*, 15, 161 (1909).
128. A. Garrison.— *J. Amer. Chem. Soc.*, 45, 37 (1923).
129. H. Freundlich. *Kapillarchemie*. Leipzig, Akad. Verlagsges., 1909, S. 245.
130. Н. А. Балашова, А. Н. Фрумкин.— *ДАН СССР*, 20, 449 (1938).
131. Н. А. Баз, Н. А. Балашова.— *Ж. физ. химии*, 7, 43 (1936); 10, 575 (1937).
132. N. Bach, N. Balashova.— *Acta physicochim. URSS*, 3, 79 (1935); 7, 899 (1937).
133. N. Bach, N. Balashova.— *Nature*, 137, 716 (1936).
134. N. Bach.— *Kolloid-Z.*, 64, 153 (1933).
135. A. Pilojan, N. Krivorutchko, N. Bach.— *Ibid.*, p. 287.
136. N. Bach, A. Zimin.— *Acta physicochim. URSS*, 7, 451 (1937).
137. R. Perkins, T. Andersen.— *Modern aspects of electrochemistry*, vol. 5. J. Bockris (Ed.). N. Y., Plenum Press, 1969, p. 203; Современные проблемы электрохимии. Под ред. Дж. Бокриса. М., «Мир», 1971, с. 194.

138. *C. Christiansen*.— *Ann. Phys.*, **12**, 1072 (1903).
139. *А. Н. Фрумкин*. Изв. АН СССР, ОХН, 223 (1945).
140. *А. Н. Фрумкин, В. Г. Левич*.— *Ж. физ. химии*, **19**, 573 (1945); *Acta physicochim. URSS*, **20**, 769 (1945).
141. *В. Г. Левич*. Физико-химическая гидродинамика. Изд. 2-е М., Физматгиз, 1959.
142. *А. Н. Фрумкин, И. А. Багоцкая*.— *ДАН СССР*, **55**, 135 (1947).
143. *А. Н. Фрумкин, И. А. Багоцкая*.— *Ж. физ. химии*, **21**, 1033 (1947).
144. *А. Н. Фрумкин*.— *Ж. Русск. физ.-хим. о-ва. Часть хим.* **49**, 207 (1917).
145. *S. Crazford*.— *Phil. Mag.*, **16**, 268 (1933).
146. *А. Н. Фрумкин, В. Г. Левич*.— *Ж. физ. химии*, **21**, 953, 1335 (1947).
147. *И. А. Багоцкая*.— *Ж. физ. химии*, **24**, 3 (1950).
148. *G. Barker, A. Gardner, D. Sammon*.— *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 1182 (1966).
149. *Ю. Я. Гуревич, А. М. Бродский, В. Г. Левич*.— *Электрохимия*, **3**, 1302 (1967).
150. *A. Brodsky, Yu. Gurevich*.— *Electrochim. acta*, **13**, 1245 (1968).
151. *A. Brodsky, Yu. Gurevich, S. Sheberstov*.— *J. Electroanal. Chem.*, **20**, 353 (1971).
152. *A. Brodsky, Yu. Pleskov*. *Progress in Surface Science*, vol. 2, P. 1. S. Davison (Ed.). Oxford — New York — Toronto — Sidney — Braunschweig, Pergamon Press, 1972, p. 2.
153. *А. М. Бродский, Ю. Я. Гуревич, Ю. В. Плесков, З. А. Ротенберг*. Современная фотоэлектрохимия. Фотоэмиссионные явления. М., «Наука», 1974.
154. *С. В. Шеберстов, А. М. Бродский, Ю. Я. Гуревич*.— *Электрохимия*, **6**, 1182 (1970).
155. *З. А. Ротенберг, В. И. Лакомов, Ю. В. Плесков*.— *Электрохимия*, **9**, 11 (1973).
156. *Yu. Pleskov, Z. Rotenberg*.— *J. Electroanal. Chem.*, **20**, 1 (1969).
157. *Ю. В. Плесков, З. А. Ротенберг, В. И. Лакомов*.— *Электрохимия*, **6**, 1787 (1970).
158. *Ю. В. Плесков, З. А. Ротенберг*.— *Успехи химии*, **41**, 40 (1972).
159. *Л. И. Коршунов, Я. М. Золотовицкий, В. А. Бендерский*.— *Электрохимия*, **7**, 474 (1971).
160. *З. А. Ротенберг, Ю. В. Плесков*.— *Электрохимия*, **9**, 1419 (1973).
161. *З. А. Ротенберг, И. К. Ансоне, Ю. А. Прищеп, Г. Я. Слайдинь, Ю. В. Плесков*.— В кн.: Двойной слой и адсорбция на твердых электродах, IV. Изд. Тартуского ун-та, 1975, с. 264.
162. *З. А. Ротенберг, В. И. Лакомов, Ю. В. Плесков*.— *Электрохимия*, **9**, 152 (1973).
163. *Ю. А. Прищеп, З. А. Ротенберг, Ю. В. Плесков*.— *Электрохимия*, **11**, 1532 (1975); *J. Electroanal. Chem.*, **66**, 3 (1975).
164. *R. de Levie, J. Kreuser*.— *J. Electroanal. Chem.*, **21**, 221 (1969).
165. *P. Delahay, V. Srinivasan*.— *J. Phys. Chem*, **70**, 420 (1966).
166. *Я. М. Золотовицкий, В. А. Бендерский, С. А. Бабенко, Л. И. Коршунов, Т. С. Руденко*.— В кн.: Двойной слой и адсорбция на твердых электродах, III. Изд. Тартуского ун-та, 1972, с. 119.
167. *А. Н. Фрумкин*.— *Электрохимия*, **1**, 394 (1965).
168. *М. И. Темкин, А. Н. Фрумкин*.— *Ж. физ. химии*, **29**, 1513 (1955).
169. *R. Parsons*.— *Surface Sci.*, **2**, 418 (1964).
170. *A. Frumkin*.— *Z. Phys. Chem (A)*, **164**, 121 (1933).
171. *З. А. Ротенберг, Ю. В. Плесков*.— *Электрохимия*, **4**, 826 (1968); *Z. A. Rotenberg, Yu. A. Prishchepa, Yu. V. Pleskov*.— *J. Electroanal. Chem.*, **56**, 345 (1974).
172. *Л. И. Коршунов, Я. М. Золотовицкий, В. А. Бендерский*.— *Успехи химии*, **40**, 1511 (1971).
173. *Я. М. Золотовицкий, Л. И. Коршунов, В. А. Бендерский, В. Я. Бартенев*.— Изв. АН СССР. Серия хим., 1971, 1444.
174. *D. Grahame*.— *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 2093 (1957).
175. *К. В. Рыбалка*.— *Электрохимия*, **7**, 242 (1971).
176. *В. А. Панин, К. В. Рыбалка, Д. И. Лейкис*.— *Электрохимия*, **8**, 390 (1972).
177. *G. Barker, G. Cloke*.— *J. Electroanal. Chem.*, **52**, 468 (1974).
178. *Т. Н. Воропаева, Б. В. Дерягин, Б. Н. Рабанов*.— *ДАН СССР*, **128**, 981 (1959).

179. Т. Н. Воропаева, Б. В. Дерягин, Б. Н. Кабанов.— Коллоидный ж., 24, 396 (1962).
180. Т. Н. Воропаева, Б. В. Дерягин, Б. Н. Кабанов.— Изв. АН СССР, ОХН, 1963, 257.
181. Б. В. Дерягин.— Изв. АН СССР, Серия хим., 1157 (1937).
182. А. Н. Фрумкин, А. В. Городецкая.— Ж. физ. химии, 12, 511 (1938); Acta physicochim. URSS, 9, 313 (1938).
183. Б. В. Дерягин, Л. Д. Ландау.— Ж. эксп. теор. физ., 11, 802 (1941); 15, 663 (1945).
184. B. Deryagin, L. Landau. — Acta physicochim. URSS, 14, 633 (1941).
185. J. Bockris, R. Parry-Jones.— Nature, 171, 930 (1953).
186. J. Bockris, S. Argade.— J. Chem. Phys., 50, 1622 (1969).
187. J. Bockris, R. Sen.— Surface Sci., 30, 237 (1972).
188. P. Bowden, D. Tabor.— In: The friction and lubrication of solids. Oxford, Clarendon Press, 1950, p. 153.
189. J. Cesbron, R. Courtel, J. Dubois, M. Herlem, P. Lacase.— Compt. rend. Acad. sci., Ser. C, 266, 1667 (1968).
190. J. Dubois, F. Bruno.— Compt. rend. Acad. sci., Ser. C., 271, 791 (1970).
191. F. Bruno, J. Dubois.— Electrochim. acta, 17, 1161 (1972).

АДСОРБЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И ЕЕ СВЯЗЬ С ПОТЕНЦИАЛАМИ НУЛЕВОГО ЗАРЯДА

Как это было впервые обнаружено в [1], адсорбция органических веществ снижает емкость двойного электрического слоя на границе ртуть/раствор. Снижение это вызывается уменьшением эффективной диэлектрической постоянной в плотной части двойного слоя и увеличением его толщины. Адсорбция и снижение емкости зависят от величины и знака заряда поверхности ε , а следовательно, и от величины $\varphi - \varphi_{\varepsilon=0}$. При больших значениях $|\varphi - \varphi_{\varepsilon=0}|$ органические молекулы десорбируются с поверхности и заменяются молекулами воды [2, 3]. Если между органическими молекулами в адсорбированном слое действуют достаточные силы притяжения, то десорбция происходит в узком интервале потенциалов. Так как десорбция при $\varphi = \text{const}$ сопровождается возрастанием величины $|\varepsilon|$, то на C , φ -кривой в этом интервале потенциалов появляются максимумы (пики) адсорбции-десорбции, которые при достаточном заполнении поверхности и значительном притягательном взаимодействии между адсорбированными молекулами могут быть очень резко выражены, как это было показано в [1] на примере C , φ -кривой раствора октилового спирта (рис. 6-1). Мы здесь не будем подробнее останавливаться на теоретическом истолковании C , φ -кривых, снятых в присутствии органических веществ, поскольку этому вопросу в последнее время было посвящено несколько обзоров [4—7], и коснемся лишь соотношения между потенциалами пиков десорбции и пнз.

Пики адсорбции-десорбции на C , φ -кривых наблюдаются при адсорбции органических веществ не только на ртути, но и на других жидких и твердых электродах. Такие кривые были измерены в [8, 9] для кадмия, таллия и свинца, а в [10] — для олова и меди. В последние годы благодаря разработке совершенных методов очистки металлов и подготовки их гладкой поверхности удалось распространить прецизионные измерения емкости в растворах, содержащих добавки органических веществ, на ряд металлов с высоким перенапряжением водорода. C , φ -Кривые в растворах различных классов органических веществ и прежде всего алифатических спиртов были получены для висмута [11—20], свинца [21], сурьмы [22], цинка [23—29], кадмия [30—36], олова [36—38], индия [39], таллия [40], жидкого и твердого галлия [41], а также для сплавов $\text{In} + \text{Ga}$ [39, 42—45] и $\text{Ga} + \text{Tl}$ [46]. Что же касается ртутного электрода, то к настоящему времени на его поверхности методом измерения емкости исследована адсорбция сотен органических соединений. Справочником по работам, выполненным до 1973 г., может служить книга Еринга [47], в которой систематизированы данные по адсорбции на ртутном электроде нескольких сот органических веществ (см. также обзоры [4—7]).

За исключением ртути и висмута, на перечисленных выше металлах удалось наблюдать лишь катодные пики адсорбции-десорбции, так как

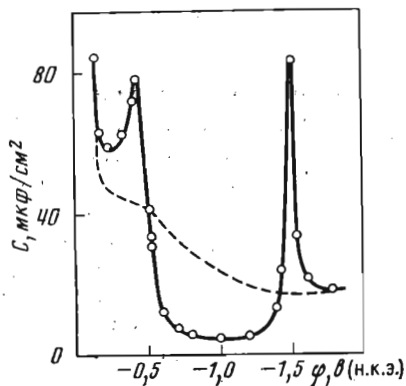


Рис. 6-1. Кривые дифференциальной емкости ртутного электрода в 1 N Na_2SO_4 (пунктир) и в 1 N Na_2SO_4 , насыщенном $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$ (точки и сплошная кривая). По данным [1]

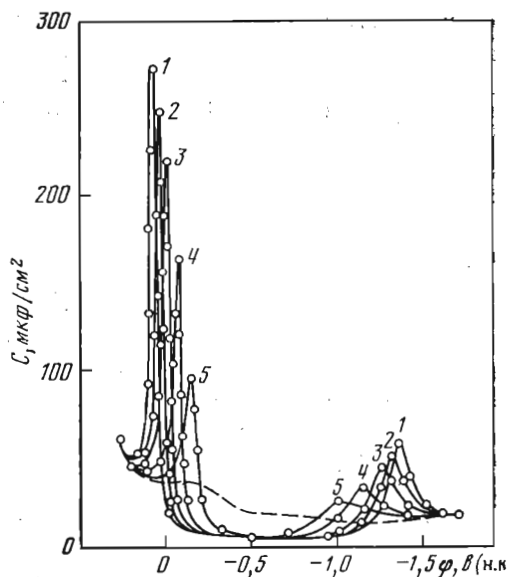


Рис. 6-2. Кривые дифференциальной емкости ртутного электрода в 0,1 N Na_2SO_4 (пунктир) и в присутствии $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$ в различных концентрациях 1 — 0,8; 2 — 0,6; 3 — 0,4; 4 — 0,2; 5 — 0,1 M. По данным [50]

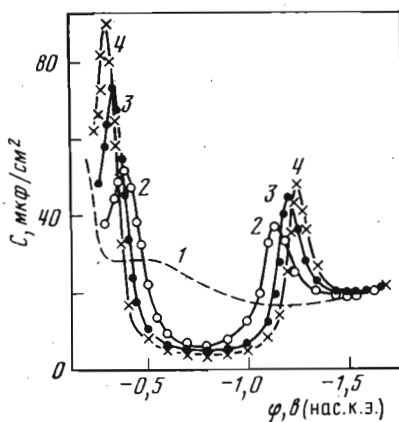


Рис. 6-3. Кривые дифференциальной емкости висмутового электрода в растворах 1 N $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$ с добавками $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{COOH}$ в различных концентрациях 1 — 0; 2 — 0,04; 3 — 0,06; 4 — 0,08 M. По данным [16]

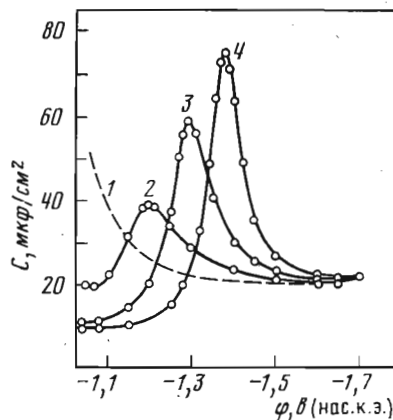


Рис. 6-4. Кривые дифференциальной емкости на грани (0001) монокристалла цинка в 0,1 N KCl (1), подкисленном до pH 3,7, и в присутствии различных концентраций n -амилового спирта 2 — $4 \cdot 10^{-2}$; 3 — $8 \cdot 10^{-2}$; 4 — $1,5 \cdot 10^{-1}$ M. По данным [29]

анодные пики в других случаях попадают в область анодного растворения металла. В качестве примера на рис. 6-2—6-4 приведены C , Φ -кривые с характерными пиками адсорбции для ртути, висмута и базисной грани монокристалла цинка. Как легко убедиться на основе приведенных рисунков, во многих случаях C , Φ -кривые, полученные в растворах органических веществ на твердых электродах с высоким водородным перенапряжением, по своему внешнему виду схожи с соответствующими кривыми ртутного электрода. Положение и высота пиков, как показано для ряда твердых электродов, следуют тем же закономерностям, что и для ртутного. А именно, при достаточной адсорбции органического вещества и при значительном притяжении между адсорбированными молекулами (например, в случае алифатических спиртов) наблюдается линейная зависимость высоты пика и квадратичная зависимость потенциала пика адсорбции-десорбции (Φ_d) от логарифма концентрации органического вещества. Существование такого сходства в адсорбционном поведении различных металлов дало основание предположить, что положение катодного пика десорбции позволяет сделать количественные заключения о пнз металла-адсорбента (ср. [22]). Такое заключение, однако, может привести к существенным ошибкам.

Рассмотрим этот вопрос более подробно. Как следует из экспериментальных данных, адсорбция простых алифатических соединений на ртути и на многих исследованных твердых металлах при заданном потенциале подчиняется адсорбционной изотерме Фрумкина [48]

$$Bc = \frac{\theta}{1-\theta} \exp(-2a\theta), \quad (6-1)$$

а заряд электрода аддитивно складывается из зарядов незаполненной адсорбированным органическим веществом и заполненной им частей поверхности (модель двух параллельных конденсаторов), т. е.

$$\epsilon = \epsilon_0(1-\theta) + \epsilon'\theta. \quad (6-2)$$

В уравнениях (6-1) и (6-2) c — концентрация органического вещества; B — константа адсорбционного равновесия, которая характеризует адсорбируемость органического вещества при заданном Φ ; θ — степень заполнения поверхности этим веществом; a — аттракционная постоянная, характеризующая взаимодействие между молекулами в адсорбированном слое; ϵ_0 и ϵ' — заряды поверхности соответственно при $\theta = 0$ и $\theta = 1$, причем

$$\epsilon_0 = \int_0^{\Phi_0} C_0 d\Phi, \quad \epsilon' = \int_{\Phi_N}^{\Phi_0} C' d\Phi \approx C'(\Phi_0 - \Phi_N), \quad (6-3)$$

где C_0 и C' — емкости двойного слоя соответственно в растворе фона ($\theta = 0$) и при $\theta = 1$; потенциал Φ_0 отсчитан от пнз при $\theta = 0$, а Φ_N — сдвиг пнз при переходе от $\theta = 0$ к $\theta = 1$. Приближенное равенство соответствует условию $C' \ll C_0$, при котором можно не учитывать зависимость C' от Φ .

Сочетание уравнений (6-2) и (6-3) с основным уравнением электрокапиллярности, записанным в виде

$$d\sigma = -\epsilon d\Phi - RT\Gamma_m \theta d \ln c, \quad (6-4)$$

позволяет получить следующее выражение для константы адсорбционного равновесия (см. [4, 5]):

$$B = B_0 \exp \left[- \frac{\int_0^{\varphi_0} \varepsilon_0 d\varphi + C' \varphi_0 (\varphi_N - \varphi_0/2)}{RT \Gamma_m} \right], \quad (6-5)$$

где Γ_m — предельная адсорбция органического вещества, соответствующая $\theta = 1$, и B_0 — значение B при $\varphi_0 = 0$, т. е. при пнз в растворе фона.

При $a = 0$ уравнение (6-1) переходит в изотерму адсорбции Лэнгмюра. При возрастании a изотерма приобретает все более ясно выраженную S-образную форму, когда в определенном интервале концентраций, соответствующем средним заполнениям поверхности, небольшое изменение концентрации вызывает резкое изменение θ . В этих условиях, как показывает математический анализ [5, 49], при потенциале пика адсорбции-десорбции $\theta \approx 0,5$ и из уравнений (6-1) и (6-5) следует

$$\ln(B_{0ac}) \approx \left[\int_0^{\varphi_d - \varphi_{\varepsilon=0}} \varepsilon_0 d\varphi + C' (\varphi_d - \varphi_{\varepsilon=0}) \left(\varphi_N - \frac{\varphi_d - \varphi_{\varepsilon=0}}{2} \right) \right] / RT \Gamma_m, \quad (6-6)$$

где $\varphi_{\varepsilon=0}$ соответствует пнз в чистом растворе фона. Как видно из уравнения (6-6), при заданной концентрации органического вещества величина $\varphi_d - \varphi_{\varepsilon=0}$ зависит от ряда адсорбционных параметров (B_0 , a , φ_N , Γ_m , C'), а также от хода ε_0 , φ -кривой, которая определяется природой металла. Указанные параметры, полученные при адсорбции *n*-бутилового и *n*-амилового спиртов на ряде электродов, представлены в табл. 6-1. Как видно из таблицы, наиболее сильно изменяется с природой металла параметр B_0 , который, таким образом, при заданной концентрации органического вещества оказывает наибольшее влияние на величину $\varphi_d - \varphi_{\varepsilon=0}$. В случае алифатических соединений с одной полярной группой, ориентирующихся к металлу своим углеводородным концом, изменение B_0 в значительной мере определяется степенью «гидрофильности» металла. Так как

Таблица 6-1

Параметры, характеризующие адсорбцию спиртов на различных электродах

Металл	n-C ₄ H ₉ OH					n-C ₅ H ₁₁ OH					Литература
	a	C'	φ_N	$\Gamma_m \cdot 10^{10}$	B_0	a	C'	φ_N	$\Gamma_m \cdot 10^{10}$	B_0	
Hg	1,28	4,8	0,24	5,2	11,2	1,43	4,2	0,21	4,8	39,9	[50]
In + Ga	1,25	5,4	0,25	5,0	5,8	1,40	4,8	0,23	4,7	17,0	[44]
Cd	1,32	6,6	0,15	5,2	3,1	1,46	6,6	0,09	5,0	11,4	[33]
Sn	1,20	5,1	0,25	5,1	8,2	1,40	4,6	0,22	4,7	27,0	[37]
Pb	1,20	4,9	0,24	4,8	10,0	1,40	4,2	0,22	4,1	22,0	[21]
Bi	1,18	4,8	0,27	5,2	7,2	1,32	4,2	0,23	4,9	23,0	[11]

Примечание. Величины C' приведены в мкФ/см^2 , φ_N — в в, Γ_m — в моль/см^2 и B_0 — в л/моль.

адсорбция органического вещества сопровождается вытеснением молекул воды, то металлы, прочно связывающие воду, слабее адсорбируют органические вещества. Это впервые стало ясно при исследовании поведения жидкого галлия [39, 51—55]. В то время как разница между пнз Hg и Ga составляет 0,50 в, разница между потенциалами одинакового отрицательного заряда, если последний достаточно велик, составляет всего 0,17—0,18 в. Такое расхождение делается возможным благодаря резко выраженному возрастанию емкости галлиевых электродов при снижении отрицательного заряда, которое наблюдается в отличие от ртути и в растворах, не содержащих поверхностно-активных анионов, и не зависит от pH раствора (в пределах тех изменений pH, при которых измерения емкости на Ga еще возможны, т. е. пока еще не появляется окисная пленка). Это изменение емкости было объяснено специфической адсорбцией и изменением ориентации молекул воды, которые поворачиваются своим кислородным концом к поверхности Ga при уменьшении ее отрицательного заряда [51—55]. Специфическая адсорбция (хемосорбция) воды была объяснена большей по сравнению со ртутью гидрофильностью галлия. С этим выводом находится в согласии меньшая адсорбируемость органических соединений, в частности алифатических спиртов, на галлии по сравнению со ртутью [39, 54, 56] и результаты сопоставления разности работ выхода и разности пнз [57].

Из посвященных галлию работ следовало, что адсорбционное поведение металла определяется не только значением его пнз, но и степенью его гидрофильности. Также было указано [58], что железо, по-видимому, еще более гидрофильно, чем галлий, поскольку оно, как это следует из результатов измерения емкости [59], практически вообще не адсорбирует алифатические спирты (например, гексиловый спирт) из растворов H_2SO_4 (рис. 6-5). С другой стороны, отличие между сплавом In + Ga и ртутью не столь велико, как отличие Ga [56].

Вопрос о влиянии взаимодействия металлов с водой на их пнз был рассмотрен Трасатти [60] на основе широкого охвата опытного материала. Целью работ последнего было сопоставление изменения работы выхода электрона при изменении природы металла с изменением пнз. Причиной наблюдающихся отклонений между этими двумя рядами величин, по Трасатти, является различная степень ориентации молекул воды при пнз (α). К предыстории этого вопроса мы вернемся в гл. 7. Для оценки величины α в [60] использовались те же методы, которые были применены в [51—55] при сравнении гидрофильности галлия и ртути. Однако, учитывая, что ориентация молекул воды определяется взаимодействием поверхности металла с отрицательно заряженным атомом кислорода, при трактовке зависимости α от природы металла Трасатти использовал представление об электроотрицательности металла χ_{Me} . Согласно Трасатти,

$$\alpha = (2,10 - \chi_{Me})/0,6, \quad (6-7)$$

где χ_{Me} — эффективная электроотрицательность поверхности металла. Понятие об электроотрицательности как химическом свойстве, характеризующем отдельные атомы, было введено Полингом [61]. Переноса его на поверхность металлов, Трасатти считал необходимым уточнить полинговские значения χ_{Me} (у Полинга дан только первый знак после запятой), а в случае золота, меди и переходных металлов — исправить их, основываясь на данных по адсорбции органических веществ.

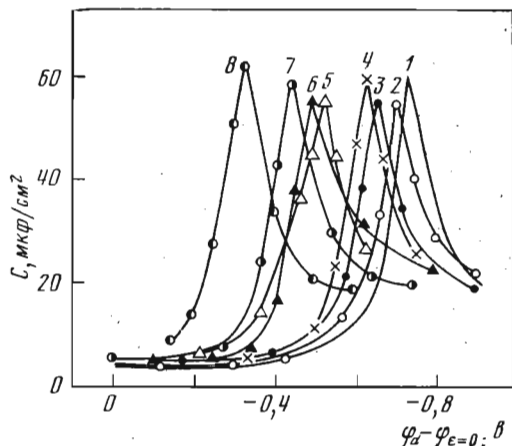
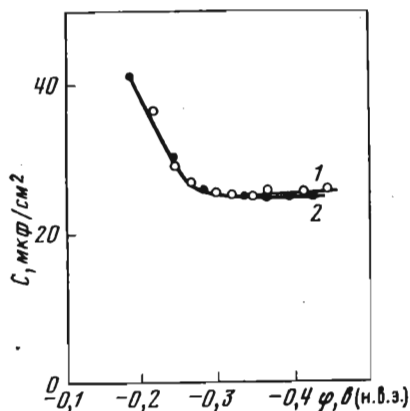


Рис. 6-5. Кривые дифференциальной емкости электрода из железа зонной плавки в $1\text{ N H}_2\text{SO}_4$ (1) и в присутствии *n*-гексилового спирта (2) в концентрации, соответствующей полунасыщенному раствору. По данным [59]

Рис. 6-6. Катодные участки кривых дифференциальной емкости с пиком адсорбции-десорбции в растворе $0,1\text{ M n-C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ на фоне $0,1\text{ N}$ растворов поверхностно-неактивных электролитов (NaF , KF , Na_2SO_4 и NaClO_4) на различных металлах

1 — Hg; 2 — Bi; 3 — Pb; 4 — Sn; 5 — Cd; 6 — In; 7 — In + Ga; 8 — Ga. По данным [151]

ваясь на эмпирических соотношениях между работой выхода и электроотрицательностью. В результате Трасатти пришел к выводу, что

$$\kappa_{\text{Me}} = 0,50W_e - 0,29 \quad (6-8)$$

для *sp*-металлов, за исключением Ga, Zn и Al, для которых

$$\kappa_{\text{Me}} = 0,50W_e - 0,55, \quad (6-9)$$

где W_e — работа выхода электрона, выраженная в эв. В некоторых случаях Трасатти считает, что вместо экспериментальных значений W_e следует вводить «электрохимические работы выхода», т. е. значения, которые лучше согласуются с пнз и другими электрохимическими характеристиками металла. Такое предложение в какой-то мере можно обосновать, учитывая значительно большую надежность определения пнз ряда металлов по сравнению с определением W_e . Согласно Трасатти, $\kappa_{\text{Me}} = 1,5$ для всех переходных металлов ($\alpha = 1$); для меди и золота $\alpha = 0$.

Работа Трасатти представляет, несомненно, большой интерес, и в случае кадмия ему удалось правильно предсказать степень гидрофильности, когда соответствующие опытные данные не были еще опубликованы. К сожалению, значения пнз, которые Трасатти приводит в случае алюминия, цинка и переходных металлов, не удовлетворяют требованиям надежности, которые могут быть предъявлены в настоящее время. Кроме того, Трасатти не учитывал зависимости пнз от ориентации кристаллической грани, обнаруженной для серебра [62, 63] и висмута [64], а для поликристаллического серебра пользовался явно ошибочным значением $\phi_{\epsilon=0} = -0,45$ в (см. [65]). Эти обстоятельства ставят некоторые его выводы под сомнение.

Таблица 6-2

Сопоставление зарядов, отвечающих пикам десорбции $n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ на разных металлах

Металлы	$ \Phi_d - \Phi_{\epsilon=0} , \text{e}$	$ \epsilon_d , \text{мккул/см}^2$		Электролит	Литература
		фон	фон + $n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$		
Ga	0,32	13,0	8,0	0,1 N NaClO ₄	[56]
In + Ga	0,45	12,4	9,4	0,1 N Na ₂ SO ₄	[39, 56]
In	0,51	13,2	9,2	0,1 N Na ₂ SO ₄	[39]
Cd	0,55	14,3	9,5	0,1 N KF	[31, 33]
Pb	0,67	12,8	9,4	0,1 N Na ₂ SO ₄	[24]
Sn	0,63	13,2	9,3	0,1 N Na ₂ SO ₄	[36, 37]
Bi	0,71	12,5	9,0	0,1 N K ₂ SO ₄	[11]
Hg	0,74	13,3	9,3	0,1 N NaF	[50]

Покажем, что можно распространить на более широкий круг металлов критерий гидрофильности, использованный в [56] при сопоставлении поведения галлия и сплава галлия с индием, а именно разность между пнз и катодным потенциалом десорбции n -амилового спирта Φ_d при определенной концентрации этого спирта и поверхностно-неактивного электролита фона. Во втором столбце табл. 6-2 даны значения $|\Phi_d - \Phi_{\epsilon=0}|$ для 0,1 M растворов n -амилового спирта, в третьем и четвертом — соответствующие значения заряда поверхности $|\epsilon_d|$ при $\Phi = \Phi_d$ в отсутствие и в присутствии поверхностно-активного вещества, полученные интегрированием кривых дифференциальной емкости.

Данные по зависимости величины $|\Phi_d - \Phi_{\epsilon=0}|$ от природы металла иллюстрируются также рис. 6-6. И использованные для составления табл. 6-2 C, Φ -зависимости различных металлов были получены с электролитами несколько различной ионной силы и содержащими различные катионы, что могло несколько отразиться на положении пика десорбции. Независимо от этого определение Φ_d дает хотя и очень наглядное, но, как уже было указано выше, лишь качественное представление о степени гидрофильности, так как положение пика десорбции зависит не только от выигрыша свободной энергии при замене молекул воды на молекулы органического вещества, но и от ряда других факторов, характеризующих адсорбированный слой. Следует отметить, что величина $|\Phi_d - \Phi_{\epsilon=0}|$ зависит от ориентации кристаллографической грани. Поэтому значения $|\Phi_d - \Phi_{\epsilon=0}|$, полученные на твердых поликристаллических электродах, следует рассматривать как результат усреднения величин, относящихся к различным граням. На поликристаллическом цинке удается наблюдать расщепление пика десорбции иодида тетрабутиламмония на пики, характерные для различных граней монокристалла [23, 25]. Аналогичное расщепление адсорбционных пиков наблюдалось на поликристаллическом висмуте при адсорбции пиридина [14], некоторых алифатических кетонов [18] и сложных эфиров [20]. Причины, по которым расщепление пиков адсорбции-десорбции наблюдается в довольно редких случаях, остаются по-

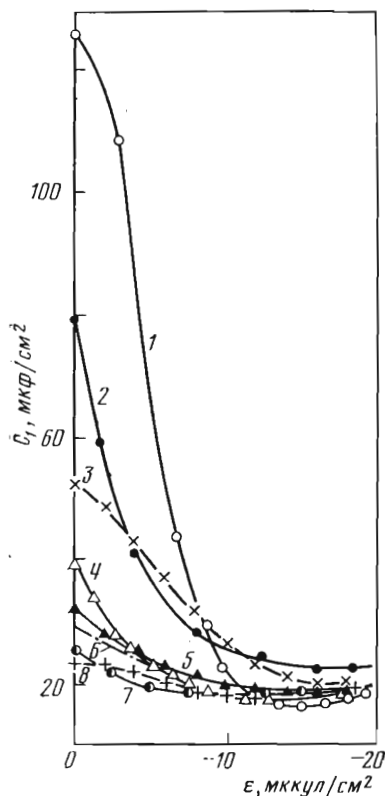


Рис. 6-7. Зависимости дифференциальной емкости плотного слоя от заряда поверхности на различных металлах

2 — In; 3 — Cd; 4 — Sn; 5 — Pb; 6 — Hg; 7 — Bi; 8 — Sb. Кривая 1 для Ga не исправлена на емкость диффузного слоя. По [151]

ка неясными. Тем не менее это явление дает четкое указание на кристаллографическую неоднородность поликристаллических электродов. Некоторые вопросы влияния энергетической неоднородности поверхности на закономерности адсорбции органических веществ были недавно рассмотрены Батраковым и Дамаскиным [28, 66].

В отличие от положения пика адсорбции-десорбции величина B_0 характеризует выигрыш свободной энергии при $\varphi_{\varepsilon=0}$ в растворе фона. Однако и эта величина зависит не только от свободной энергии смачивания водой, но и от взаимодействия металла с углеводородными цепями алифатических соединений, и в первую очередь с CH_3 -группами, так что полученные результаты соответствуют тому пониманию термина «гидрофильность», с которым мы обычно имеем дело в коллоидной химии.

Как видно из табл. 6-2, несмотря на большие различия величин $|\varphi_d - \varphi_{\varepsilon=0}|$ для разных металлов, величины $|\varepsilon_d|$ как в чистом растворе фона, так и в присутствии органического вещества мало зависят от природы металла (в среднем при $\theta = 0$ $|\varepsilon_d| \approx 13,1$ мккул/см², а при $\theta \approx 0,5$ $|\varepsilon_d| \approx 9,1$ мккул/см²). Эта закономерность, на которую впервые обратила внимание Багоцкая, позволяет делать приближенную оценку пз-на основе C, φ -кривых, снятых в 0,1 N растворе поверхностно-неактивного электролита и в том же растворе с 0,1 M добавкой *n*-амилового спирта. В самом деле, зная заряд электрода при φ_d , можно затем методом обратного интегрирования C, φ - или C_0, φ -кривой получить величину $\varphi_{\varepsilon=0}$. Следует, однако, иметь в виду, что оценка эта будет надежной лишь при условии, когда в области достаточно больших отрицательных зарядов (куда попадает ε_d) разные металлы имеют приблизительно одинаковую емкость плотного слоя (C_1). Действительно, на рис. 6-7 приведены C_1, ε -кривые для электродов из индия [67], кадмия [68], олова [36, 37], свинца [69], ртути [70], сурьмы [71] и висмута [72], а также C, ε -кривая галлиевого электрода в 1 N Na_2SO_4 [53], не исправленная на емкость диффузного слоя¹. Как видно из этого рисунка, при $\varepsilon = \varepsilon_d$ емкости в случае различных металлов относительно мало отличаются друг от друга. Иначе говоря, при

¹ Отличие этой кривой от C_1, ε -зависимости не должно быть существенным из-за высокой концентрации электролита фона.

потенциале десорбции амилового спирта различия в гидрофильности, связанные с различием в хемосорбции и ориентации молекул воды, в значительной мере сглаживаются, что и приводит к одинаковым условиям десорбции органического вещества. Если же различия в гидрофильности какого-либо металла сохранятся и в области больших отрицательных ε , то это неизбежно должно существенно отразиться на емкости плотного слоя и пик адсорбции-десорбции уже не будет отвечать постоянному значению ε_d . Постоянное значение ε_d не будет сохраняться также в условиях, когда органическое вещество может специфически взаимодействовать с поверхностью электрода.

Различия в гидрофильности, наблюдаемые при пнз, зависят от того, при каких значениях заряда поверхности и в какой мере начинает проявляться хемосорбция воды. В то время как при достаточно отрицательных зарядах емкости для различных металлов (за исключением индия и его сплава с галлием) практически не отличаются, при пнз наблюдаются явно выраженное возрастание емкости в последовательности $\text{Bi, Sb} < \text{Hg} < < \text{Pb} < \text{Sn} < \text{Cd} < \text{In} < \text{Ga}$. Последняя почти совпадает с последовательностью, в которой согласно табл. 6-2 уменьшается величина $|\varphi_d - \varphi_{e=0}|$. Следует, однако, отметить, что в случае Bi и Sb низкие значения емкости вблизи пнз могут быть обусловлены полупроводниковым характером этих металлов, а не пониженной их гидрофильностью (см. [73]).

Отсутствие непосредственной связи между φ_d и пнз указывает на необходимость соблюдать осторожность при перенесении результатов по адсорбции органических соединений, полученных методом электрокапиллярных кривых (или иным путем) для ртути, на твердые металлы, как это делает Антропов [74—79], исходя из предположения, что при равных значениях величин φ_0 (по терминологии Антропова, при равных значениях потенциала в приведенной или φ -шкале) адсорбируемость органических соединений хотя бы в первом приближении не зависит от природы металла. Такая точка зрения, получившая довольно широкое распространение в электрохимической и коррозионной литературе, приближенно учитывает влияние двойного электрического слоя на адсорбцию, но не учитывает специфики взаимодействия незаряженной поверхности металла с молекулами воды и органического вещества (на влиянии адсорбции водорода и кислорода мы остановимся ниже).

Особого внимания заслуживает случай серебра. На C, φ -кривой, измеренной в насыщенном растворе гексилового спирта на фоне $1\text{ N Na}_2\text{SO}_4$, наблюдается пик десорбции [22, 80]. Если в первом приближении принять, что $\varphi_{e=0}$ для поликристаллического серебра определяется положением минимума на C, φ -кривой в разбавленном растворе и равен $-0,7\text{ в}$ (см. гл. 5), то $\varphi_d - \varphi_{e=0} = -0,5\text{ в}$. Это значение близко к соответствующим значениям для Sb и Pb [22]. Как уже отмечалось выше, согласно Трасатти, степень ориентации молекул воды на границе металл/раствор (величина до некоторой степени эквивалентная тому, что мы называли гидрофильностью) зависит от электроотрицательности по Полингу. Значения же электроотрицательности Ag, Sb и Pb также близки [60]. Таким образом, казалось бы, что адсорбция алифатического спирта на серебре протекает так же, как и на рассмотренных до сих пор «ртутиподобных» металлах: Bi, Cd, Pb, Sn, Sb, Tl, In, Ga и In + Ga. По-видимому, однако, дело обстоит сложнее. Андрусев и Тедорадзе [81, 82], более подробно изучившие

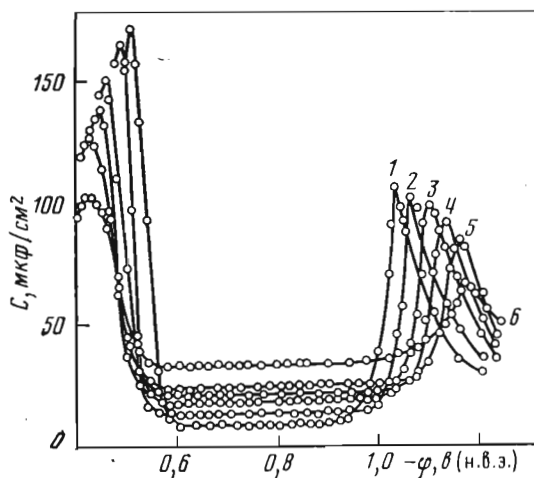


Рис. 6-8. Кривые дифференциальной емкости на грани (100) монокристалла серебра, выращенной электролитически в тefлоновом капилляре, в $0,1 N Na_2SO_4 + 0,3 M n-C_5H_{11}OH$ при различных плотностях ступеней роста

1 — $1,5 \cdot 10^4$; 2 — $2,7 \cdot 10^4$; 3 — $5,9 \cdot 10^4$;
4 — $8,1 \cdot 10^4$; 5 — $19,8 \cdot 10^4$; 6 — $30 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$.
По данным [83]

адсорбцию алифатических спиртов на серебре, пришли к выводу, что пик десорбции появляется только при достаточно высокой концентрации адсорбирующегося вещества после длительного установления адсорбционного равновесия, причем часть адсорбированного спирта не удаляется с поверхности при потенциалах катоднее пика десорбции. По-видимому, первые порции адсорбированного спирта связываются поверхностью серебра необратимо и только последующие следуют закономерностям адсорбции алифатических соединений на ртути.

Дополнительные особенности адсорбции алифатических спиртов (*n*-гексанола и *изо*-бутанола) на серебряном электроде были обнаружены в работах Витанова и Попова [83]. Оказалось, что на бездислокационных монокристаллических гранях (100) и (111) Ag-электрода форма C , φ -кривых и закономерности адсорбции изученных спиртов аналогичны данным, полученным для «ртутеподобных» металлов. Однако при появлении на поверхности серебра ступеней роста в растворах Na_2SO_4 наблюдается увеличение емкости в области максимальной адсорбции спирта и расширение области адсорбции, причем эффект этот усиливается с удлинением ступеней роста в расчете на единицу поверхности электрода (рис. 6-8). Отмеченный эффект отсутствует на фоне NaF. Эти результаты показывают, что на поликристаллическом электроде с большой разницей пвз отдельных граней потенциал пика адсорбции-десорбции, а следовательно, и величина $|\varphi_d - \varphi_{e=0}|$ существенно зависят от кристаллографической структуры поверхности, а также от электролита фона.

Другим фактором, осложняющим адсорбцию органического вещества на электроде (в частности, на серебре), может оказаться адсорбция кислорода. Так, Хампсон и сотр. [84], которые подтвердили измерениями дифференциальной емкости в разбавленных растворах значение $\varphi_{\min} = -0,7$ в для поликристаллического серебра (см. гл. 5), нашли, что максимальная адсорбция *n*-бутиламина наблюдается при значительно более положительных потенциалах. Анализируя это противоречие, Лейкис и сотр. [85] показали, что результат английских авторов относится к недостаточно восстановленной поверхности. Присутствие адсорбированного кислорода,

как это следовало уже из сопоставления результатов измерения дифференциальной емкости Ag-электрода в разбавленных растворах с данными по серебру, полученными в ряде более старых работ, приводит к сдвигу пнз в область значительно более положительных потенциалов. После тщательного восстановления окисленного серебра интервал потенциалов, в котором наблюдается адсорбция органического вещества, смещается в сторону отрицательных Φ и охватывает правильное значение пнз.

Пики адсорбции-десорбции наблюдались также на C, Φ -кривых медного электрода [10, 86]. Однако эти данные не были подвергнуты более детальному исследованию.

Таким образом, из значения Φ_d , измеренного при одной концентрации электролита фона, нельзя количественно вывести значение пнз. Определение Φ_d все же полезно для ориентировки в строении двойного электрического слоя, поскольку оно четко фиксирует границу области адсорбции, в пределах которой лежит пнз.

Как показали недавно Дамаскин, Батраков и Ипатов [87, 88], более полную информацию из измерения Φ_d можно извлечь, определив зависимость Φ_d от концентрации электролита фона $c_{эл}$ в широком интервале значений последней. При достаточно малых $c_{эл}$ увеличение концентрации фона, приводящее к увеличению емкости двойного слоя и, следовательно, его десорбирующего действия, вызывает приближение Φ_d к пнз. Смещение катодного пика десорбции в сторону более положительных потенциалов лимитируется, однако, другим эффектом, а именно высаливанием органического вещества электролитом фона при достаточно высоких концентрациях последнего. Высаливание это приводит к повышению активности адсорбирующегося вещества, что эквивалентно повышению его концентрации, и затрудняет десорбцию. В результате зависимость Φ_d от $c_{эл}$ (или от $\lg c_{эл}$) проходит через экстремум (рис. 6-9). Как следует из теории [87, 89], заряд электрода в растворе фона при потенциале $\Phi_{экс}$, соответствующем экстремуму на $\Phi_d, \lg c_{эл}$ -кривой, равен

$$|e_0| = 2,3kF\Gamma_m \sqrt{c_{экс}^{3/2} \left(\frac{4A}{2,3kF\Gamma_m} + \sqrt{c_{экс}} \right)}, \quad (6-10)$$

где $c_{экс}$ — концентрация фона в экстремуме $\Phi_d, \lg c_{эл}$ -кривой; k — коэффициент высаливания; Γ_m — предельная адсорбция органического вещества; $A = \sqrt{DRT/2\pi}$; D — диэлектрическая постоянная воды.

Как показано в [87], соотношение (6-10) справедливо при выполнении перечисленных ниже условий. Адсорбция органического вещества на поверхности электрода является обратимой и локализуется в пределах одного монослоя. Адсорбционная изотерма конгруэнтна относительно Φ в интервале потенциалов ~ 100 мВ, в котором наблюдается зависимость Φ_d от $c_{эл}$. На поверхности электрода при этих потенциалах не происходит адсорбции атомов водорода или кислорода. Потенциалу десорбции соответствует определенная степень заполнения θ , например $\theta = 0,5$, а свойства поверхностного слоя при предельном заполнении органическим веществом (Γ_m, Φ_N, C') не зависят от $c_{эл}$.

При выполнении этих условий (электроды с достаточно высоким пере-напряжением водорода; органическое вещество, дающее при адсорбции конденсированный монослой; поверхностно-неактивный электролит фона)

формула (6-10) позволяет рассчитать заряд электрода ϵ_0 в растворе фона при $\varphi = \varphi_d$. Преимущество этого метода заключается, в частности, в том, что экспериментальное определение φ_d , $c_{эл}$ -зависимости позволяет обойтись без знания величины φ_N , которая была бы необходима при всякой попытке найти значение пнз из зависимости $\Gamma_{орг}$ от φ при постоянной $c_{эл}$.

Зная величину заряда при определенном потенциале электрода, с помощью C, φ -зависимости можно найти пнз. В случае металлов, о которых шла речь в начале этой главы, такое определение пнз не представляет

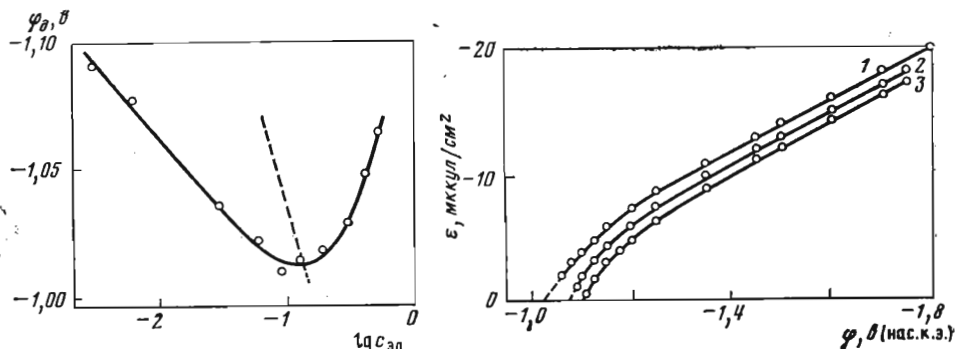


Рис. 6-9. Зависимость катодного потенциала десорбции камфары с поверхности ртутного электрода от концентрации NaF

Концентрация камфары — $3 \cdot 10^{-4}$ М. По данным [89]

Рис. 6-10. Зависимости заряда поверхности от потенциала в 0,1 N KCl (рН 3,7) для различных граней монокристалла цинка

1 — (0001); 2 — (10 $\bar{1}0$); 3 — (11 $\bar{2}0$). По данным [88]

практического интереса, так как величину $\varphi_{\epsilon=0}$ можно проще и точнее определить на основе измерений емкости в разбавленных растворах. Иначе обстоит дело в случае цинка. Пнз Zn лежит при потенциалах более положительных, чем нормальный потенциал Zn, Zn²⁺-электрода, поэтому приведенные в литературе значения пнз [90, 91], относящиеся к анодно-поляризованному и активно растворяющемуся цинку, вызывают обоснованные сомнения. Описанный выше метод позволяет определить заряд поверхности Zn при потенциалах, при которых Zn-электрод можно считать идеально поляризуемым, и с помощью C, φ -кривой довести определение ϵ_0 до максимально допустимых пределов. Дальнейшее продвижение к $\varphi_{\epsilon=0}$ требует, естественно, экстраполяции. Такой расчет был выполнен в [88] в предположении, что значения Γ_m для камфары, которая была выбрана в качестве поверхностно-активного вещества, в случае ртути и цинка одинаковы. Экстраполяция (рис. 6-10) приводит к значениям $\varphi_{\epsilon=0} = -0,77$ в для грани (0001) и около $-0,9$ в для призматической грани.

Для оценки точности данного метода расчет был применен к висмут-овому электроду [92]. Поскольку на Bi пнз достаточно надежно установлен на основе измерения C, φ -кривых в разбавленных растворах (см. табл. 5-2), то можно было сравнить две величины заряда ϵ_0 : рассчитанную по уравнению (6-10) и найденную путем интегрирования C, φ -кривой в растворе

фона. Оказалось, что эти величины различаются на 1 мккул/см^2 [92]. При средней величине емкости в интервале от нуля до -14 мккул/см^2 , равной 20 мкф/см^2 , найденная ошибка в определении ε_0 эквивалентна ошибке $0,05 \text{ в}$ при нахождении пнз. Основным источником этой ошибки, по-видимому, является пологий ход Φ_d , $\lg c_{\text{эл}}$ -кривой в области экстремума, который снижает точность определения экстремальной концентрации $c_{\text{экс}}$.

При адсорбции органических веществ на металлах группы железа и платины пики адсорбции-десорбции не наблюдаются. Адсорбция сопровождается в этих случаях сильнее выраженным химическим взаимодействием с металлом электрода, а на платине — и частичным распадом адсорбирующейся молекулы. Адсорбционное равновесие слишком медленно устанавливается, а часто и слишком мало зависит от потенциала электрода, чтобы могли возникнуть характерные для ртутеподобных металлов особенности C, Φ -кривых. Все же делались попытки определить пнз из зависимости адсорбции органических веществ от потенциала, исходя не из положения пиков на C, Φ -кривых, а из определения адсорбированного количества, например с помощью меченых атомов.

Мы уже останавливались в гл. 4 на методе сотрудников Бокриса — Дамса и Грина, которые приравнивали пнз потенциалу пересечения кривых, выражающих зависимость адсорбированного количества от потенциала электрода при различных концентрациях фона [93—95] (см. рис. 4-27). Для серебра, подвергшегося попеременной катодно-анодной обработке, этим методом было получено $\Phi_{\varepsilon=0} = 0,08 \pm 0,05 \text{ в}$. Такое значение характерно для окисленной поверхности серебра, на что указывают и сами авторы. Для никеля на фоне NaClO_4 при $\text{pH} = 13$ получено $\Phi_{\varepsilon=0} = -0,32 \pm 0,03 \text{ в}$. Возможно, что в щелочных растворах поверхность Ni при потенциале $-0,3 \text{ в}$, несмотря на катодную поляризацию, еще частично окислена. Этот вопрос может быть решен только систематическим исследованием зависимости адсорбции ионов от потенциала, однако в этом направлении пока сделаны лишь первые шаги [96, 97].

Для золота в [94] было получено значение пнз $0,30 \pm 0,05 \text{ в}$ (по графику $0,28 \text{ в}$). Результат этот не обсуждается в более поздней работе Бокриса, Аргаде и Гилеади [95], где для Au дается значение $0,37 \pm 0,04 \text{ в}$ (по графику $0,37-0,43 \text{ в}$). Расхождение между крайними значениями, полученными на опыте, таким образом, порядка $0,15 \text{ в}$, а сами найденные этим методом пнз располагаются существенно положительнее потенциала минимума на C, Φ -кривой в разбавленном растворе NaF ($\Phi_{\text{min}} = 0,18 \text{ в}$).

В более поздней работе Лутфи [98] метод Грина—Дамса был использован для определения пнз меди. Изучая адсорбцию тиомасляной, тиопропионовой и меркаптопропионовой кислот на фоне различной концентрации Na_2SO_4 (или H_2SO_4), автор получил $\Phi_{\varepsilon=0} = -0,05 \text{ в}$, что, наоборот, на $0,14 \text{ в}$ отрицательнее Φ_{min} в разбавленном растворе NaF (см. гл. 5). К результатам, полученным для платины, мы вернемся ниже.

Как уже указывалось, при теоретическом обосновании метода Грина—Дамса предполагается, что адсорбция органического вещества не вызывает сдвига пнз, т. е. $\Phi_N = 0$. Однако в этом случае максимальная адсорбция органического вещества должна происходить при пнз независимо от концентрации фона и общей точкой $\Gamma_{\text{орг}}$, Φ -кривых, полученных при разных концентрациях, должна быть точка максимальной адсорбции, что не соответствует опытным данным. В самом деле, значения потенциала

максимальной адсорбции φ_m , отнесенные к пнз соответствующего металла и рассчитанные из графиков, приведенных в [95] для различных металлов², варьируют в пределах 0,03—0,18 в. С другой стороны, если $\varphi_N \neq 0$, то, как показано в [100], $\Delta\sigma$, φ - и $\Gamma_{орг}$, φ -кривые, измеренные при различных $c_{эл}$, также имеют общую точку при $\varphi_0 = \varphi_m$ (рис. 6-11, а). Однако в этом случае общая точка $\Gamma_{орг}$, φ -кривых не совпадает с пнз. Следует, правда, оговориться, что такой вывод справедлив лишь при достаточно низких концентрациях электролита, когда можно пренебречь эффектом высаливания (например, в растворах NaF при $c_{эл} \leq 0,05 N$). Если же име-

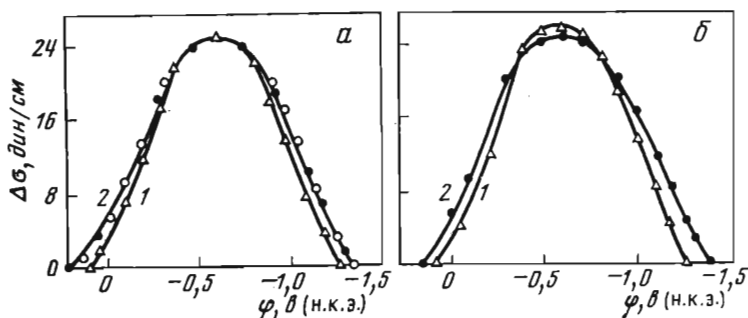


Рис. 6-11. Зависимость понижения пограничного натяжения ртути, вызванного адсорбцией этилацетата из его 0,1 M раствора на фоне различных концентраций NaF, от потенциала

а — концентрация NaF: 1 — 0,05; 2 — 0,007 N. Светлые точки на кривой 2 — теоретический расчет; б — концентрация NaF: 1 — 0,1; 2 — 0,007 N. По данным [100]

ет место эффект высаливания, то $\Delta\sigma$, φ - и $\Gamma_{орг}$, φ -кривые дважды пересекаются, причем точки пересечения лежат по обе стороны от φ_m (см. рис. 6-11, б). В этом случае одна из точек пересечения случайно может совпасть с пнз, но заранее предсказать, при какой концентрации электролита это произойдет, невозможно. В рамках теории [100], которая количественно описывает экспериментальные данные на ртути (см. рис. 6-11, а), остается неясным наблюдавшееся в [93—95] значительное возрастание $\Gamma_{орг}$ с ростом концентрации фона при потенциалах более положительных, чем точка пересечения $\Gamma_{орг}$, φ -кривых.

Здесь следует подробнее остановиться на величине φ_m , которая все же дает некоторое представление о положении пнз. Определяя максимум величины B , согласно уравнению (6-5) при допущении $\varepsilon_0 = C_0\varphi_0$ (т. е. при $C_0 = \text{const}$) находим

$$\varphi_m = - \frac{C'\varphi_N}{C_0 - C'} \quad (6-11)$$

Рассмотрим сначала вопрос о положении потенциала максимума адсорбции органических соединений по отношению к пнз на примере ртути. В случае адсорбции алифатических спиртов и кислот сдвиг пнз ртути в результате заполнения поверхности адсорбированными молекулами $\varphi_N \approx$

² Значения φ_m , приведенные для случая адсорбции нафталина на никеле и платине в [99], на 0,3 в отрицательнее значений, приведенных в [95].

$\approx 0,2 \div 0,3$ в. Положим для ориентировочного расчета $C_0 = 20$ мкф/см², $C' = 5$ мкф/см² и $\varphi_N = 0,3$ в. Из уравнения (6-11) следует, что $\varphi_m = -0,1$ в и соответствующий заряд электрода равен $\varepsilon_m = -2$ мккул/см². В теории адсорбции Бокриса, Деванатхана и Мюллера [101, 102] величине ε_m , соответствующей максимальной адсорбции органического вещества, дается иное толкование. Согласно этой теории основной эффект поля на границе металл/электролит заключается в изменении ориентации диполей воды. Положительный заряд поверхности благоприятствует ориентации диполей отрицательным концом к металлу, отрицательный заряд — обратной ориентации. При $\varepsilon_m = -2 \div -4$ мккул/см² количества молекул воды в поверхностном слое, ориентированных в противоположных направлениях, равны, что соответствует оптимальным условиям для адсорбции органических молекул, если не учитывать эффективный дипольный момент последних в поверхностном слое³.

Более полное представление о величине ε_m и, следовательно, о φ_m , можно получить на основании теории адсорбции органических соединений Фрумкина—Дамаскина [111]. Так как точное значение φ_N трудно найти из опыта, то в уравнении (6-11) удобнее заменить φ_N на смещение пнз при адсорбции малых количеств органического соединения $(\partial\varphi_{\varepsilon=0}/\partial\theta)_{\theta \rightarrow 0}$. Как уже было упомянуто, приближенное представление о строении двойного электрического слоя в присутствии адсорбированных алифатических веществ дает модель двух параллельных конденсаторов, приводящая к уравнению (6-2). Последнее с учетом формул (6-3) при допущении $C_0 = \text{const}$ можно переписать в виде

$$\varepsilon = C_0(1 - \theta)\varphi_0 + C'\theta(\varphi_0 - \varphi_N). \quad (6-12)$$

Из уравнения (6-12) следует

$$\left(\frac{\partial\varphi_{\varepsilon=0}}{\partial\theta} \right)_{\theta \rightarrow 0} = \frac{C'\varphi_N}{C_0}. \quad (6-13)$$

Подставляя величину φ_N из уравнения (6-13) в (6-11), находим

$$\varphi_m = -\frac{C_0}{C_0 - C'} \left(\frac{\partial\varphi_{\varepsilon=0}}{\partial\theta} \right)_{\theta \rightarrow 0}, \quad (6-14)$$

откуда

$$\varepsilon_m = C_0\varphi_m = -\frac{C_0^2}{C_0 - C'} \left(\frac{\partial\varphi_{\varepsilon=0}}{\partial\theta} \right)_{\theta \rightarrow 0}. \quad (6-15)$$

Уравнение (6-15) было проверено на опытном материале, охватывающем различные классы алифатических соединений (рис. 6-12). Как видно из рисунка, опытные значения ε_m хорошо согласуются с теорией (сплошная прямая), пока ε_m не превышает 5 мккул/см². При значениях ε_m порядка 10 мккул/см², что соответствует $|\varphi_m|$ порядка 0,5 в, наблюдаются некоторые отклонения от теории, связанные, вероятно, с тем, что отрицательный заряд поверхности заметно усиливает ориентацию органических диполей положительным концом к металлу при больших значениях эффективного дипольного момента. Однако в случае алифатических соединений с одной полярной группой (спирты, кислоты, амины), для которых

³ О теории Бокриса, Деванатхана и Мюллера см. [7, 103—110].

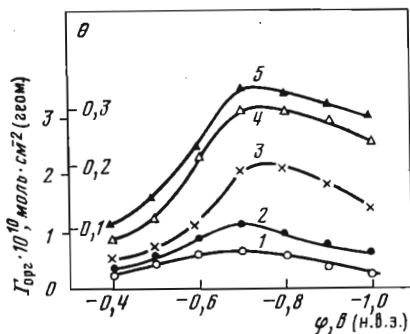
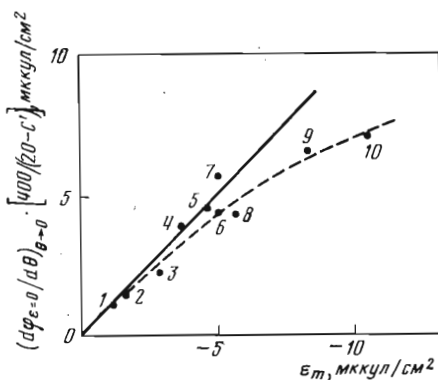


Рис. 6-12. Зависимость величины $\left(\frac{\partial \varphi_{\varepsilon=0}}{\partial \theta}\right)_{\theta \rightarrow 0} \frac{C_0^2}{C_0 - C'}$ при $C_0 = 20$ мкф/см² от заряда максимальной адсорбции для адсорбции на ртути различных органических веществ: 1 — глицерин; 2 — разные алифатические спирты и кислоты; 3 — *n*-амиламин; 4 — 1,2-пропиленгликоль; 5 — дипропиленгликоль; 6 — диэтилкетон; 7 — триэтилфосфат; 8 — диэтиловый эфир; 9 — диэтиленгликоль и 10 — диметилформамид. По данным [111]

Рис. 6-13. Зависимости адсорбции *n*-дециламина от потенциала никелевого электрода на фоне 0,9 *N* NaClO₄, подщелоченного до pH 12

Концентрация *n*-дециламина: 1 — $0,5 \cdot 10^{-5}$; 2 — $1,0 \cdot 10^{-5}$; 3 — $2,5 \cdot 10^{-5}$; 4 — $5,0 \cdot 10^{-5}$; 5 — $7,5 \cdot 10^{-5}$ М. По данным [112]

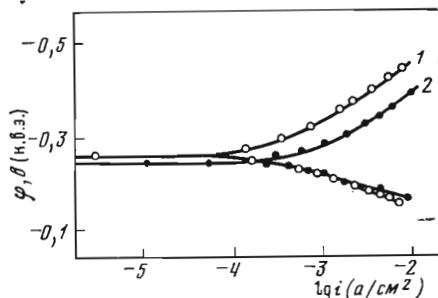
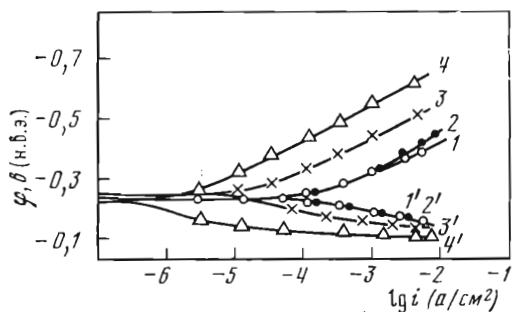


Рис. 6-14. Поляризационные кривые железа зонной плавки в растворах

1, 1' — 1 *N* H₂SO₄; 2, 2' — 1 *N* H₂SO₄ + 10^{-3} *N* [(C₄H₉)₄N]₂SO₄; 3, 3' — 1 *N* H₂SO₄ + 10^{-4} *N* KJ; 4, 4' — 1 *N* H₂SO₄ + 10^{-4} *N* KJ + 10^{-3} *N* [(C₄H₉)₄N]₂SO₄. По данным [114]

Рис. 6-15. Поляризационные кривые железа зонной плавки в растворах

1 — 1 *N* H₂SO₄; 2 — 1 *N* H₂SO₄ + 0,01 *M* [сульфосалициловой кислоты C₆H₃(OH)COONH₄]. По данным [117]

$|\varphi_m|$ не превышает 0,10—0,12 в, согласие приближенной теории с опытом вполне удовлетворительно. Так как в случае алифатических соединений, не содержащих галогенов или серы, производная $\partial \varphi_{\varepsilon=0} / \partial \theta$ всегда положительна, то величина φ_m для этих же классов соединений отрицательна.

Перенести эти выводы на металлы группы железа и платины, однако, не удастся. На рис. 6-13 даны $\Gamma_{орг}$, φ -кривые для адсорбции *n*-дециламина

на Ni из 0,9 *N* NaClO₄ при pH 12, определенные методом меченых атомов [112]. Не очень хорошо выраженный максимум адсорбции лежит при $\varphi = -0,7$ в. Если допустить, что приведенное выше значение $\varphi_{\varepsilon=0} = -0,32$ в [95] никеля правильно, то для $|\varphi_m|$ получается неправдоподобно большое значение $\sim 0,4$ в. В случае нафталина, который был использован для определения пнз в [95], $\varphi_m \approx -0,18$ в. Если же для адсорбции нафталина воспользоваться данными, приведенными в [113], то в сочетании со значением $\varphi_{\varepsilon=0} = -0,32$ в получается неправдоподобное значение $\varphi_m \approx -0,5$ в. Таким образом, определение зависимости адсорбции органических веществ от потенциала не позволяет сделать выводы о пнз Ni.

Адсорбция *n*-дециламина и нафталина была исследована тем же методом и на железе [112, 113] в растворе 0,9 *N* NaClO₄ + 0,1 *N* NaOH. Наблюдавшийся в последнем случае максимум $\Gamma_{\text{орг}}$, φ -кривой лежит, однако, при потенциале, при котором поверхность железа, несомненно, окислена.

Адсорбция органических веществ на железе из кислых растворов привлекала большое внимание в связи с проблемой ингибиторов кислотной коррозии. В большинстве работ адсорбция оценивалась по снижению дифференциальной емкости или по влиянию на водородное перенапряжение. Мы здесь коснемся лишь части работ, результаты которых представляют интерес для оценки пнз. Четко выраженные максимумы на кривых зависимости адсорбции от потенциала на железе в кислых растворах не были обнаружены. Характерной является низкая адсорбционная способность железа при потенциале саморастворения по отношению к нейтральным или положительно заряженным поверхностно-активным веществам при отсутствии поверхностно-активных анионов. Примером может служить поведение железа зонной плавки в 1 *N* H₂SO₄ при добавлении сульфата тетрабутиламмония [59, 114]. Как видно из рис. 6-14, добавление это не сказывается на величине водородного перенапряжения, пока потенциал железа превышает $-0,35$ в, и лишь слегка повышает перенапряжение при более отрицательных потенциалах. Поскольку между специфической адсорбцией катионов и повышением перенапряжения существует неразрывная связь (см. гл. 9), из этого опыта можно сделать вывод, что при потенциалах более положительных, чем $-0,35$ в, не происходит адсорбции катионов $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4^+$ и что, следовательно, поверхность железа несет в этом случае положительный заряд, а пнз лежит отрицательнее $-0,35$ в. Даже адсорбция такого поверхностно-активного катиона, как трибензилметил-аммоний, на фоне 1 *N* H₂SO₄ начинается только при потенциалах более отрицательных, чем $-0,2$ в, как это следует из измерений емкости железного электрода. Когда такие результаты были получены, они казались подтверждением значения пнз железа $\varphi_{\varepsilon=0} = -0,37$ в [115], надежность которого тогда сильно преувеличивалась. Однако критическое отношение к указанному значению пнз, а также результаты работы Рыбалка и Лейкис [116], получивших минимум на *C*, φ -кривой Fe-электрода при значительно более отрицательном потенциале, не должны поставить под сомнение приведенное выше рассуждение. Объяснить отсутствие адсорбции поверхностно-активного катиона $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4^+$ большой гидрофильностью железа нельзя, так как методом поляризационных кривых вплоть до потенциала саморастворения $-0,23$ в можно обнаружить адсорбцию аниона сульфосалициловой кислоты (рис. 6-15), снижающего водородное перенапряжение [117].

Адсорбционные свойства железного электрода резко изменяются при введении в раствор поверхностно-активных анионов галоидов или иона SH^- . Мы остановимся только на действии ионов галоидов, которое растет в последовательности $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$. Как видно из рис. 6-15, перенапряжение водорода на железном электроде возрастает в присутствии ионов I^- . Одновременно железо приобретает способность адсорбировать ионы $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4^+$ в области потенциалов, при которых поверхность железа в сернокислом растворе была, по-видимому, заряжена положительно. Адсорбция анионов на железе и ее действие на адсорбцию органических веществ были предметом многочисленных исследований [59, 114, 117—129].

Адсорбция катионов в присутствии поверхностно-активных анионов при потенциалах значительно более положительных, чем пнз, была давно установлена на ртутном электроде для замещенных аммониев [130—132] и даже для катиона Cs^+ [133]. Явление это объяснялось электростатическим взаимодействием между катионами и адсорбированными анионами; можно было бы попытаться перенести это объяснение и на железный электрод. Однако такая трактовка в этом случае, вероятно, была бы слишком упрощенной, так как она не учитывает глубокое различие между адсорбцией анионов на ртутном и железном электродах.

В то время как специфическая адсорбция анионов галоидов на ртути повышает дифференциальную емкость, на железе она снижает ее, особенно сильно в случае аниона иода. Противоположное влияние оказывает адсорбция анионов галоидов и на водородное перенапряжение (о механизме повышения водородного перенапряжения при адсорбции анионов галоидов на железе, платине и других металлах см. [134]). В случае, например, адсорбции иода на железе мы имеем дело с прочной хемосорбцией и адсорбированный анион целесообразно относить не к ионной, а к металлической обкладке двойного слоя, иными словами, считать коэффициент переноса заряда, по Лоренцу, в первом приближении равным единице. Законность такой трактовки при адсорбции анионов на положительно заряженном платиновом электроде была уже обоснована в гл. 4. Поверхность железа с адсорбированными ионами иода, таким образом, схожа с окисленной поверхностью, и ее пнз смещен по сравнению с пнз чистой поверхности в сторону более положительных значений.

Следует, однако, помнить, что изменение знака смещения потенциала нулевого свободного заряда по сравнению с хорошо известным смещением пнз в отрицательную сторону при адсорбции анионов на ртути связано с переходом к другой модели двойного электрического слоя, более подходящей к случаю прочной хемосорбции анионов. Прямыми адсорбционными измерениями было показано, что вся совокупность опытных данных хорошо укладывается в эту картину для случая прочной хемосорбции иода на платине [135] (см. рис. 4-7). Подобным же образом целесообразно считать, что прочная хемосорбция иона таллия на платине приводит к сдвигу потенциала нулевого свободного заряда в отрицательную сторону, что соответствует переходу от поверхности чистой платины к поверхности, покрытой адсорбированным слоем таллия (см. рис. 4-8).

В рамках этой картины делается понятным влияние анионов галоидов на адсорбцию поверхностно-активных катионов, например, тетрасолей. Сдвиг потенциала нулевого заряда в сторону более положительных значений приводит к отрицательному заряду железа при потенциале са-

морастворения и к усилению адсорбции катионов, а следовательно, и их ингибирующего действия. Хемосорбция анионов вызывает, однако, не только сдвиг потенциала нулевого свободного заряда к более положительным значениям, но и гидрофобизирует поверхность железа. Так, в присутствии анионов галоидов возрастает адсорбция не только катионов, но и нейтральных органических молекул, как, например, камфары, хотя эти эффекты и слабее выражены, чем в случае положительно заряженных частиц. Влияние галоидов на адсорбцию органических катионов проявляется и в случае кобальта и никеля; эффекты эти, однако, убывают в последовательности $\text{Fe} > \text{Co} > \text{Ni}$ [5, 6, 136, 137]. Это видно, в частности, из сопоставления повышения водородного перенапряжения $\Delta\eta$ в присутствии КJ и органического катиона для указанных трех металлов [5, 6] (табл. 6-3).

Таблица 6-3

Повышение водородного перенапряжения $\Delta\eta$ при $i = 10^{-3}$ а/см²

Металл	Раствор	$\Delta\eta$, мв
Fe	1 N H ₂ SO ₄ + 10^{-3} M [N(C ₄ H ₉) ₄] ₂ SO ₄ + 10^{-4} N KJ	240
α -Co	То же	100
Ni	1 N H ₂ SO ₄ + $1,5 \cdot 10^{-3}$ M [N(C ₄ H ₉) ₄] ₂ SO ₄ + 10^{-4} N KJ	65—70

Полуколичественные выводы о положении пнз железа, к которым привели измерения адсорбции органических катионов в отсутствие и в присутствии галоидных анионов, были подвергнуты сомнению в работах Лоренца и Фишера [138, 139]. Как и Аязян [115], авторы эти основывают свои выводы на измерениях дифференциальной емкости, которые они проводили импульсным методом. В растворах H₂SO₄ наблюдался минимум дифференциальной емкости при потенциалах, близких к $-0,4$ в по н. в. э., т. е. примерно в той же области, что и у Аязяна. В 1 N HCl наблюдался хорошо выраженный минимум при $-0,12$ в, в более разбавленных растворах HCl — плоский минимум при более отрицательных потенциалах. Согласно Лоренцу и Фишеру, минимум в растворах H₂SO₄ соответствует пнз, смещенному в сторону отрицательных потенциалов в результате специфической адсорбции ионов OH⁻. Поэтому потенциал минимума, определенный в [115], следует рассматривать не как пнз, а согласно терминологии Антропова [77—79], которой пользуются авторы, как «потенциал незаряженной поверхности». В 1 N HCl ионы OH⁻ вытесняются ионами Cl⁻, которые, несмотря на свою большую адсорбируемость, все же меньше смещают пнз, чем OH⁻. Потенциал минимума дифференциальной емкости $-0,12$ в, наблюдавшийся в 1 N HCl, также является «потенциалом незаряженной поверхности», но менее смещенным по сравнению с пнз Fe, чем значение, полученное в растворах H₂SO₄. Правильное значение пнз железа лежит положительнее $-0,12$ в, примерно при 0,0 в, в согласии с результатом расчета Антропова, исходившим из значения работы выхода электрона из Fe (см. гл. 7). Повышение адсорбируемости органических катионов на железе при переходе от сульфатных к хлоридным растворам объясняется частично, так же как в работах Иофа и сотрудников, измене-

нием знака заряда поверхности. Причина этого, однако, формулируется по-иному и связывается с более сильным взаимодействием органических катионов с ионами Cl^- по сравнению с ионами OH^- .

Рассуждение Лоренца и Фишера основано на неправильном истолковании результатов измерения емкости при наличии прочной специфической адсорбции. Если предположить, что ионы OH^- настолько прочно хемосорбируются, что даже в кислом растворе они присутствуют в заметной концентрации на поверхности железа, то адсорбция их не может следовать за быстрыми изменениями потенциала. При построении эквивалентной схемы анионы OH^- следует поэтому относить не к ионной, а к металлической обкладке двойного слоя. Следовательно, присутствие хемосорбированных анионов с учетом дипольного характера связи металл—кислород должно приводить к сдвигу пнз в положительную, а не в отрицательную сторону. Очевидно также, что из положения минимума на кривой дифференциальной емкости в 1 *N* HCl , который исчезает при разбавлении раствора, никаких выводов о пнз вообще нельзя сделать. Что же касается значения пнз железа, вычисленного Антроповым, то здесь следует обратить внимание на два обстоятельства. Во-первых, на недостаточную надежность величины работы выхода W_e для железа и, во-вторых, на игнорирование дипольного скачка потенциала за счет хемосорбированных молекул воды на незаряженной поверхности Fe . Таким образом, если даже принять, что использованное при расчете значение W_e правильно, то все равно пнз железа должен был бы располагаться значительно отрицательнее вычисленного Антроповым, поскольку гидрофильность Fe проявляется сильнее, чем гидрофильность Ga . По Трасатти [60], это смещение составляет для Fe $\sim 0,4$ в. Внесение такой поправки привело бы «вычисленное» значение пнз практически к совпадению уже со значением Аязяна, а не Лоренца и Фишера. Учитывая, однако, результаты уже цитированной выше работы Рыбалка и Лейкис [116], следует допустить, что использованная при расчете величина W_e для Fe была определена не точно, а пнз железа (во всяком случае, одной из его кристаллических граней) имеет еще более отрицательное значение.

В более поздней работе Лоренц, Сарропулос и Фишер [139] пытались подтвердить выводы своего предыдущего исследования, используя измерения емкости в растворах, содержащих значительные концентрации этилового спирта, метанола, диоксана или ацетона. Игнорирование разностей потенциалов, возникающих между водными и неводными растворами, как и возможного сдвига пнз, вызванного адсорбцией органических молекул, обесценивает, однако, полученные результаты, не говоря уже об отсутствии каких либо доказательств того, что минимумы на C , ϕ -кривых, измеренные при 1 *N* или 0,1 *N* концентрации H_2SO_4 , вообще имеют какое-либо отношение к пнз.

В связи с попытками использовать органические вещества в качестве электрохимического горючего в топливных элементах адсорбции органических веществ на платине было посвящено огромное количество работ (см., например, [5, 6, 113, 140—145]), рассмотрение которых вышло бы, однако, за рамки настоящей книги. Экспериментальное определение заисисности адсорбции органического вещества на платине от потенциала приводит обычно к колоколообразной кривой, которая в работах Бокриса и его школы трактовалась с тех же позиций, что и аналогичные кривые,

наблюдаемые при адсорбции нейтральных молекул на ртути. В качестве примера более новой работы, в которой защищается такая точка зрения, можно привести работы Гилеади и сотр. [105—107].

В рамках этой трактовки можно было бы предположить, что максимум адсорбции лежит близко к пиз платины. К такому выводу действительно приходят Бокрис, Аргаде и Гилеади [95], согласно которым максимум адсорбции нафталина на Pt лежит при 0,40 в (рН 3) и —0,10 в (рН 12), в то время как соответствующие значения пиз, найденные по пересечению $\Gamma_{орг}$, Φ -кривых, измеренных при различных концентрациях фона, лежат при 0,48 и —0,07 в. Фрумкинским [146] дано было иное истолкование колоколообразной формы адсорбционных кривых, согласно которому уменьшение адсорбции органического вещества при удалении от максимума колоколообразной кривой определяется в первую очередь появлением на поверхности адсорбированных водорода и кислорода. С этой точки зрения, которая позволяла также объяснить наблюдавшуюся Бокрисом и сотрудниками зависимость потенциала максимума адсорбции от рН раствора, потенциал максимума адсорбции следовало бы связать уже не с потенциалом нулевого свободного, а нулевого полного заряда.

В дальнейшем были предприняты попытки подтвердить развитую в [146] теорию на опыте, которые, однако, не привели к положительным результатам. Не удалось найти органическое вещество, адсорбция которого на платине при обыкновенных температурах являлась бы обратимой и на примере которого можно было бы проверять выводы термодинамической теории (ср. [147]). В частности, это относится к бензолу и нафталину [148] (см. также [110]), адсорбция которых на платине была предметом специальных исследований Бокриса и сотр. [113, 149]. Форма кривой зависимости адсорбции от потенциала оказывается обусловленной не только падением адсорбируемости при удалении от Φ_m , но и десорбцией органического вещества в результате протекания процессов его окисления или гидрирования. Кроме того, как было уже указано, адсорбция этих органических веществ приводит к глубокому нарушению строения двойного электрического слоя на границе платина/раствор (см. [150]), что затруднило бы установление соотношений между величинами $\Phi_{e=0}$ и Φ_m даже в условиях обратимого протекания процесса адсорбции.

Из сказанного выше следует, что хотя существование качественных соотношений между возрастанием полного заряда Pt-электрода и снижением адсорбируемости органических соединений и не вызывает сомнений [146], определение зависимости $\Gamma_{орг}$ от потенциала не может быть положено в основу определения величины $\Phi_{e=0}$ платины и, вероятно, других металлов группы платины.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Proskurnin, A. Frumkin. — Trans. Faraday Soc., 31, 110 (1935).
2. А. Н. Фрумкин. — Труды Хим. ин-та им. Л. Я. Карпова, вып. 5, 3 (1926).
3. A. Frumkin. — Z. Phys., 35, 792 (1926).
4. A. Frumkin, B. Damaskin. Modern aspects of electrochemistry, vol. 3. J. Bockris (Ed.). London, Butterworths, 1964, p. 149; Современные аспекты электрохимии. Под ред. Дж. Бокриса. М., «Мир», 1967, с. 170.
5. Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий, В. В. Батраков. Адсорбция органических соединений на электродах. М., «Наука», 1968.

6. *B. Damaskin, O. Petrii, V. Batrakov.* Adsorption of organic compounds on electrodes. N. Y., Plenum Press, 1971.
7. *B. Damaskin, A. Frumkin.*— In: Reactions of molecules at electrodes. N. Hush (Ed.). Intersci., 1971, p. 1.
8. *Т. И. Борисова, Б. В. Эршлер, А. Н. Фрумкин.*— Ж. физ. химии, 22, 925 (1948).
9. *Т. И. Борисова, Б. В. Эршлер.*— Ж. физ. химии, 24, 337 (1950).
10. *М. А. Лошкарёв, А. К. Кривцов, А. А. Крюкова.*— Ж. физ. химии, 23, 221 (1949).
11. *Р. Я. Пуллеритс, У. В. Пальм, В. Э. Паст.*— Электрохимия, 4, 728 (1968); 5, 889, 1009 (1969).
12. *Р. Пуллеритс, У. Пальм, В. Паст.*— Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 235, 73 (1969).
13. *А. Алумаа, У. Пальм.*— Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 289, 41, 62 (1971).
14. *М. Сальве, А. Алумаа, У. Пальм.*— Там же, с. 54.
15. *А. Р. Алумаа, У. В. Пальм.*— Электрохимия, 8, 471, 790 (1972); 9, 396 (1973); 10, 263, 1871 (1974).
16. *У. В. Пальм, В. Э. Паст, Ю. И. Эрлих, Т. Э. Эрлих.*— Электрохимия, 9, 1399 (1973).
17. *У. В. Пальм, Ю. И. Эрлих, Т. Э. Эрлих.*— Электрохимия, 10, 616, 1180 (1974).
18. *Ю. И. Эрлих, У. В. Пальм.*— Электрохимия, 10, 1866 (1974).
19. *Р. Я. Пуллеритс, М. Э. Молдау, У. В. Пальм.*— Электрохимия, 11, 487 (1975).
20. *Ю. И. Эрлих, Т. И. Эрлих, У. В. Пальм.*— Там же, с. 1009.
21. *Н. Б. Григорьев, Д. Н. Мачавариани.*— Электрохимия, 5, 87, 1340 (1969); 6, 89 (1970); 8, 406 (1972).
22. *Э. С. Севастьянов, Д. И. Лейкис.*— Изв. АН СССР. Серия хим., 1964, 450.
23. *A. Frumkin, V. Batrakov, A. Sidnin.*— J. Electroanal. Chem., 39, 225 (1972).
24. *В. В. Батраков, А. И. Сиднин.*— Электрохимия, 8, 743 (1972); 10, 1757 (1974).
25. *В. В. Батраков, А. Н. Фрумкин, А. И. Сиднин.*— Там же, с. 216.
26. *В. В. Батраков, Ю. П. Ипатов.*— Электрохимия, 11, 1287 (1975).
27. *Ю. П. Ипатов, В. В. Батраков.*— Там же, с. 1282, 1717.
28. *V. Batrakov, B. Damaskin.*— J. Electroanal. Chem., 65, 361 (1975).
29. *Ю. П. Ипатов, В. В. Батраков, В. В. Шалагинов.*— Электрохимия, 12, 286 (1976).
30. *Ю. М. Лошкарёв, В. П. Куприн, Н. Б. Григорьев.*— Электрохимия, 9, 84 (1973).
31. *Л. Е. Рыбалка, Д. И. Лейкис, Б. Б. Дамаскин.*— Там же, с. 62.
32. *Л. Е. Рыбалка, Б. Б. Дамаскин.*— Электрохимия, 9, 1062 (1973).
33. *Л. Е. Рыбалка, Б. Б. Дамаскин, Д. И. Лейкис.*— Электрохимия, 9, 414 (1973); 10, 1367 (1974); 11, 9, (1975).
34. *В. П. Куприн, Ю. М. Лошкарёв, Н. Б. Григорьев, А. В. Платотник.*— Электрохимия, 9, 1696 (1973).
35. *З. А. Иофа, Саад Абдель Вазаб.*— Электрохимия, 11, 1763 (1975).
36. *В. Я. Бартенев, Э. С. Севастьянов, Д. И. Лейкис.*— Электрохимия, 5, 1491 (1969); 6, 1868 (1970).
37. *Н. Б. Григорьев, В. П. Куприн, Ю. М. Лошкарёв.*— Электрохимия, 9, 1842 (1973); 11, 638 (1975).
38. *Н. Б. Григорьев, В. П. Куприн, Ю. М. Лошкарёв, Р. В. Малая.*— Электрохимия, 11, 1400 (1975).
39. *Н. Б. Григорьев, С. А. Фатеев, И. А. Багоцкая.*— Электрохимия, 8, 1525 (1972).
40. *Н. Б. Григорьев, В. А. Булавка, Ю. М. Лошкарёв.*— Электрохимия, 11, 1404, (1975).
41. *Н. Б. Григорьев, С. А. Фатеев, И. А. Багоцкая.*— Электрохимия, 8, 583 (1972).
42. *R. Narayan, N. Hackerman.*— J. Electrochem. Soc., 118, 1426 (1971).
43. *A. Frumkin, N. Grigoryev.*— J. Electrochem. Soc., 119, 1695 (1972).
44. *Н. Б. Григорьев, А. М. Калужная.*— Электрохимия, 10, 1287 (1974).
45. *Н. Б. Григорьев, А. М. Калужная, И. А. Багоцкая.*— Электрохимия, 11, 1574 (1975).
46. *Н. Б. Григорьев, В. А. Булавка.*— В кн.: Электродные процессы и методы их изучения. Киев, «Наукова думка», 1978, с. 85.
47. *H. Jehring.* Electroabsorptionsanalyse mit der Wechselstrompolarographie. Berlin, Akad.-Verl., 1974.
48. *А. Н. Фрумкин.*— Тр. Хим. ин-та им. Карпова, вып. 4, 56 (1925); Z. physik. Chem., 116, 466 (1925).
49. *B. Damaskin, G. Tedoradze.*— Electrochim. acta, 10, 529 (1965).
50. *Б. Б. Дамаскин, А. А. Сурица, Л. Е. Рыбалка.*— Электрохимия, 3, 146 (1967).
51. *А. Н. Фрумкин, Н. Б. Григорьев, И. А. Багоцкая.*— ДАН СССР, 157, 957 (1964).

52. А. Н. Фрумкин, Н. С. Поляновская, Н. Б. Григорьев.— Там же, с. 2455.
53. A. Frumkin, N. Polianovskaya, N. Grigoryev, I. Bagotskaya.— *Electrochim. acta*, 10, 793 (1965).
54. Н. Б. Григорьев, И. А. Багоцкая.— *Электрохимия* 2, 1449 (1966).
55. I. Bagotskaya, A. Morozov, N. Grigoryev.— *Electrochim. acta*, 13, 873 (1968).
56. A. Frumkin, N. Polianovskaya, I. Bagotskaya, N. Grigoryev.— *J. Electroanal. Chem.*, 33, 319 (1971).
57. Е. В. Осипова, Н. А. Шурмовская, Р. Х. Бурштейн.— *Электрохимия*, 5, 1139 (1969).
58. A. Frumkin.— *Electrochim. acta*, 9, 465 (1964).
59. Z. Jofa, V. Batrakov, Cho-Ngok-Ba.— *Electrochim. acta*, 9, 1645 (1964).
60. S. Trasatti.— *J. Electroanal. Chem.*, 33, 351 (1971).
61. L. Pauling. The nature of the chemical bond. Ithaca — N. Y., Univ. Press, 1960.
62. Э. С. Севастьянов, Т. Витанов, А. Попов.— *Электрохимия*, 8, 412 (1972).
63. G. Valette, A. Hamelin.— *J. Electroanal. Chem.*, 45, 301 (1973).
64. А. Н. Фрумкин, М. П. Парноя, Н. Б. Григорьев, У. В. Пальм.— *Электрохимия*, 10, 1130 (1974).
65. И. Г. Дагаева, Д. И. Лейкис, Э. С. Севастьянов.— *Электрохимия*, 2, 820 (1966).
66. В. В. Батраков, Б. Б. Дамаскин.— *Электрохимия*, 11, 956, 1425 (1975).
67. Н. Б. Григорьев, И. А. Гедвило, Н. Г. Бардина.— *Электрохимия*, 8, 409 (1972).
68. В. А. Панин, К. В. Рыбалка, Д. И. Лейкис.— Там же, с. 172.
69. К. В. Рыбалка, Д. И. Лейкис.— *Электрохимия*, 3, 383 (1967).
70. D. Grahame.— *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 2093 (1957).
71. М. Э. Хага, В. Э. Паст.— *Электрохимия*, 5, 618 (1969).
72. К. Пальтс, Р. Пуллеритс, В. Паст.— *Уч. зап. Тарт. ун-та*, вып. 235, 64 (1969).
73. Б. Б. Дамаскин, У. В. Пальм, М. А. Сальве.— *Электрохимия*, 12, 232 (1976).
74. Л. И. Антропов.— *Труды 3-го совещания по электрохимии*. М., Изд-во АН СССР, 1953, с. 380.
75. L. Antropov.— *J. Indian Chem. Soc.*, 35, 309 (1958).
76. L. Antropov, S. Banerjee.— *J. Indian Chem. Soc.*, 35, 531 (1958); 36, 451 (1959).
77. L. Antropov. Kinetics of electrode processes and null points of metals. New Delhi, SCIR, 1960.
78. Л. И. Антропов.— *Укр. хим. ж.*, 29, 555 (1963).
79. Л. И. Антропов. Приведенная или ф-шкала потенциалов и ее использование при изучении кинетики электрохимических реакций. Л., «Знание», 1965.
80. Д. И. Лейкис.— *ДАН СССР*, 135, 1429 (1960).
81. М. М. Андрусев, А. Б. Эршлер, Г. А. Тедорадзе.— *Электрохимия*, 6, 1159, 1163 (1970).
82. М. М. Андрусев, Г. А. Тедорадзе, Ю. М. Соколов.— *Электрохимия*, 7, 1178 (1971).
83. Т. Витанов, А. Попов.— *Электрохимия*, 10, 1373 (1974); 12, 319 (1976); *Trans. SAEST*, 10, 5 (1975).
84. N. Hampson et al.— *J. Electroanal. Chem.*, 24, 229 (1970).
85. Д. П. Александрова, Э. С. Севастьянов, М. М. Андрусев, Д. И. Лейкис.— *Электрохимия*, 11, 648 (1975).
86. В. Л. Хейфец, Б. С. Красиков, В. В. Сысоева, И. В. Гусева.— *Вестник Ленингр. ун-та*, № 4, 127 (1957).
87. Б. Б. Дамаскин, В. В. Батраков.— *Электрохимия*, 10, 140 (1974).
88. В. В. Батраков, Б. Б. Дамаскин, Ю. П. Ипатов.— Там же, с. 144.
89. Б. Б. Дамаскин, Е. В. Стенина, В. А. Юсупова, Н. В. Федорович.— *Электрохимия*, 8, 1409 (1972).
90. Е. К. Венстрем, П. А. Ребиндер.— *ДАН СССР*, 68, 329 (1949).
91. P. Caswell, N. Hampson, D. Larkin.— *J. Electroanal. Chem.*, 20, 335 (1969).
92. А. Р. Аюмаа, У. В. Пальм.— *Электрохимия*, 12, 293 (1976).
93. H. Dahms, M. Green.— *J. Electrochem. Soc.*, 110, 466 (1963).
94. M. Green, H. Dahms. *Ibid.*, p. 1075.
95. J. Bockris, S. Argade, E. Gileadi.— *Electrochim. acta*, 14, 1259 (1969).
96. Н. А. Балашова, Н. Т. Горохова, С. А. Лилин.— *Электрохимия*, 9, 666 (1973).
97. Н. А. Балашова, Н. Т. Горохова, М. И. Кулезнева, С. А. Лилин.— В кн.: Двойной слой и адсорбция на твердых электродах, IV. Изд. Тартуского ун-та, 1975, с. 24.
98. R. Loutfy.— *Electrochim. acta*, 18, 227 (1973).
99. E. Gileadi, L. Duić, J. Bockris.— *Electrochim. acta*, 13, 1915 (1968).

100. А. Н. Фрумкин, Б. Б. Дамаскин, С. Л. Дяткина.— *Электрохимия*, 10, 1402 (1974).
101. J. Bockris, M. Devanathan, K. Müller.— *Proc. Roy. Soc.*, A274, 55 (1963).
102. J. Bockris, E. Gileadi, K. Müller.— *Electrochim. acta*, 12, 1301 (1967).
103. Б. Б. Дамаскин.— *Электрохимия*, 5, 771 (1969).
104. В. Дамаскин.— *J. Electroanal. Chem.* 23, 431 (1969); 30, 129 (1971).
105. T. Bejerano, Ch. Forgaes, E. Gileadi.— *J. Electroanal. Chem.*, 27, 31 (1970).
106. U. Eisner, E. Gileadi.— *J. Electroanal. Chem.*, 28, 81 (1970).
107. E. Gileadi.— *J. Electroanal. Chem.*, 30, 123 (1971).
108. J. Bockris.— *J. Electroanal. Chem.*, 34, 201 (1972).
109. R. Barradas, J. Sedlak.— *Electrochim. acta*, 17, 1901 (1972).
110. В. Дамаскин, А. Фрумкин.— *Electrochim. acta*, 18, 925 (1973).
111. В. Дамаскин, А. Фрумкин.— *J. Electroanal. Chem.*, 34, 191 (1972).
112. J. Bockris, D. Swinkels.— *J. Electrochem. Soc.*, 111, 736 (1964).
113. J. Bockris, M. Green, D. Swinkels.— *Ibid.*, p. 743.
114. Э. А. Иофа, В. В. Батраков, Хо-Нгюк-Ба.— *Защита металлов*, 1, 55 (1965).
115. Э. О. Аязян.— *ДАН СССР*, 100, 473 (1955).
116. Л. Е. Рыбалка, Д. И. Лейкис.— *Электрохимия*, 11, 1619 (1975).
117. Э. А. Иофа, В. В. Батраков, Хо-Нгюк-Ба.— *Материалы 1-й Республ. конф. по ингибиторам кислотной коррозии*. Киев, «Наукова думка», 1965, с. 11.
118. G. Walpert.— *Z. physik. Chem.*, 151, 219 (1930).
119. Э. А. Иофа, Л. А. Медведева.— *ДАН СССР*, 69, 213 (1949).
120. Э. А. Иофа, Э. И. Ляловецкая, К. Ш. Шарифов.— *ДАН СССР*, 84, 543, (1952).
121. Э. А. Иофа.— *Вестник МГУ. Серия мат., мех., астр., физ., хим. наук*, 1956, 139.
122. А. Н. Фрумкин.— *Вестник МГУ. Серия мат., мех., астр., физ., хим. наук*, 1952, 37.
123. В. В. Лосев.— *ДАН СССР*, 88, 499 (1953).
124. Н. Јатаока, Н. Fischer.— *Electrochim. acta*, 10, 679 (1965).
125. N. Hackerman, E. Snively, J. Payne.— *J. Electrochem. Soc.*, 113, 677 (1966).
126. T. Murakawa, N. Hackerman.— *Corros. Sci.*, 4, 387 (1964).
127. E. Cafferty, N. Hackerman.— *J. Electrochem. Soc.*, 119, 146 (1972).
128. K. Aramaki, N. Hackerman.— *J. Electrochem. Soc.*, 116, 556 (1969).
129. K. Schwabe, C. Voigt.— *Electrochim. acta*, 14, 853 (1969).
130. А. Н. Фрумкин. *Электрокапиллярные явления и электродные потенциалы*. Одесса, 1919.
131. А. Н. Фрумкин, Р. И. Каганович, Э. С. Бит-Попова.— *ДАН СССР*, 141, 670 (1961).
132. А. Фрумкин.— *Electrochim. acta*, 5, 266 (1961).
133. Б. Б. Дамаскин, Н. В. Федорович, А. Н. Фрумкин.— *ДАН СССР*, 121, 129 (1958).
134. L. Krishtalik.— *In: Advances Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, vol. 7. P. Delahay (Ed.). N. Y., Intersci., 1970, p. 317.
135. А. Н. Фрумкин, Ж. Н. Малышева, О. А. Петрий, В. Е. Казаринов.— *Электрохимия*, 8, 599 (1972).
136. В. В. Батраков, Г. Х. Авад, Э. И. Михайлова, Э. А. Иофа.— *Электрохимия*, 4, 601 (1968).
137. Э. И. Михайлова, Э. А. Иофа.— *Электрохимия*, 1, 107 (1965); 6, 231 (1970).
138. W. Lorenz, H. Fischer.— *Electrochim. acta*, 11, 1597 (1966).
139. W. Lorenz, K. Sarropoulos, H. Fischer.— *Electrochim. acta*, 14, 179 (1969).
140. J. Bockris, S. Srinivasan. *Fuel cells. Their electrochemistry*. N. Y., MacGrow Hill, 1969.
141. M. Breiter. *Electrochemical processes in fuel cells*. Berlin, Springer, 1969.
142. E. Gileadi.— *J. Electroanal. Chem.*, 11, 137 (1966).
143. V. Bagotsky, Yu. Vasilyev.— *J. Electroanal. Chem.*, 11, 1439 (1966).
144. В. С. Багоцкий, Ю. Б. Васильев.— *В кн.: Успехи электрохимии орган. соед.*, М., «Наука», 1966, с. 38.
145. В. Podlovchenko, O. Petry, A. Frumkin, Hira Lal.— *J. Electroanal. Chem.*, 10, 253 (1965); 11, 12 (1966).
146. А. Н. Фрумкин.— *ДАН СССР*, 154, 1432 (1964).
147. G. Horányi.— *J. Electroanal. Chem.*, 31, App. 1 (1971).
148. В. Е. Казаринов, А. Н. Фрумкин, Е. А. Пономаренко, В. Н. Андреев.— *Электрохимия*, 11, 860 (1973).
149. W. Heiland, E. Gileadi, J. Bockris.— *J. Phys. Chem.*, 70, 1207 (1966).
150. В. Е. Казаринов, С. В. Долидзе.— *Электрохимия*, 9, 429 (1973).
151. А. Фрумкин, В. Дамаскин, N. Grigoryev, I. Bagotskaya.— *Electrochim. acta*, 19, 69 (1974).

ПОТЕНЦИАЛЫ НУЛЕВОГО ЗАРЯДА И РАБОТА ВЫХОДА ЭЛЕКТРОНА

Излагая методы определения пнз, мы основывались на экспериментальном материале, полученном с водными растворами электролитов. Естественно желание сопоставить эти результаты с теми, которые были получены в других средах. Поскольку значения отдельных разностей потенциалов между электродом и раствором, измеренные в различных растворителях против соответствующего электрода сравнения, между собою строго несопоставимы¹, сравнивать приходится разницы в значениях пнз различных металлов. Оговорим, что все, что известно по этому вопросу, относится к потенциалам нулевого свободного заряда. Это сравнение целесообразно начать с простейшего случая, а именно с того, когда средой является вакуум. Однако какая величина, измеримая в вакууме, подлежит сравнению с разностью пнз двух металлов? Легко убедиться, что это Вольт-потенциал (иначе контактный потенциал), возникающий между поверхностями двух металлов в вакууме при установлении между ними проводящего контакта с помощью проводника 1-го рода или в результате непосредственного соприкосновения.

Постановке вопроса о взаимоотношении между контактным потенциалом и потенциалами нулевого заряда [2] предшествовал продолжавшийся более ста лет спор о том, в какой мере контактный потенциал, возникающий при соприкосновении металлов в отсутствие химического взаимодействия, определяет электродвижущую силу гальванической цепи, в которой те же металлы используются в качестве электродов. Эта проблема, которую называют проблемой Вольты [3, 4], возникла после открытий Вольты конца 18-го столетия, и в течение всего 19-го столетия мнения химиков и физиков по этому поводу расходились. Пфафф и Дэви были сторонниками контактной теории, Риттер, де ла Рив, Фарадей и Лодж считали, что возникновение измеримой разности потенциалов невозможно без химической реакции на границе между металлами и раствором электролита.

Развитие термодинамической теории электродвижущих сил обратимых цепей привело к выводу, что суммарное значение разности потенциалов на концах правильно разомкнутой цепи полностью определяется природой химической реакции, происходящей при прохождении тока. После этого естественно было предположить, что отдельные разности потенциалов возникают только на границах металл/электролит, на которых возможно химическое взаимодействие. Эта точка зрения нашла свое вопло-

¹ Этот вывод, четко сформулированный Гуггенгеймом [1], сохраняет свою силу, несмотря на многочисленные попытки его обойти, во многих случаях связанные с желанием создать не зависящую от природы растворителя шкалу рН. Это не означает, однако, что результаты сопоставления электродных потенциалов, полученные косвенными нетермодинамическими методами, не представляют определенного интереса.

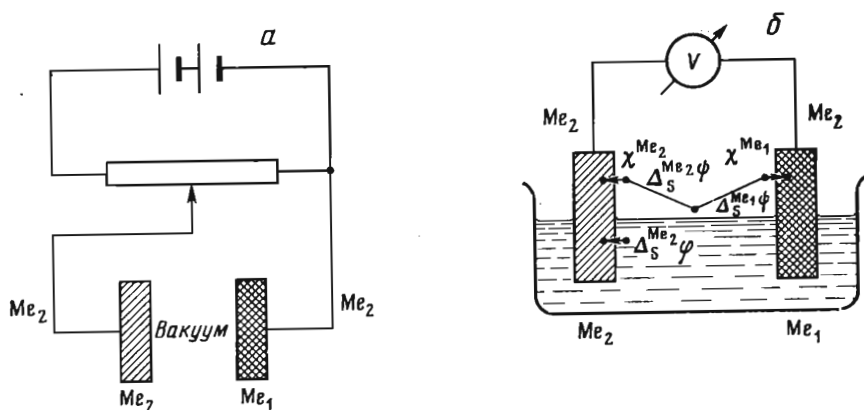


Рис. 7-1. Цепи из двух различных незаряженных металлов Me_1 и Me_2 , разделенных вакуумом (а) и раствором (б)

щение в осмотической теории Нернста. Насколько немецкая физико-химическая школа была уверена в полной ошибочности контактной теории Вольта, видно из слов Оствальда в книге «Электрохимия: ее история и учение» [3]: «Мы здесь подходим к моменту (1797 г.), где начинается имевшая наибольшие последствия ошибка электрохимии, на борьбу с которой в дальнейшем была затрачена почти большая часть научной работы в этой области» («Wir stehen hier an einem Punkte (1797), wo der folgenreichste Irrtum der Elektrochemie beginnt, dessen Bekämpfung weiterhin fast den grössten Teil der wissenschaftlichen Arbeit auf diesem Gebiet in Anspruch genommen hat»).

Однако не все физики разделяли это мнение. Несколько позже благодаря улучшению вакуумной техники могли быть получены надежные значения работы выхода электрона, которые не оставляли никакого сомнения в существовании падения потенциала в пространстве между двумя металлами, приведенными в соприкосновение в вакууме в отсутствие какого бы то ни было химического взаимодействия.

Как следует из термодинамики, этот Вольта-потенциал $\Delta_{Me_2}^{Me_1}\phi$ равняется разности работ выхода электрона из металлов Me_2 и Me_1 ($W_e^{Me_2}$ и $W_e^{Me_1}$). Вольта-потенциал может быть также определен как взятая с обратным знаком разность потенциалов, которую нужно приложить к концам цепи (рис. 7-1, а), чтобы исключить падение потенциала в вакууме. С другой стороны, Вольта-потенциал между металлами Me_2 и Me_1 , очевидно, равен разности поверхностных потенциалов этих металлов, χ^{Me_2} и χ^{Me_1} , плюс разность потенциалов между двумя металлами, или, пользуясь современной терминологией, Гальвани-потенциал на границе Me_2/Me_1 ($\Delta_{Me_2}^{Me_1}\phi$):

$$-\Delta_{Me_2}^{Me_1}\phi = W_e^{Me_1} - W_e^{Me_2} = \chi^{Me_1} - \chi^{Me_2} - \Delta_{Me_2}^{Me_1}\phi. \quad (7-1)$$

Так как разности потенциалов на концах гальванической цепи (см. рис. 7-1, б) удобнее сравнивать с разностью потенциалов на концах цепи, представленной на рис. 7-1, а, то в дальнейшем мы будем пользоваться не значением Вольта-потенциала $\Delta_{Me_2}^{Me_1}\phi$, а величиной $-\Delta_{Me_2}^{Me_1}\phi = \Delta_{Me_1}^{Me_2}\phi$, которая стоит в левой части уравнения (7-1).

Естественно, возникает вопрос, что происходит с этой разностью потенциалов, если вакуум заменить на раствор электролита. Может быть, эта разность потенциалов и есть именно то, что мы измеряем на концах гальванической цепи? Эта точка зрения нашла свое выражение в работе Лэнгмюра «Соотношение между контактными потенциалами и электрохимическими явлениями» («The relation between contact potentials and electrochemical action») [5], в которой он высказал предположение, что контактные потенциалы являются существенной, а может быть и основной составной частью разностей потенциалов, измеряемых в электрохимических цепях. Контактный потенциал Лэнгмюр считал локализованным на границе между металлами, т. е. отождествлял $\Delta_{\text{Me}_1\text{Me}_2}^{\text{Me}_1}\psi$ и $\Delta_{\text{Me}_1\text{Me}_2}^{\text{Me}_1}\phi$. В известном смысле это было возвращением к исходной точке зрения Вольта с той только разницей, что значения Вольта-потенциалов были теперь получены с использованием современной вакуумной техники. Однако Лэнгмюр не рассмотрел ни вопроса о том, какая именно часть разности потенциалов гальванической цепи должна сравниваться с Вольта-потенциалом, ни каким образом требуемая термодинамикой зависимость этой разности потенциалов от состава раствора может быть объяснена на основе предложенной им картины.

Ответ на вопрос об отношении разности потенциалов на концах гальванической цепи к Вольта- (или контактному) потенциалу дало определение пнз. Именно различие между потенциалами нулевого заряда двух металлов выделяет ту часть полной разности потенциалов, которая может быть сопоставлена с Вольта-потенциалом в вакууме. На нее накладываются разности потенциалов в электрических двойных слоях на границе металл/раствор, зависимость которых от состава раствора обеспечивает выполнение требований термодинамики.

На аналогию между разностью пнз двух металлов в отсутствие специфической адсорбции $\Delta\phi_{\epsilon=0}$ и Вольта-потенциалом в вакууме $\Delta_{\text{Me}_1\text{Me}_2}^{\text{Me}_1}\psi$ было впервые указано в [2] на основе сопоставления пнз ртути и концентрированных амальгам таллия² (см. также [4, 8—10]). Эта аналогия делается очевидной, если сопоставить цепь, изображенную на рис. 7-1, а, с цепью на рис. 7-1, б, в которой вакуум заменен на раствор электролита, но оба металла находятся при соответствующих потенциалах нулевого свободного заряда. Действительно, основное отличие между цепью, образованной металлами в вакууме, и обычной гальванической цепью — существование ионных двойных слоев на границе раздела металл/электролит — здесь устранено, только поверхность металла в вакууме заменена на поверхность металла, соприкасающегося с раствором электролита. Определение пнз концентрированной амальгамы таллия [2] и жидкого галлия [11] показало, что вклад контактных потенциалов в значение разности потенциалов на концах гальванической цепи может быть весьма значительным.

Сопоставление величины $\Delta\phi_{\epsilon=0}$ с величиной контактной разности потенциалов законно независимо от того, как распределяется измеренный Вольта-потенциал между не поддающимися прямому измерению поверх-

² Согласно [6, с. 262], вытекающая из этой аналогии и уравнения (7-1) приближенная линейная зависимость между пнз и работой выхода электрона была установлена в [2] экспериментально. В действительности же значение W_e для амальгамы Тl было измерено только через 15 лет после выхода в свет [2] (см. [7]).

ностями потенциалами χ^{Me_1} , χ^{Me_2} и Гальвани-потенциалом $\Delta_{Me_1}^{Me_2}\varphi$. Однако оно потеряло бы смысл, если бы разность пнз была, как правило, обусловлена в основном не скачками потенциала, лежащими внутри металлов, а различием в ориентации или дипольном моменте молекул воды у поверхности металла 1 и металла 2. В [2] было указано, что такое предположение невероятно, так как замена молекул воды в поверхностных слоях на молекулы поверхностно-активных органических соединений (амиловый спирт, пирогаллол, тиомочевина) оказывает лишь относительно слабое влияние на величину $\Delta\varphi_{e=0}$.

Учитывая возможность изменения дипольного скачка потенциала в поверхностном слое воды, которая была обсуждена уже в [12, 13], а также возможность изменения величины χ^{Me} при соприкосновении незаряженного металла с водой (Фрумкин и Эршлер [9, 10, 14], см. также [15]), вместо качественного соотношения между $\Delta\varphi_{e=0}$ и $\Delta_{Me_1}^{Me_2}\psi$ получаем из рис. 7-1 следующее выражение для $\Delta\varphi_{e=0}$:

$$\begin{aligned}\Delta\varphi_{e=0} &= \varphi_{e=0}^{Me_1} - \varphi_{e=0}^{Me_2} = -\chi^{Me_2(S)} + \chi^{S(Me_2)} - \chi^{S(Me_1)} + \chi^{Me_1(S)} + \\ &+ \Delta_{Me_1}^{Me_2}\varphi = \Delta_{Me_1}^{Me_2}\psi - [\chi^{S(Me_1)} - \chi^{S(Me_2)}] + (\delta\chi^{Me_1} - \delta\chi^{Me_2}) = \\ &= \Delta W_e - \Delta\chi^{S(Me)} + \Delta(\delta\chi^{Me}).\end{aligned}\quad (7-2)$$

Здесь $\chi^{S(Me)}$ — скачок потенциала, вызванный ориентацией диполей растворителя (воды) на границе металл/раствор при пнз ($\chi^{S(Me)} > 0$, если положительный конец диполя обращен в раствор); $\delta\chi^{Me} = \chi^{Me(S)} - \chi^{Me}$, причем χ^{Me} — поверхностный потенциал металла, а $\chi^{Me(S)}$ — скачок потенциала в металлической фазе при пнз; $\Delta W_e = W_e^{Me_1} - W_e^{Me_2}$. Уравнение (7-2) имеется, например, у Трасатти [16]. Оно выражает в аналитической форме необходимость введения поправок в соотношение между разностью пнз и Вольта-потенциалом на зависимость от природы металла ориентации молекул растворителя и нарушения распределения электронной плотности в металле в результате его соприкосновения с растворителем. Уравнение (7-2) позволяет разобраться в разноречивых взглядах на соотношение между $\Delta\varphi_{e=0}$ и контактным потенциалом между металлами в вакууме и проследить их эволюцию.

Вопрос чрезвычайно упростился бы, если бы можно было предположить, что контактная разность потенциалов между двумя металлами целиком связана со скачком потенциала на их границе. В этом случае величинами χ^{Me} в уравнении (7-1) и величинами $\delta\chi^{Me}$ в уравнении (7-2) можно было бы пренебречь, а перенося представление о равенстве нулю поверхностных потенциалов и на водную фазу, пренебречь также величинами $\chi^{S(Me)}$ и вывести, таким образом, равенство между $\Delta\varphi_{e=0}$ и Вольта-потенциалом автоматически. По существу, такой точки зрения придерживался Герни [17], который отождествлял контактный потенциал металлов с разностью потенциалов на их границе и игнорировал двойные слои, возникающие за счет ориентации молекул воды на границе вода/металл. Понятием о нулевой точке Герни не пользовался.

Однако представление Лэнгмюра о равенстве нулю величины χ^{Me} было неправильно. Это следует, в частности, из того, что работы выхода электрона на различных гранях металлического кристалла различаются.

Следовательно, должен существовать определенный Вольта-потенциал между двумя точками в вакууме, которые находятся вблизи этих граней. Очевидно, что этот Вольта-потенциал полностью определяется разностями поверхностных потенциалов на границах металл/вакуум обеих кристаллических граней, поскольку среднее значение потенциала во всех точках внутри кристалла постоянно.

Вопрос о механизме возникновения разности потенциалов на границе металл/вакуум был впервые рассмотрен Френкелем [18]. Согласно Френкелю, электронный газ, который обладает нулевой кинетической энергией, стремится расшириться и выйти за границы решетки положительных ионов, пока он не достигнет пределов, определенных тем, что возникающая разность потенциалов компенсирует тенденцию электронного газа к расширению. В принципе поверхностные потенциалы χ^{Me} могли бы быть рассчитаны, и ряд попыток в этом направлении делался [19—28]. В частности, было уделено внимание и вопросу о зависимости работы выхода от индекса кристаллографической грани [27, 28]. Однако электронная теория металлов, по-видимому, не достигла еще той стадии развития, на которой результаты этих расчетов были бы достаточно надежными, чтобы можно было решить вопрос об отдельных слагаемых Вольта-потенциала.

Батлер [29] рассмотрел выводы из предположения, согласно которому Вольта-потенциал между металлом и раствором $\Delta_S^{\text{Me}}\psi$ при пнз равен нулю, предполагая, что измерения Вольта-потенциалов могут быть использованы для определения пнз. Из этого представления также вытекает, что члены $-\Delta\chi^{\text{S(Me)}}$ и $\Delta(\delta\chi^{\text{Me}})$ в правой части уравнения (7-2) взаимно аннулируются. Действительно, от точки, которая лежит вблизи поверхности металла, к точке, которая лежит вблизи поверхности раствора, можно перейти как через вакуум, так и через объемы металла и раствора (см. рис. 7-1). Отсюда следует

$$(\Delta_S^{\text{Me}}\psi)_{\varepsilon=0} = \chi^{\text{S}} - \chi^{\text{S(Me)}} + \chi^{\text{Me(S)}} - \chi^{\text{Me}} = -(\chi^{\text{S(Me)}} - \chi^{\text{S}}) + \delta\chi^{\text{Me}} \quad (7-3)$$

или

$$(\Delta_S^{\text{Me}}\psi)_{\varepsilon=0} = \delta\chi^{\text{Me}} - \delta\chi^{\text{S}}, \quad (7-4)$$

где χ^{S} — поверхностный потенциал раствора, а $\delta\chi^{\text{S}}$ — изменение его при соприкосновении с металлом, т. е. $\chi^{\text{S(Me)}} - \chi^{\text{S}}$. Из условия $(\Delta_S^{\text{Me}}\psi)_{\varepsilon=0} = 0$ следует, что

$$\chi^{\text{S(Me)}} = \chi^{\text{S}} + \delta\chi^{\text{Me}}. \quad (7-5)$$

Записывая соотношение (7-5) дважды: для Me_1 и Me_2 — и проводя вычитание, получаем

$$\chi^{\text{S(Me}_1)} - \chi^{\text{S(Me}_2)} = \delta\chi^{\text{Me}_1} - \delta\chi^{\text{Me}_2} \text{ или } \Delta\chi^{\text{S(Me)}} = \Delta(\delta\chi^{\text{Me}}). \quad (7-6)$$

Таким образом, при $(\Delta_S^{\text{Me}}\psi)_{\varepsilon=0} = 0$ в правой части уравнения (7-2) остается только член $\Delta_{\text{Me}_1}^{\text{Me}_2}\psi = \Delta W_e$, который оказывается равным величине $\Delta\varphi_{\varepsilon=0}$.

В общем случае, когда $(\Delta_S^{\text{Me}}\psi)_{\varepsilon=0} \neq 0$ (см. рис. 7-1, б), следует

$$\Delta\varphi_{\varepsilon=0} = \Delta_{\text{Me}_1}^{\text{Me}_2}\psi + (\Delta_S^{\text{Me}_1}\psi)_{\varepsilon=0} - (\Delta_S^{\text{Me}_2}\psi)_{\varepsilon=0}. \quad (7-7)$$

Таким образом, для того чтобы соблюдалось количественное совпадение между разностью пнз двух металлов в любом растворителе и разностью работ выхода, необходимо и достаточно, чтобы Вольта-потенциал между металлом и раствором при пнз не зависел от природы металла или, в частности, равнялся нулю.

Еще сам Батлер [29] отмечал, что предположение о равенстве нулю Вольта-потенциала между металлом и раствором в точке нулевого заряда приводит к противоречию с данными электрокапиллярных измерений. Тем не менее это предположение неоднократно встречалось и в более поздних работах, например в обзоре Перкинса и Андерсена [6, с. 262] и в монографии Бокриса и Редди [30, с. 707], и было использовано при попытках теоретически доказать точное равенство величин $\Delta_{Me_1}^{Me_2} \psi$ и $\Delta \varphi_{\epsilon=0}$ [31—33].

Нетрудно понять причину, почему такое предположение казалось естественным. Действительно, для возникновения Вольта-потенциала между металлом и раствором необходимо, чтобы на поверхности металла и раствора имелись свободные заряды. Но так как на границе раздела металл/раствор при пнз по определению не происходит обмена зарядами, то казалось бы, что этим свободным зарядам неоткуда взяться. Ошибочность такого представления проще всего пояснить на примере соприкосновения двух растворов электролитов одинакового состава, отличающихся только тем, что поверхность раствора 1 чистая, а раствора 2 покрыта, например, пленкой пальмитиновой кислоты. Предположим, что соприкосновение растворов производится таким образом, чтобы поверхности обоих растворов лежали в одной плоскости, будучи, однако, разделенными непроницаемым для пальмитиновой кислоты барьером. Так как пальмитиновая кислота изменяет поверхностный потенциал воды на ~ 400 мв, то, несмотря на тождественность состава растворов, электрохимические потенциалы растворенных ионов до соприкосновения различны и при соприкосновении должны выравниваться, что может быть обеспечено лишь появлением между поверхностями обоих растворов Вольта-потенциала $\Delta_{S_1}^{S_2} \psi$, удовлетворяющего условию

$$\Delta_{S_1}^{S_2} \psi = \chi^{S_1} - \chi^{S_2}. \quad (7-8)$$

Возникновение равновесного Вольта-потенциала осуществляется благодаря переходу зарядов любой природы из поверхности раствора 1 на поверхность раствора 2. Количества последних из-за малой емкости конденсатора, обкладки которого образованы поверхностями растворов 1 и 2, ничтожно малы по сравнению с количествами, которыми обмениваются обе фазы при установлении равновесного Гальвани-потенциала (при ширине барьера 1 см — на 7—8 порядков меньше). В общем случае следует иметь в виду, что при установлении электрохимического равновесия между двумя соприкасающимися фазами обмен зарядами должен обеспечить установление не только равновесного Гальвани-потенциала, но и равновесного Вольта-потенциала.

Наконец, отметим, что величина $(\Delta_S^{Me} \psi)_{\epsilon=0}$ может быть измерена, и прямое измерение показывает ошибочность предположения о равенстве ее нулю. В [12] из измерений Вольта-потенциала, выполненных Кляйном и Ланге [34], было получено значение $(\Delta_{H_2O}^{Hg} \psi)_{\epsilon=0} = -0,33$ в. Более точные измерения Вольта-потенциала на границе ртуть/раствор электроли-

та, проведенные Рэндлсом [35], в сочетании с грэмовским значением для $\varphi_{\varepsilon=0}^{\text{Hg}} = -0,193 \text{ в}$ [36] привели к величине $(\Delta_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{Hg}} \psi)_{\varepsilon=0} = -0,26 \text{ в}$.

Если бы величина $(\Delta_{\text{S}}^{\text{Me}} \psi)_{\varepsilon=0}$ равнялась нулю, то и разность $(\Delta_{\text{S}_1}^{\text{Me}} \psi)_{\varepsilon=0} - (\Delta_{\text{S}_2}^{\text{Me}} \psi)_{\varepsilon=0}$ для двух различных растворителей также должна была бы равняться нулю. Эксперимент, однако, показывает, что это не так. В самом деле, определяя разности потенциалов $\Delta\varphi_{\text{I}}$ и $\Delta\varphi_{\text{II}}$ на концах цепей

$$\text{н. к. э.} \mid \text{водный раствор} \mid \text{Hg при } \varepsilon = 0 \mid \text{неводный раствор (S)} \mid \text{водный раствор} \mid \text{н. к. э.} \quad (\text{I})$$

$$\text{н. к. э.} \mid \text{водный раствор} \mid \text{Hg при } \varepsilon = 0 \mid \text{неводный раствор (S)} \mid \text{водный раствор} \mid \text{н. к. э.} \quad (\text{II})$$

получим, учитывая уравнение (7-3),

$$\Delta\varphi_{\text{I}} - \Delta\varphi_{\text{II}} = (\Delta_{\text{S}}^{\text{Hg}} \psi)_{\varepsilon=0} - (\Delta_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{Hg}} \psi)_{\varepsilon=0}. \quad (7-9)$$

Таблица 7-1 суммирует экспериментальные данные для ряда растворителей. В последнем столбце этой таблицы приведены величины $(\Delta_{\text{S}}^{\text{Hg}} \psi)_{\varepsilon=0}$, рассчитанные по (7-9) в предположении, что $(\Delta_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{Hg}} \psi)_{\varepsilon=0} = -0,26 \text{ в}$. Как видно из таблицы, Вольта-потенциалы $(\Delta_{\text{S}}^{\text{Hg}} \psi)_{\varepsilon=0}$ существенно зависят от природы растворителя, что еще раз показывает незаконность их приравнивания нулю.

Таблица 7-1
Вольта-потенциалы в системе ртуть—растворитель

Растворитель	$\Delta\varphi_{\text{I}}, \text{ в}$	$\Delta\varphi_{\text{II}}, \text{ в}$	$(\Delta_{\text{S}}^{\text{Hg}} \psi)_{\varepsilon=0}, \text{ в}$
Вода	0	0	-0,26
Метанол	-0,38 [37]	-0,13 [40, 41]	-0,51
Этанол	-0,37 [37, 38]	-0,20 [40]	-0,44
Диметилформамид	-0,65 [37, 39]	-0,24 [42]	-0,67
Диметилсульфоксид	-0,57 [38]	-0,15 [43]	-0,68
Ацетон	-0,57 [38]	-0,22 [44]	-0,61

Уравнение (7-4) применительно к воде можно переписать в виде

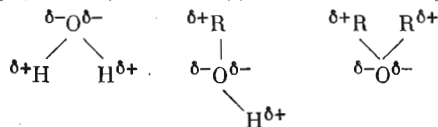
$$(\Delta_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{Me}} \psi)_{\varepsilon=0} = \delta\chi^{\text{Me}} - \delta\chi^{\text{H}_2\text{O}}, \quad (7-10)$$

где $\delta\chi^{\text{H}_2\text{O}}$ — изменение обусловленного ориентацией диполей поверхностного потенциала воды при соприкосновении с незаряженным металлом. Согласно уравнению (7-10) если бы поверхностные потенциалы металла и воды оставались неизменными при их соприкосновении или изменялись на одинаковую величину, $(\Delta_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{Me}} \psi)_{\varepsilon=0}$ равнялось бы нулю. Причину отклонения этой величины от нулевого значения следует поэтому искать в тех факторах, которые могут вызвать изменение χ^{Me} и $\chi^{\text{H}_2\text{O}}$ при соприкосновении раствора с металлом.

Поскольку наши сведения о величине χ^{Me} весьма ограничены, особенно в случае металлов, для которых можно определить пнз, внимание было сосредоточено на возможных изменениях $\chi^{\text{H}_2\text{O}}$ при соприкосновении с металлом и в первую очередь со ртутью. Трасатти [16] сделал попытку обосновать законность такого подхода, принимая, что величина $\delta\chi^{\text{Me}}$ хотя и не равна нулю, но не должна зависеть от природы металла. Одним из основных аргументов является предполагаемое количественное совпадение между ΔW_e и $\Delta\varphi_{e=0}$ при измерении величины $\Delta\varphi_{e=0}$ в расплавленных солях. Однако, как следует из данных Кузнецова, Укше и сотр. (см. гл. 8), указанное совпадение носит лишь приближенный характер, хотя отклонения между обоими рядами величин, быть может, и несколько меньше, чем в случае определения $\varphi_{e=0}$ в водных растворах³. Так как, по Трасатти, в расплавленных электролитах $\delta\chi^{\text{S}}$ равняется нулю, то из предполагаемого совпадения ΔW_e и $\Delta\varphi_{e=0}$ делается вывод о независимости $\delta\chi^{\text{Me}}$ от природы металла. Неясно, однако, почему $\delta\chi^{\text{S}}$ должно равняться нулю в случае расплавленных электролитов. Предположение о независимости $\delta\chi^{\text{Me}}$ от природы металла не подтверждается результатами измерения влияния адсорбции ксенона на работу выхода из различных металлов [47]. Хотя ориентационные эффекты в адсорбированном слое в этом случае отсутствуют, изменение работы выхода при адсорбции ксенона оказывается существенно зависящим от природы металла.

Оценка величины $\delta\chi^{\text{H}_2\text{O}}$ должна была бы исходить из величины $\chi^{\text{H}_2\text{O}}$, т. е. из значения отдельного скачка потенциала на границе между водой и газовой фазой. Последнее, как и всякое определение отдельного скачка потенциала, в конечном счете исходит из каких-то модельных представлений. Так как адсорбция неорганических кислот, например HClO_4 или HBr , приводит к сдвигу поверхностного потенциала раствора в положительную сторону, т. е. ионная пара H^+ , A^- или молекула HA ориентируются своим отрицательным (анионным) концом наружу, то казалось естественным предположить аналогичную ориентацию и для молекул воды и приписать $\chi^{\text{H}_2\text{O}}$ положительное значение [48].

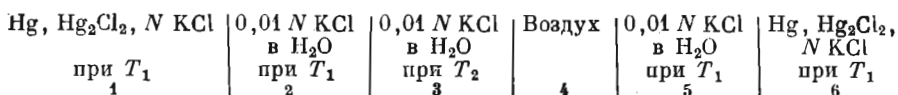
Некоторое представление об абсолютной величине $\chi^{\text{H}_2\text{O}}$ дает изменение $\chi^{\text{H}_2\text{O}}$ при адсорбции алифатических соединений [49]. При переходе от воды к растворам спиртов $\chi^{\text{H}_2\text{O}}$ -потенциал сдвигается в отрицательную сторону примерно на 0,3 в; переход от спиртов к простым эфирам приводит к дальнейшему сдвигу $\chi^{\text{H}_2\text{O}}$ в отрицательную сторону, доходящему в сумме до $-0,5 \div -0,6$ в. Можно себе представить следующее расположение молекул воды, спиртов и эфиров в поверхностном слое в соответствии с тем, что известно об ориентации молекул с полярной группой и углеводородной цепью из данных по поверхностному натяжению:



³ Следует также иметь в виду, что, помимо рассматриваемых здесь принципиальных причин расхождения между ΔW_e и $\Delta\varphi_{e=0}$, расхождение это может быть также обусловлено различной подготовкой поверхности металла при определении обеих величин. Это различие уменьшается, если электрохимические измерения проводятся при высокой температуре, особенно в том случае, когда, как это имело место в [45, 46], обе серии измерений проводятся с расплавленными металлами.

Таким образом, замена связи О—Н, ориентированной отрицательным концом в сторону газовой фазы, на связь О—R, ориентированную в ту же сторону положительным концом, приводит к изменению $\chi^{\text{H}_2\text{O}}$ -потенциала на величину порядка 0,3 в. Так как степень ориентации во втором случае, вероятно, больше, чем в первом, то вклад в $\chi^{\text{H}_2\text{O}}$ -потенциал каждой О—Н-связи воды вряд ли превышает 0,1 в. Отсюда был сделан вывод, что $\chi^{\text{H}_2\text{O}}$ должно иметь небольшое положительное значение порядка 0,1—0,2 в. С выводом о небольшом положительном значении $\chi^{\text{H}_2\text{O}}$ согласуется определение $\chi^{\text{CH}_3\text{CN}}$ Парсоном и сотр. [50].

Другой способ оценки величины $\chi^{\text{H}_2\text{O}}$ основан на предположении, согласно которому повышение температуры, уменьшая степень ориентации молекул в поверхностном слое, должно приводить к уменьшению абсолютного значения $\chi^{\text{H}_2\text{O}}$. Измерение величины $\partial\chi^{\text{H}_2\text{O}}/\partial T$ должно было бы приводить к определенным выводам о знаке $\chi^{\text{H}_2\text{O}}$. К сожалению, величина $\partial\chi^{\text{H}_2\text{O}}/\partial T$, как и всякий температурный скачок отдельного скачка потенциала, недоступна прямому измерению. Можно измерить, например э.д.с. такой цепи:



Однако, чтобы из полученного значения э.д.с. найти $\partial\chi^{\text{H}_2\text{O}}/\partial T$, нужно пренебречь разностью потенциалов на границе 2/3 между двумя растворами различной температуры. Последняя величина не может быть найдена независимым путем, что значительно снижает надежность полученного значения $\partial\chi^{\text{H}_2\text{O}}/\partial T$ и вычисленного из него значения $\chi^{\text{H}_2\text{O}}$. Такой метод был применен к растворам KCl в воде и NH_4NO_3 в этиловом спирте и привел к значениям $\chi^{\text{H}_2\text{O}}$ и $\chi^{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$ при 18° С соответственно 0,082 и —0,306 в [49] в предположении, что χ^s обращается в нуль при критической температуре. Разница между ними 0,388 в хорошо сходится с непосредственно измеренным Вольта-потенциалом между растворами в воде и этиловом спирте, если пренебречь при этом сопоставлении Гальвани-потенциалом на границе между водной и спиртовой фазами. Однако сопоставление этим методом $\partial\chi^s/\partial T$ для воды и ацетона приводит к совершенно непригодным результатам. Несколько видоизмененный метод определения $\chi^{\text{H}_2\text{O}}$ по температурному коэффициенту был использован в [51] и привел к значениям $\chi^{\text{H}_2\text{O}} = 0,07 \div 0,13$ в. Этот результат сами авторы считают лишь полуколичественным, полагая все же весьма вероятным, что $\chi^{\text{H}_2\text{O}}$ — небольшая положительная величина (см. также [52]).

Величина $\chi^{\text{H}_2\text{O}}$ может быть, наконец, оценена из сравнения найденных на опыте реальных энергий гидратации ионов $\Delta G_{\text{гидр}}^{(\text{реал})}$ и вычисленных химических $\Delta G_{\text{гидр}}^{(\text{хим})}$. Под реальными (свободными и или полными) энергиями мы подразумеваем изменение энергии при прохождении ионов через фазовую границу из газа в раствор. Эту величину можно разложить на два слагаемых, а именно на химическую энергию гидратации, происходящую вследствие взаимодействия иона с окружающими его молекулами воды, и на изменение электрической энергии, равное $z_i F \chi^{\text{H}_2\text{O}}$, где z_i — заряд иона с учетом знака. Таким образом,

$$\Delta G_{\text{гидр}}^{(\text{реал})} = \Delta G_{\text{гидр}}^{(\text{хим})} + z_i F \chi^{\text{H}_2\text{O}}. \quad (7-11)$$

Величины реальных энергий гидратации могут быть выражены через доступные измерению энергетические данные и Вольта-потенциалы металл/раствор (в первых посвященных этому вопросу работах не делалось строгого разграничения между полными и свободными энергиями). Выражение для реальной свободной энергии гидратации катиона может быть представлено в следующем виде:

$$\Delta G_{\text{гидр}}^{(\text{реал})} = -\Delta G_{\text{субл}} - \Delta G_{\text{ион}} + z_i F \Delta_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{Me}} \psi + z_i F W_e, \quad (7-12)$$

где $\Delta G_{\text{субл}}$ — свободная энергия сублимации металла (перехода в атомы); $\Delta G_{\text{ион}}$ — свободная энергия ионизации атома металла; $\Delta_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{Me}} \psi$ — Вольта-потенциал металл/раствор при равновесном потенциале металла, соответствующем активности ионов в растворе, равной единице. При помощи такого рода соотношений Кляйн и Ланге [34] (см. также [53, 54]) впервые определили значения реальных энергий сольватации. Наиболее надежные значения для воды получены Рэндлсом [35].

Величина $\Delta G_{\text{гидр}}^{(\text{хим})}$ не может быть непосредственно измерена. Однако значительное число авторов делали попытки вычислить ее, исходя из тех или других представлений о структуре воды и строении ее молекулы. Сумма величин $\Delta G_{\text{гидр}}^{(\text{хим})}$ для катионов и анионов, взятых в таких соотношениях, чтобы соблюдалось условие электронейтральности (иначе говоря, химическая свободная энергия гидратации соли, равная ее реальной свободной энергии гидратации), может быть найдена из опыта. Поэтому значения $\Delta G_{\text{гидр}}^{(\text{хим})}$ для отдельных ионов можно также получить, вводя некоторое предположение о соотношении энергий для каких-нибудь катиона и аниона. Так, например, Мищенко [55, 56] предполагает, что энергии гидратации катиона цезия и аниона иода равны. Однако поскольку сравнение энергий гидратации для катиона и аниона невозможно без каких-либо модельных представлений о строении и расположении гидратирующих молекул воды, то второй путь принципиально не отличается от первого. Зная величины $\Delta G_{\text{гидр}}^{(\text{реал})}$ и $\Delta G_{\text{гидр}}^{(\text{хим})}$, можно по уравнению (7-11) найти величину $\chi_{\text{H}_2\text{O}}$. Такого рода расчеты были впервые выполнены Фервеем [57], а затем рядом авторов, использовавших различные способы вычисления химических энергий гидратации. Полученные значения сопоставлены в табл. 7-2. Как видно из таблицы, расхождения между вычисленными различными авторами по уравнениям (7-11) и (7-12) величинами $\chi_{\text{H}_2\text{O}}$ велики, что связано с ненадежностью вычисленных значений $\Delta G_{\text{гидр}}^{(\text{хим})}$.

Таблица 7-2
Поверхностный потенциал воды

$\chi_{\text{H}_2\text{O}}, e$	Литература	$\chi_{\text{H}_2\text{O}}, e$	Литература
—0,48	[57]	0,29	[60]
—0,36	[58]	—0,11 ÷ —0,17	[61, 62]
—0,30	[59]	—0,3 ± 0,1	[63]
—0,3 ± 0,1	[53]		

Хотя эти расчеты в большинстве случаев приводят к отрицательным значениям $\chi^{\text{H}_2\text{O}}$ (см. ⁴), вывод о небольшом положительном $\chi^{\text{H}_2\text{O}}$, основанный на сопоставлении опытных значений изменения $\chi^{\text{H}_2\text{O}}$ в присутствии адсорбирующихся веществ, нам кажется более правильным (см. также [66]).

Возникает вопрос, как объяснить экспериментальную величину $(\Delta_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{Hg}}\phi)_{\varepsilon=0} = -0,26 \text{ в}$? Как следует из уравнения (7-10), такое значение может быть обусловлено как положительной величиной $\delta\chi^{\text{H}_2\text{O}}$, так и отрицательной величиной $\delta\chi^{\text{Hg}}$. В [12] было высказано предположение, что отрицательная величина $(\Delta_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{Hg}}\phi)_{\varepsilon=0}$ определяется положительным значением $\delta\chi^{\text{H}_2\text{O}}$. Иначе говоря, предполагалось, что существующая на свободной поверхности воды ориентация молекул воды, при которой отрицательные концы диполей направлены в сторону газовой фазы, усиливается при соприкосновении со ртутью. Однако сопоставление изменений $\chi^{\text{H}_2\text{O}}$ и $\phi_{\varepsilon=0}$ при адсорбции алифатических соединений с одной полярной группой из их водных растворов заставляет усомниться в правильности этого вывода. В качестве примера рассмотрим хорошо изученный случай алифатических спиртов. Сходство их адсорбционного поведения на границе раздела вода/воздух и вода/ртуть [67] заставляет предположить одинаковую ориентацию молекул на обеих границах раздела. Сопоставление предельного сдвига $\chi^{\text{H}_2\text{O}}$ при переходе от поверхностного слоя чистой воды к слою, заполненному ориентированными молекулами алифатического спирта, с аналогичным сдвигом $\phi_{\varepsilon=0}$ (т. е. с величиной ϕ_N) показало, что сдвиги $\phi_{\varepsilon=0}$, начиная от этанола и до гексанола, примерно на 0,06 в меньше сдвигов величины $\chi^{\text{H}_2\text{O}}$ [68]. Это заставляет думать, что $\chi^{\text{H}_2\text{O}}(\text{Hg})$ не больше, а скорее несколько меньше, чем $\chi^{\text{H}_2\text{O}}$. С таким выводом согласуется и сопоставление сдвигов скачка потенциала при адсорбции органических веществ, ориентирующихся отрицательно заряженным атомом во вне по отношению к водной фазе (иодалкилы) [49]. Отсюда вытекает, что величина $\chi^{\text{H}_2\text{O}}(\text{Hg})$, вероятно, составляет несколько сотых вольта и во всяком случае существенно не превышает 0,1 в. Имеющиеся в литературе оценки $\chi^{\text{H}_2\text{O}}(\text{Hg})$, основанные на тех или других модельных представлениях, согласуются с этим выводом [69—75]. Отсюда же следует, что величина $\delta\chi^{\text{Me}}$ в уравнении (7-10) в случае ртути имеет отрицательное значение.

Внимание к вопросу о зависимости величины $\chi^{\text{H}_2\text{O}}(\text{Me})$ от природы металла было привлечено исследованием электрокапиллярных свойств галлия [76—79]. Пнз чистого галлия ($-0,69 \text{ в}$) определен тремя независимыми методами (по максимуму электрокапиллярной кривой, по минимуму на C , ϕ -зависимости в разбавленных растворах и из сочетания измерений емкости и прямых определений заряда), так что это значение можно считать весьма надежным. Отсюда следует $\phi_{\varepsilon=0}^{\text{Hg}} - \phi_{\varepsilon=0}^{\text{Ga}} = 0,50 \text{ в}$. При достаточно отрицательных зарядах ε , ϕ -зависимости для Hg и Ga делаются параллельными, однако расстояние между этими параллельными ветвями составляет всего 0,17 в (рис. 7-2). При уменьшении отрицательного заряда в случае галлия наблюдается быстрый рост емкости (см. рис. 6-7), который был объяснен перестройкой двойного электрического слоя, вызванной поворотом

⁴ Расчеты $\Delta G_{\text{гидр}}^{(\text{хим})}$, проведенные в последнее время Догонадзе и Корнышевым [64] на основе модели полярной жидкости с использованием значений ионных радиусов Гуарри и Эдриана [65], приводят к значению $\chi^{\text{H}_2\text{O}} \approx 0$.

адсорбированных диполей воды отрицательно заряженным концом к поверхности галлия. Возможность такого поворота предполагалась и в случае ртути [69—75, 80], однако соответствующий выигрыш энергии адсорбции воды значительно больше в случае галлия. В связи с этим находятся также и больший выигрыш энергии при смачивании галлия водой по сравнению со ртутью и меньшая адсорбируемость анионов и алифатических соединений на галлии, т. е. признаки большей «гидрофильности» галлия. Полученные результаты привели к выводу, что с величиной $W_e^{\text{Hg}} - W_e^{\text{Ga}}$

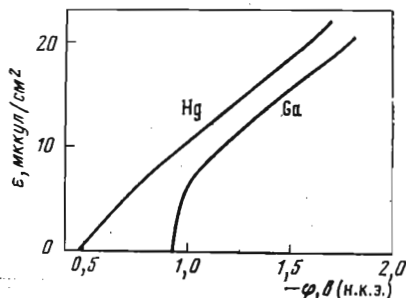


Рис. 7-2. Зависимости заряда поверхности ртутного и галлиевых электродов от потенциала в 1 N водном растворе Na_2SO_4 . По данным [77]

следовало бы сравнивать не сдвиг пнз при переходе от Hg к Ga, равный 0,50 в, а расстояние между отрицательными ветвями ϵ , ϕ -кривых⁵, составляющее 0,17 в. Для проверки этого вывода был проведен ряд измерений, результаты которых представлены ниже (q обозначает достаточно большое отрицательное значение ϵ , например -15 или -18 мккул/см²):

$W_e^{\text{Hg}} - W_e^{\text{Ga}}$ (вакуум)	0,30; 0,15	[81]; [82]
$W_e^{\text{Hg}} - W_e^{\text{Ga}}$ (диэлектрик)	$0,16 \pm 0,06$	[83] *
$\phi_{\epsilon=0}^{\text{Hg}} - \phi_{\epsilon=0}^{\text{Ga}}$ (вода)	0,50	[76—79]
$\phi_{\epsilon=q}^{\text{Hg}} - \phi_{\epsilon=q}^{\text{Ga}}$ (вода)	0,17	[76—79]
$\phi_{\epsilon=0}^{\text{Hg}} - \phi_{\epsilon=0}^{\text{Ga}}$ (KCl + NaCl, 400°)	0,35	[45, 46, 84, 85]

* Данные получены на основе токов, ограниченных объемным зарядом. Диэлектрик — фталацианин меди.

Как видно из приведенных данных, измеренные значения ΔW_e и величина $\Delta \phi_{\epsilon=0}$ в расплавленных солях меньше сдвига пнз в воде, однако, кроме значения, полученного в [82], больше величины сдвига отрицательной ветви электрокапиллярной кривой. Это не позволяет сделать окончательный количественный вывод об изменении величины $\chi_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{(Me)}}$ при переходе от ртути к галлию, хотя качественный вывод о преимущественной по сравнению со ртутью ориентации диполей воды своим отрицательным концом к поверхности галлия подтверждается. Этот же вывод, как было показано в предыдущей главе, подтверждается сопоставлением потенциалов

⁵ Сопоставление величины разности работ выхода и разности потенциалов одинаковых отрицательных зарядов для пары Hg—Ga оправдано, так как дифференциальные емкости этих двух металлов при достаточно отрицательных ϵ практически одинаковы.

катодных пиков адсорбции-десорбции алифатических спиртов, отнесенных к пнз.

Исторически рассмотрение соотношения между величинами $\Delta\varphi_{\varepsilon=0}$ и ΔW_e основывалось в первую очередь на сопоставлении опытного материала по обеим группам величин. Новаковский, Укше и Левин [86] нашли, что имевшиеся в их распоряжении данные лучше всего укладываются в соотношение

$$\varphi_{\varepsilon=0} = 1,02W_e - 4,88, \quad (7-13)$$

весьма близкое к соотношению

$$\varphi_{\varepsilon=0} = W_e - 4,78, \quad (7-14)$$

которое они вывели, предполагая постоянство $(\Delta_e^{\text{Me}}\varphi)_{\varepsilon=0}$. Аналогичное уравнение с несколько видоизмененной величиной постоянной в правой части впоследствии неоднократно сопоставлялось с опытными данными, как, например, в [87], где, однако, указывалось на его лишь полуколичественный характер:

$$\varphi_{\varepsilon=0} = W_e - 4,72. \quad (7-15)$$

Значение постоянной 4,72 было выбрано в соответствии с данными, полученными для ртути.

Согласно Аргате и Гилеади [88], выполняется уравнение (7-15). Несколько иное соотношение между $\varphi_{\varepsilon=0}$ и W_e было выведено ранее из опытных данных Васениным [89]. Согласно Васенину,

$$\varphi_{\varepsilon=0} = 0,86W_e - 4,25. \quad (7-16)$$

Отличие коэффициента при W_e от единицы Васенин объясняет зависимостью ориентации адсорбированных молекул воды от природы металла.

Далеко идущая попытка уточнить соотношение между $\varphi_{\varepsilon=0}$ и W_e была сделана Трасатти [16]. Проведя предварительно отбор наиболее надежных, по его мнению, значений W_e [90], Трасатти приходит к выводу, что W_e , $\varphi_{\varepsilon=0}$ -зависимость не может быть выражена линейным соотношением, которое охватывало бы все металлы [16, 91]. Согласно Трасатти, для *sp*-металлов (Sb, Hg, Sn, Bi, In, Pb, Cd, Tl), за исключением Ga и Zn, в первом приближении

$$\varphi_{\varepsilon=0} = W_e - 4,69, \quad (7-17)$$

что почти не отличается от уравнения (7-15), в то время как для переходных металлов (Ti, Ta, Nb, Co, Ni, Fe, Pd) в том же приближении

$$\varphi_{\varepsilon=0} = W_e - 5,01. \quad (7-18)$$

При выборе значений $\varphi_{\varepsilon=0}$ в случае металлов, не адсорбирующих водород, Трасатти отдает предпочтение величинам, полученным из положения минимума на кривой дифференциальной емкости, не всегда считаясь, однако, с тем, выполнены ли условия, обеспечивающие достоверность этих данных (см. гл. 5). В случае металлов группы платины Трасатти пользуется значениями пнз, полученными по методу Эйринга и сотр. [92] в нейтральных растворах, полагая, что в отличие от значений пнз, полученных из адсорбционных измерений, эти величины относятся к поверхности металлов, свободных от адсорбированных газов. Однако обновление по-

верхности без подвода электричества извне в присутствии растворителя — воды может в лучшем случае (т. е. при устранении всех источников ошибок, указанных авторами этого метода) обеспечить обращение в нуль полного, но не свободного заряда⁶, а в нейтральных, как и в щелочных растворах, вряд ли существует интервал потенциалов, в котором эти две величины совпадали бы. Указанные обстоятельства, по нашему мнению, приводят к ненадежности значений пнз, которыми Трасатти пользуется в случае переходных металлов.

Трасатти предполагает, что можно вывести соотношение между $\Phi_{e=0}$ и W_e , охватывающее все металлы, если учесть зависимость $\chi^{H_2O (Me)}$ от природы металла и считать, как уже было указано выше, величину $\delta\chi^{Me}$ постоянной. Соотношение это имеет вид

$$\Phi_{e=0} = W_e - 4,61 - 0,40\alpha, \quad (7-19)$$

где α — степень ориентации молекул воды, которая, по Трасатти, растет в последовательности $Au, Cu < Hg, Ag, Sb, Bi < Pb < Cd < Ga$. В этом же ряду обнаруживается увеличение энтальпии реакции $Me + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow MeO$, что позволяет связать степень ориентации адсорбированных молекул воды и, следовательно, величину $\chi^{H_2O (Me)}$ с взаимодействием между атомами кислорода и поверхностью металла [72].

Судя по данным, относящимся к адсорбции органических соединений, рассмотренным в гл. 6, выигрыш энергии при смачивании незаряженной поверхности водой также возрастает в последовательности $Hg < Bi < Sb < Pb < Cd < Ga$; однако выбор места в этом ряду для Cu и Ag нам кажется пока еще недостаточно обоснованным. Как уже было указано в гл. 6, Трасатти связывает величину α с электроотрицательностью по Полингу χ_{Me} [см. уравнение (6-7)]. Из уравнений (6-7) и (7-19) следует

$$\Phi_{e=0} = W_e - 6,01 + \frac{2}{3}\chi_{Me}. \quad (7-20)$$

Из уравнения (7-20) на основании эмпирического соотношения (6-8) между χ_{Me} и W_e для *sp*-металлов, кроме Ga, Zn и Al , получаем

$$\Phi_{e=0} = 1,33W_e - 6,20. \quad (7-21)$$

Как и у Васенина [89], отклонение наклона $\Phi_{e=0}$, W_e -зависимости от единицы связано с учетом изменения ориентации воды при изменении природы металла, но этому эффекту приписывается обратный знак. При нулевой ориентации воды (Cu, Au) согласно (7-19)

$$\Phi_{e=0} = W_e - 4,61, \quad (7-22)$$

а при максимальной (Al , переходные металлы, приближенно Ga) —

$$\Phi_{e=0} = W_e - 5,01. \quad (7-23)$$

Окончательные результаты обработки опытного материала у Трасатти даны на рис. 7-3. Прямые, соответствующие уравнениям (7-22) и (7-23),

⁶ Выбор значений, полученных в нейтральных незабуференных растворах, кроме того, неудачен, так как возможно изменение рН раствора при непрерывном обновлении поверхности, применявшемся в этих работах. Значения потенциалов нулевого заряда, приведенные в [92, 93] для платиновых металлов в кислых и щелочных растворах, хорошо согласуются с результатами наших измерений потенциалов нулевого полного заряда (см. гл. 4).

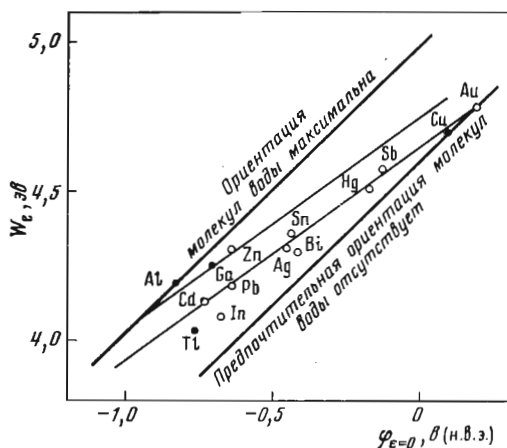


Рис. 7-3. Соотношение между потенциалами нулевого заряда и работами выхода для Tl и Cu, а также Pb и Cd взяты «электрохимические» величины W_e . По Трасатти [16]

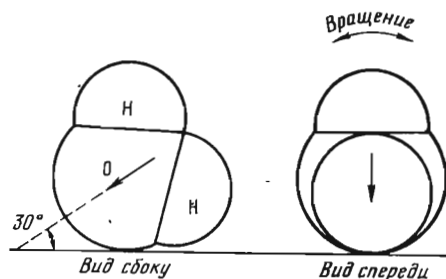


Рис. 7-4. Изображение молекулы воды в максимально ориентированном состоянии на плоской поверхности. По Трасатти [16]

ограничивают область возможных значений W_e в функции от $\varphi_{\varepsilon=0}$. Прямые, расположенные в пределах этой области, передают W_e , $\varphi_{\varepsilon=0}$ -зависимости для определенных групп металлов, объединенных уже не по принципу постоянства величины α . Следует, однако, иметь в виду, что значения W_e , использованные при построении этого графика, в ряде случаев (Cu, Tl, а также Cd, Pb, что не оговорено в статье) являются «электрохимическими» (по терминологии Трасатти) значениями. Иначе говоря, они не выражают результат прямых измерений W_e в вакууме, а подверглись исправлению с целью приведения к лучшему соответствию с электрохимическим поведением данного металла. Кроме того, использованное значение $\varphi_{\varepsilon=0}$ для Ag противоречит результатам наиболее надежных измерений емкости в разбавленных растворах (см. гл. 5), а значение $\varphi_{\varepsilon=0}$ для Al, заимствованное из работ Якушевского и Козловского (см. гл. 3), относится к поверхности, которая, несомненно, не была освобождена от окисной пленки.

Согласно уравнению (7-19) максимальное значение $\chi^{\text{H}_2\text{O}}(\text{Me})$ на границе металл/вода при пнз составляет 0,40 в. По Трасатти, это значение соответствует ориентации воды, изображенной на рис. 7-4. Однако переход от воды к спиртам при такой ориентации в противоречии с опытом не должен был бы сказаться на пнз.

Таким образом, результаты количественных расчетов Трасатти вызывают ряд возражений. Работа его тем не менее заслуживает внимания как попытка систематического учета влияния величины $\delta\chi^{\text{H}_2\text{O}}$ на W_e , $\varphi_{\varepsilon=0}$ -зависимость. Правильно также утверждение Трасатти, согласно которому в настоящее время для многих металлов значения $\varphi_{\varepsilon=0}$ являются гораздо более надежными, чем значения W_e .

В [94] была сделана попытка распространить на все металлы, для которых имеются надежные значения пнз и определены ε , φ -зависимости,

прием, примененный ранее к ртути и галлию. Иначе говоря, вместо того чтобы при переходе от ртути к данному металлу сопоставлять величины ΔW_e с $\Delta \varphi_{e=0}$, они были сопоставлены с $\Delta \varphi_{e=q}$, где q имеет возможно большое отрицательное значение. При этом предполагалось, что при таком достаточно отрицательном заряде поверхности молекулы воды ориентируются сходным образом и величины $\chi_{e=q}^{H_2O(Me)}$ и $\delta \chi^{Me}$ можно считать не зависящими от природы металла.

Такое сопоставление, однако, возможно лишь в том случае, если емкости плотного слоя у сравниваемых металлов одинаковы, ибо в противном случае одинаковым зарядам не будут соответствовать одинаковые падения потенциала в плотном слое. Как видно из рис. 6-7, при $\epsilon = -18$ мккул/см² это условие практически выполняется для всей рассматриваемой группы металлов, за исключением In. Как следует из данных, полученных в [95, 96], для жидкого сплава In + Ga оно выполняется, если сопоставлять ϵ , φ -кривые Hg и In + Ga, измеренные не в воде, а в ацетонитриле, что и было использовано для определения величины $\Delta \varphi_{e=q} = \varphi_{e=q}^{Hg} - \varphi_{e=q}^{In+Ga}$ в этом случае.

Величину $\Delta \varphi_{e=q}$ для In + Ga можно получить еще одним методом, а именно, учитывая повышенную емкость In + Ga, снижением экспериментального значения емкости на 10%. После такого исправления ϵ , φ -кривой сплава In + Ga она делается параллельной ϵ , φ -кривой ртути при достаточно отрицательных потенциалах и расстояние между ϵ , φ -кривой ртути и исправленной ϵ , φ -кривой сплава In + Ga оказывается в пределах ошибок опыта таким же, как и определенное из опытов в ацетонитриле (0,35 и 0,34 в соответственно) [95, 96]. Учитывая сходство поверхностных свойств In и In + Ga [97] и отсутствие опытных данных для In в CH₃CN, исправленная таким же способом (т. е. снижением величин ϵ на 10%) ϵ , φ -кривая In была использована для определения величины $\Delta \varphi_{e=q}$ при переходе от In к Hg. В табл. 7-3 сопоставлены величины $\Delta \varphi_{e=0}$, $\Delta \varphi_{e=q}$ (при $q = -18$ мккул/см²) и ΔW_e для ряда металлов. Как видно из таблицы, раз-

Таблица 7-3

Сравнение работ выхода и потенциалов при постоянном заряде поверхности

Металл	$\varphi_{e=0}^{Hg} - \varphi_{e=0}^{Me}, \epsilon$	$\varphi_{e=-18}^{Hg} - \varphi_{e=-18}^{Me}, \epsilon$	$w_e^{Hg} - w_e^{Me}, эв$
Sb	-0,04	—	-0,06
Bi	0,20	0,17	0,21
Sn	0,19	0,10	0,15
Ga	0,50	0,17—0,18	0,20
In	0,46	0,34 (испр.)	0,42
In + Ga	0,43 (CH ₃ CN)	{ 0,33—0,34 (H ₂ O, испр.) 0,34—0,35 (CH ₃ CN)	—
Ga + Tl	0,51	0,40	—
Tl	0,52	—	0,48
Pb	0,37	0,36	0,32
Cd	0,56	0,35	0,38

личия между величинами в первом и втором столбцах особенно велики в случае кадмия и галлия. На рис. 7-5, построенном по данным табл. 7-3, приведены зависимости ΔW_e соответственно от $\Delta\varphi_{\varepsilon=0}$ и $\Delta\varphi_{\varepsilon=q}$. Чтобы избежать субъективного подхода к отбору значений ΔW_e , величины W_e были взяты из одной сводки, а именно из 1-й сводки в [16], в которой собраны опытные данные, представленные автору этой работы наиболее надежными и не подвергавшиеся им исправлениям. Исключение сделано лишь для Ga, а именно для $W_e^{\text{Hg}} - W_e^{\text{Ga}}$ принято значение 0,2, среднее из трех последних работ [81—83], тогда как согласно [16] эта величина равна 0,25. Как видно из рис. 7-5, опытные значения ΔW_e несколько лучше ложатся на прямую с наклоном в 45° , если на оси абсцисс откладывать величины $\Delta\varphi_{\varepsilon=q}$ вместо $\Delta\varphi_{\varepsilon=0}$, что подтверждает предположение о необходимости учета величины $\chi^{\text{H}_2\text{O}}(\text{Me})$ при рассмотрении соотношений между пнз и W_e . Надежность сравнения лимитируется недостаточной точностью определения работ выхода.

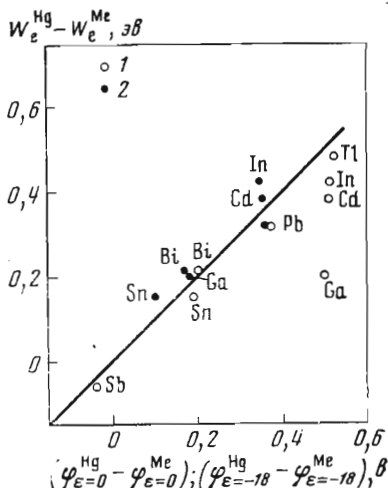


Рис. 7-5. Соотношение между $W_e^{\text{Hg}} - W_e^{\text{Me}}$ и $\varphi_{\varepsilon=0} - \varphi_{\varepsilon=0}$ (1) и между $W_e^{\text{Hg}} - W_e^{\text{Me}}$ и $\varphi_{\varepsilon=-18} - \varphi_{\varepsilon=-18}$ (2)

Необходимо, однако, подчеркнуть, что следует все же соблюдать некоторую осторожность при использовании значений $\Delta\varphi_{\varepsilon=q}$, так как электрическое поле двойного слоя, возникающее при больших отрицательных значениях ε и предположительно обеспечивающее не зависящую от природы металла ориентацию молекул воды, может вызвать и другие изменения в строении границы раздела. Примером такого эффекта являются разбавленные амальгамы таллия. Как это было показано уже в [2], электрическое поле двойного слоя при достаточно отрицательных зарядах поверхности подавляет адсорбцию таллия на границе амальгама/раствор, в результате чего, например, при концентрации таллия в амальгаме, равной 1%, $\Delta\varphi_{\varepsilon=q} \approx 0,003$ в, тогда как величина $\Delta\varphi_{\varepsilon=0}$ составляет 0,19 в [2,98]. Для амальгамы с содержанием таллия 10,3 ат. % $\Delta\varphi_{\varepsilon=q} = 0,06$ в, в то время как $\Delta\varphi_{\varepsilon=0} = 0,32$ в [2]. Последняя величина согласуется со значением $W_e^{\text{Hg}} - W_e^{\text{Me}} = 0,38$ эВ для 12%-ной амальгамы Tl [99]. Отмеченные расхождения вызваны большим различием между значениями пнз ртути, с одной стороны, и таллия — с другой, что приводит к резкой зависимости адсорбции таллия на границе амальгама/раствор от потенциала.

Таким образом, для металлических фаз переменного состава предложенный здесь способ элиминирования влияния члена $\chi^{\text{H}_2\text{O}}(\text{Me})$ в общем случае неприменим. Это ограничение, однако, не относится к сплавам галлия с индием и таллием, поскольку из-за близости значений пнз Ga, In и Tl (см. табл. 5-2) содержание адсорбирующегося металла в поверхностном слое должно мало зависеть от потенциала. Может ли электрическое поле двойного слоя влиять на распределение электронной плотности в поверхностном слое, т. е. на величину χ^{Me} в случае индивидуального ме-

талла, в настоящее время неизвестно. В принципе возможность такого эффекта нельзя исключить. Предпосылкой дальнейшего продвижения в этом вопросе является повышение точности определения работ выхода.

Как следует из изложенного в настоящей главе, а также в гл. 6, зависимость ориентации диполей воды от потенциала электрода имеет заметное влияние на соотношение между пнз и другими доступными измерению и характеризующими поведение различных металлов величинами, как-то: работа выхода электрона и потенциал пика десорбции. Влияние это определяется ролью ориентации воды в строении плотной части двойного слоя. Поэтому в заключение настоящей главы целесообразно несколько подробнее остановиться на количественной трактовке последнего вопроса.

К настоящему времени в литературе было описано два существенно различных подхода к интерпретации адсорбционного поведения диполей растворителя (воды) на поверхности электрода. В первом из них рассматривались два адсорбционных состояния молекул воды, которые отличались прежде всего ориентацией диполей. Что же касается специфического взаимодействия молекул воды с поверхностью электрода, то в этой модели оно отражалось лишь на величине заряда (или потенциала), при котором количество диполей воды, ориентированных в одну сторону, равно количеству диполей с противоположной ориентацией. Такая модель появилась впервые в связи с интерпретацией горба на кривых дифференциальной емкости [80, 100, 101]. В дальнейшем различным аспектам такой модели были посвящены работы Бокриса, Деванатхана и Мюллера [69], Дамаскина [70, 102], Левина, Белла и Смита [103]. Вторая модель — модель хемосорбированных диполей воды с их постоянной ориентацией (отрицательным концом к поверхности) — возникла при рассмотрении ряда отличных от ртути свойств галлиевого электрода [76, 77]. Некоторые теоретические аспекты этой модели были развиты в [104, 105]. В дальнейшем представление о хемосорбированных диполях воды было использовано Трасатти [16, 72].

Очевидно, что при сопоставлении адсорбционных свойств различных электродов необходимо учитывать как хемосорбцию диполей воды, так и возможность реориентации части диполей при изменении заряда электрода. Рассмотрим наиболее простой феноменологический подход к описанию адсорбционного поведения молекул воды с учетом обоих этих факторов [71].

При отсутствии специфической адсорбции ионов скачок потенциала в плотной части двойного электрического слоя можно записать в виде

$$\Delta\varphi = \Delta\psi + \Delta\chi. \quad (7-24)$$

Здесь

$$\Delta\psi = \frac{4\pi d}{D_1} \varepsilon = \frac{\varepsilon}{K_0}, \quad (7-25)$$

т. е. скачок потенциала, обусловленный зарядом электрода (D_1 — диэлектрическая постоянная в плотном слое; d — его толщина и K_0 — интегральная емкость, равная $D_1/4\pi d$). Величина $\Delta\chi$ представляет собой скачок потенциала, связанный с ориентацией адсорбированных диполей воды (при $\varepsilon = 0$ $\Delta\chi = -\chi_{\text{H}_2\text{O}(\text{Me})}$).

Можно предположить, что

$$\Delta\chi = \Delta\chi_1 + \Delta\chi_2, \quad (7-26)$$

где скачок потенциала $\Delta\chi_1$ связан со свободно ориентирующимися по полю диполями воды, а $\Delta\chi_2$ — с хемосорбированными диполями воды. Как вытекает из работы [102], вместо того чтобы учитывать попарное электростатическое взаимодействие отдельных диполей воды, как это делалось в [69], можно, и, по-видимому, более правильно ⁷, полагать, что находящиеся на поверхности электрода нехемосорбированные диполи воды ассоциированы в небольшие группы, которые уже слабо взаимодействуют друг с другом. Вывод об ассоциации адсорбированных на ртути молекул воды непосредственно вытекает из формы адсорбционной изотермы ряда органических веществ, как это было показано в работах [106, 107]. Если дополнительно предположить, что взаимодействие этих ассоциатов диполей воды с поверхностью электрода чисто электростатическое, то для величины $\Delta\chi_1$ на основе теории Бокриса, Деванатхана и Мюллера [69] получается выражение ⁸

$$\Delta\chi_1 = -\frac{4\pi\mu_1 N_1}{D_1} \operatorname{th} \left(\frac{4\pi\mu_1}{D_1 kT} \varepsilon \right) = -\frac{\gamma_1}{K_1} \operatorname{th} \left(\frac{\varepsilon}{\gamma_1} \right). \quad (7-27)$$

Здесь μ_1 — нормальная к поверхности составляющая эффективного дипольного момента для ассоциата молекул воды; N_1 — общее количество таких ассоциатов на единице поверхности; k — константа Больцмана; T — абсолютная температура; $\gamma_1 = D_1 kT / 4\pi\mu_1$ (имеет размерность заряда единицы поверхности) и $K_1 = D_1^2 kT / 16\pi^2 \mu_1^2 N_1$ (имеет размерность емкости единицы поверхности).

С другой стороны, в первом приближении для величины $\Delta\chi_2$ можно записать выражение

$$\Delta\chi_2 = -bN_2 = -bN_2^0 \exp(\varepsilon/\gamma_2), \quad (7-28)$$

в котором предполагается, что $\Delta\chi_2$ пропорционально количеству хемосорбированных на единице поверхности диполей воды — N_2 , а энергия адсорбции этих диполей линейно зависит от заряда электрода ε (по аналогии с трактовкой специфической адсорбции диполей тиомочевины); N_2^0 — значение N_2 при $\varepsilon = 0$; γ_2 — параметр, характеризующий зависимость энергии адсорбции от заряда и b — константа пропорциональности, равная $4\pi\mu_2/D_1$. Чем больше величина γ_2 , которая обратно пропорциональна эффективному дипольному моменту хемосорбированных диполей воды μ_2 ($\gamma_2 = D_1 kT / 4\pi\mu_2$), тем медленнее нарастает энергия адсорбции с ростом положительного значения ε . Уравнение (7-28) удобно переписать в виде

$$\Delta\chi_2 = -\frac{\gamma_2}{K_2} \exp \left(\frac{\varepsilon}{\gamma_2} \right), \quad (7-29)$$

где параметр K_2 , имеющий размерность емкости, равен $\gamma_2/bN_2^0 = D_1^2 kT / 16\pi^2 \mu_2^2 N_2^0$. Поскольку величина N_2^0 экспоненциально возрастает с увели-

⁷ Это связано с тем, что взаимодействие между находящимися на поверхности электрода молекулами воды нельзя свести к электростатическому диполь-дипольному взаимодействию, так как, по-видимому, значительную роль при этом играет также образование водородных связей.

⁸ Формула (7-27) вытекает из уравнения (35) в [69] при замене ошибочного коэффициента 2π на 4π и в предположении равенства нулю энергии взаимодействия адсорбированных частиц (в данном случае ассоциатов из молекул воды). В отличие от работы [71] величины μ и N в [69] отнесены к отдельным молекулам воды.

чением энергии связи хемосорбированных диполей воды с поверхностью электрода при $\epsilon = 0$, то чем больше K_2 , тем меньше эта энергия.

Подставляя выражения (7-27) и (7-29) в уравнение (7-26), находим

$$\Delta\chi = -\frac{\gamma_1}{K_1} \operatorname{th}\left(\frac{\epsilon}{\gamma_1}\right) - \frac{\gamma_2}{K_2} \exp\left(-\frac{\epsilon}{\gamma_2}\right). \quad (7-30)$$

Учитывая уравнения (7-25) и (7-30), соотношение (7-24) теперь можно записать в виде

$$\Delta\varphi = \frac{\epsilon}{K_0} - \frac{\gamma_1}{K_1} \operatorname{th}\left(\frac{\epsilon}{\gamma_1}\right) - \frac{\gamma_2}{K_2} \exp\left(-\frac{\epsilon}{\gamma_2}\right). \quad (7-31)$$

Чтобы не вносить дополнительных осложнений, мы будем в дальнейшем предполагать, что величины K_0 , K_1 , K_2 , γ_1 и γ_2 не зависят от заряда электрода. Дифференцируя при этом условие уравнение (7-31) по ϵ , получаем выражение для дифференциальной емкости плотного слоя C_1 :

$$\frac{1}{C_1} = \frac{1}{K_0} - \frac{1}{K_1} \operatorname{sech}^2\left(\frac{\epsilon}{\gamma_1}\right) - \frac{1}{K_2} \exp\left(-\frac{\epsilon}{\gamma_2}\right) \quad (7-32)$$

или

$$C_1 = \frac{K_2}{\frac{K_2}{K_0} - \frac{K_2}{K_1} \operatorname{sech}^2\left(\frac{\epsilon}{\gamma_1}\right) - \exp\left(-\frac{\epsilon}{\gamma_2}\right)}. \quad (7-33)$$

Полагая с целью упрощения расчетов $\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma$ и считая в первом приближении, что $K_0 = 16 \text{ мкф/см}^2$, можно подобрать параметры K_1 , K_2 и γ , приблизительно соответствующие экспериментальной C_1 , ϵ -кривой для системы ртуть/водный раствор NaF при 0°C по [108]. Таким образом было найдено $K_1 = 40 \text{ мкф/см}^2$; $K_2 = 200 \text{ мкф/см}^2$ и $\gamma = 8 \text{ мккул/см}^2$. Рассчитанная по уравнению (7-33) при этих значениях параметров C_1 , ϵ -кривая приведена под номером 1 на рис. 7-6. Появление хемосорбированных диполей воды (отрицательным концом к поверхности электрода) приводит к подъему емкости при положительных зарядах электрода и к сдвигу горба на C_1 , ϵ -кривой в область $\epsilon > 0$. Таким образом, в данной трактовке положение горба при $\epsilon > 0$ не противоречит преимущественной ориентации диполей воды отрицательным концом к незаряженной поверхности ртути. С другой стороны, увеличение числа хемосорбированных диполей воды с ростом ϵ дает простое объяснение подъему емкости при больших положительных зарядах, не связанному со специфической адсорбцией анионов.

Так как $\gamma_1^2/K_1 = kTN_1 = kT/s_1$, где s_1 — площадь, приходящаяся на ассоциат адсорбированных молекул воды, то, зная γ_1 и K_1 , можно оценить величину s_1 . Такая оценка дает разумную величину $s_1 \approx 24 \text{ \AA}^2$, приблизительно равную площади, которая приходится на адсорбированную молекулу простых органических веществ (см. [106, 107]). Далее, полагая $d = 3,3 \text{ \AA}$ [109], из величины $K_0 = D_1/4\pi d = 16 \text{ мкф/см}^2$ находим $D_1 = 6$ в полном согласии с теорией Бокриса, Деванатхана и Мюллера [69].

Увеличение энергии адсорбции хемосорбированных диполей воды при переходе от ртути к галлию [76, 77] или к кадмию [110] соответствует уменьшению параметра K_2 . Полагая $K_2 = 50 \text{ мкф/см}^2$ и оставляя неизменными все остальные параметры, можно рассчитать по уравнению (7-33) соответствующую C_1 , ϵ -кривую (см. рис. 7-6, кривая 2). Как видно из рисунка, в согласии с опытными данными для кадмиевого электрода [110] в этом

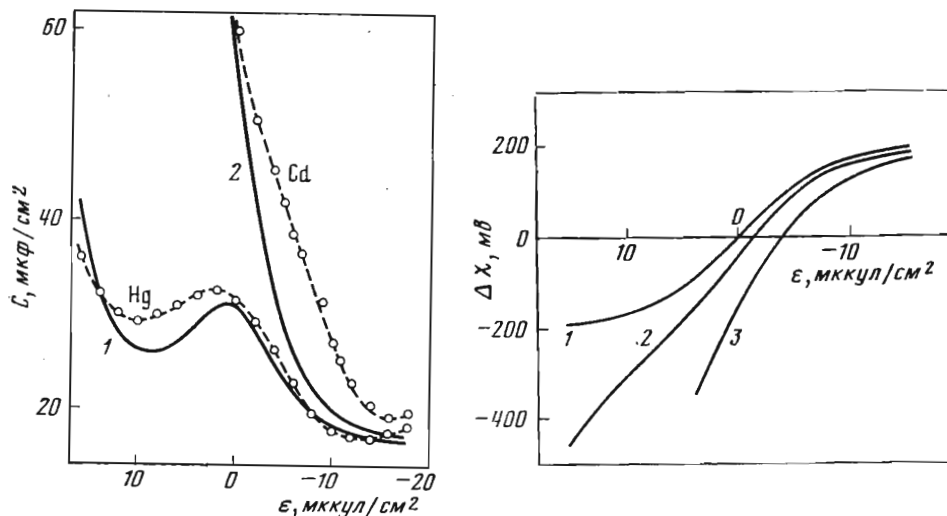


Рис. 7-6. Зависимость дифференциальной емкости плотного слоя от заряда электрода, рассчитанная по уравнению (7-33) при $K_0 = 16 \text{ мкф/см}^2$; $K_1 = 40 \text{ мкф/см}^2$, $\gamma_1 = \gamma_2 = 8 \text{ мккул/см}^2$ для различных значений параметра K_2

1 — 200 мкф/см^2 ; 2 — 50 мкф/см^2 . Точки и пунктир — экспериментальные данные для ртутного и кадмиевого электродов. По [71]

Рис. 7-7. Зависимости скачка потенциала $\Delta\chi$, обусловленного адсорбированными диполями воды, от заряда поверхности, рассчитанные по уравнению (7-30) при $K_0 = 16 \text{ мкф/см}^2$, $K_1 = 40 \text{ мкф/см}^2$, $\gamma_1 = \gamma_2 = 8 \text{ мккул/см}^2$ для различных значений параметра K_2

1 — ∞ ; 2 — 200 ; 3 — 50 мкф/см^2 . По [71]

случае наблюдается резкое увеличение емкости вблизи нулевого заряда и исчезновение горба на C_1 , ϵ -кривой.

На рис. 7-7 представлена зависимость от заряда скачка потенциала $\Delta\chi$, обусловленного суммарным вкладом диполей воды, которая была рассчитана по уравнению (7-30) при тех же самых параметрах, что и C_1 , ϵ -кривые на рис. 7-6. Из рисунка видно, что для ртутного электрода предложенная модель дает $\chi_{\text{H}_2\text{O}}(\text{Me}) = -\Delta\chi_{\epsilon=0} = 0,04 \text{ в}$, а усиление хемосорбции воды на поверхности электрода приводит к росту положительной величины $\chi_{\text{H}_2\text{O}}(\text{Me})$. Так, при переходе от кривой 2 к кривой 3 на рис. 7-7 (т. е. от ртути к кадмию) этот эффект составляет $\sim 0,12 \text{ в}$.

Таким образом, описанная выше упрощенная модель для адсорбционного поведения диполей воды [71] качественно передает характерные особенности перехода от электродов типа ртути к электродам типа кадмия и галлия. В дальнейшем в эту модель был внесен ряд уточнений [73—75], что позволило улучшить согласие между теорией и опытом, а также передать температурную зависимость емкости плотного слоя. Эти вопросы, однако, выходят за рамки настоящей книги, и мы отсылаем читателя к оригинальным статьям.

В свете изложенного выше значительный интерес представляют измерения работ выхода металлов при адсорбции паров воды на их поверхно-

сти. Если предположить, что возникающие при этом на предварительно обработанных в вакууме металлических поверхностях адсорбционные слои воды ведут себя аналогично слою воды, адсорбированному из растворов поверхностно-неактивных электролитов, то именно разность работ выхода в присутствии паров воды следует в первую очередь использовать для сопоставления с разницей в пнз соответствующих металлов. Обзор данных по влиянию паров воды на W_e [111] показывает, что пары воды практически (в пределах $\pm 0,05$ эв) не влияют на W_e ртути, серебра и свинца и вызывают уменьшение W_e галлия, железа и платины соответственно на 0,28, 0,60 и 0,90 эв. Таким образом, величина $\chi_{H_2O}^{(Me)}$ на переходных металлах может быть, по-видимому, существенно больше, чем те величины, к которым приходит Трасатти (до 0,4 эв) [16, 91]. Значительная величина $\chi_{H_2O}^{(Me)}$ на Pt коррелирует с отмеченным в [112] сильным различием между разностью пнз платинированной платины и ртути (0,2—0,3 эв) и разностью работ выхода платины и ртути ($> 0,9$ эв). Тем не менее необходимы дальнейшие измерения W_e в присутствии паров воды, в частности более детальное исследование обратимости адсорбции паров и роли явлений разложения воды при адсорбции, которые отмечались, например, для железа [113, 114].

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Guggenheim.— J. Phys. Chem., **33**, 842 (1929); **34**, 1540, 1758 (1930).
2. A. Frumkin, A. Gorodetskaja.— Z. phys. Chem., **136**, 451 (1928).
3. W. Ostwald. Elektrochemie: ihre Geschichte und Lehre. Leipzig, 1896.
4. М. И. Темкин.— Изв. АН СССР. ОХН, **1946**, 235.
5. I. Langmuir.— Trans. Amer. Electrochem. Soc., **29**, 125 (1916).
6. R. Perkins, T. Andersen.— Modern aspects of electrochemistry, vol. 5. J. Bockris (Ed.). N. Y. Plenum Press, 1969, p. 203.
7. С. В. Карпачев, А. Г. Стромберг.— Ж. физ. химии, **17**, 1 (1943).
8. A. Frumkin.— Coll. Symp. Ann., **7**, 89 (1930).
9. Б. В. Эршлер.— Труды 3-го совещания по электрохимии, 1950 г. М., Изд-во АН СССР, 1953, с. 357.
10. Б. В. Эршлер.— Успехи химии, **21**, 237 (1952).
11. A. Frumkin, A. Gorodetskaja.— Z. phys. Chem., **136**, 215 (1928).
12. A. Frumkin.— J. Chem. Phys., **7**, 552 (1939).
13. A. Frumkin.— J. Colloid Sci., **1**, 290 (1946).
14. А. Н. Фрумкин. Успехи химии, **15**, 385 (1946).
15. R. Parsons.— Modern aspects of electrochemistry, vol. 1. J. Bockris, B. Conway (Eds). N. Y., Acad. Press, 1954, p. 103; P. Парсонс. Некоторые проблемы современной электрохимии. Под ред. Дж. Бокриса и Б. Конуэя. М., ИЛ., 1958, с. 125.
16. S. Trasatti.— J. Electroanal. Chem., **33**, 351 (1971).
17. R. Gurney. Ions in solution. Cambridge, 1957; Р. Гэрни. Ионы в растворах. Л.—М., 1938.
18. J. Frenkel.— Z. Phys., **51**, 232 (1928).
19. E. Wigner, J. Bardeen.— Phys. Rev., **48**, 84 (1935).
20. J. Bardeen.— Phys. Rev., **49**, 653 (1936); **58**, 727 (1940); **71**, 717 (1947).
21. K. Smoluchowski.— Phys. Rev., **60**, 661 (1941).
22. K. Huang, G. Wyllie.— Proc. Phys. Soc., **A62**, 180 (1949).
23. C. Herring, M. Nichols.— Rev. Mod. Phys., **21**, 185 (1949).
24. C. Herring. Metal interfaces. Cleveland. Amer. Soc. Metals, 1952.
25. J. Smith.— Phys. Rev., **181**, 522 (1969).
26. P. Vernier, E. Coquet, E. Boursey.— Czech. J. Phys., (B) **19**, 918 (1969).
27. С. Н. Задумкин, И. Г. Шебзухова, Б. Б. Альягиров.— Физика мет. и металловедение, **30**, 1313 (1970).
28. N. Lang, W. Kohn.— Phys. Rev. (B), **1**, 4555 (1970); **3**, 1215 (1971).
29. J. Butler. Electrocappilarity. The chemistry and physics of electrodes and other charged surfaces. London, Methuen, 1940.

30. J. Bockris, K. Reddy. Modern electrochemistry. N. Y., Plenum Press, 1970.
31. B. Jakuszewski. — Bull. Soc. Sci. Lettr. Lodz, Cl. III, 8, 1 (1957).
32. B. Jakuszewski. — Bull. Acad. pol. sci. Ser. sci. chim., 9, 11 (1961).
33. Л. И. Антропов. — Хим. технология, Харьковский ун-т, вып. 17, 75 (1971).
34. O. Klein, E. Lange. — Z. Elektrochem., 43, 570 (1937); 44, 562 (1938).
35. J. Randles. — Trans. Faraday Soc., 52, 1573 (1956).
36. D. Grahame. — J. Amer. Chem. Soc., 76, 4819 (1954).
37. A. Frumkin. — Z. phys. Chem., 111, 190 (1924).
38. Б. Б. Дамаскин, Р. И. Каганович. — Электрохимия, 13, 293 (1977).
39. И. М. Ганжина, Б. Б. Дамаскин, Р. И. Каганович. — Электрохимия, 8, 93 (1972).
40. A. Frumkin. — Ergebn. exakt. Naturwiss., 7, 235 (1928).
41. D. Grahame. — Z. Elektrochem., 59, 740 (1955).
42. В. Д. Безуглый, Л. А. Коршиков. — Электрохимия, 1, 1422 (1965).
43. Б. Б. Дамаскин, Т. А. Сеерова, Р. В. Иванова. — Электрохимия, 12, 646 (1976).
44. J. Randles, B. Behr, Z. Borkowska. — J. Electroanal. Chem., 65, 775 (1975).
45. В. А. Кузнецов, М. П. Клевцова, Л. С. Загайнова, Л. С. Вайнтруб, Т. А. Коробова. — Ж. физ. химии, 34, 1345 (1960).
46. В. А. Кузнецов, Л. С. Загайнова. — ДАН СССР, 138, 156 (1961).
47. R. Ford, J. Pritchard. — Trans. Faraday Soc., 67, 216 (1971).
48. A. Frumkin. — Z. phys. Chem., 111, 140 (1924).
49. А. Н. Фрумкин, Э. А. Иофа, М. А. Герович. — Ж. физ. химии, 30, 1455 (1956).
50. B. Case, N. Hush, R. Parsons, M. Peover. — J. Electroanal. Chem., 10, 360 (1965).
51. J. Randles, D. Schiffrin. — J. Electroanal. Chem., 10, 480 (1965).
52. J. Mingins, B. Pethica. — J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1, 69, 634 (1973).
53. К. П. Мищенко, Э. И. Каят. — Ж. физ. химии, 28, 1451 (1954).
54. B. Case, R. Parsons. — Trans. Faraday Soc., 63, 1224 (1967).
55. К. П. Мищенко. — Ж. физ. химии, 26, 1736 (1952).
56. К. П. Мищенко, А. М. Сухотин. — Ж. физ. химии, 27, 26 (1953).
57. E. Verwey. — Rec. trav. chim. P. B., 61, 127 (1942).
58. M. Strehlow. — Z. Elektrochem., 56, 119 (1952).
59. N. Hush. — Austral. J. Sci. Res., 1, 480 (1948).
60. G. Passoth. — Z. phys. Chem., 203, 275 (1954).
61. Н. А. Измайлов. — Ж. физ. химии, 34, 2414 (1960).
62. А. Н. Фрумкин. — Ж. физ. химии, 35, 2164 (1961).
63. C. de Ligny, H. Denessen, N. van der Veen. — Rec. trav. chim. P. B., 90, 1265 (1971).
64. R. Dogonadze, A. Kornyshev. — Phys. Stat. Sol., 53, 439 (1972); 55, 843 (1973).
65. B. Gurary, F. Adrian. — Solid State Phys., 10, 127 (1960).
66. A. Frumkin. — Electrochim. acta, 2, 351 (1960).
67. A. Frumkin, B. Damaskin. — Pure and Appl. Chem., 15, 263 (1967); Вестник МГУ. Химия, № 5, 27 (1967).
68. Б. Б. Дамаскин, А. А. Сурвила, Л. Е. Рыбалка. — Электрохимия, 3, 146 (1967).
69. J. Bockris, M. Devanathan, K. Müller. — Proc. Roy. Soc., A274, 55 (1963).
70. Б. Б. Дамаскин. — Электрохимия, 2, 828 (1966).
71. B. Damaskin, A. Frumkin. — Electrochim. acta, 19, 173 (1974).
72. S. Trasatti. — J. Electroanal. Chem., 54, 437 (1974); 64, 128 (1975).
73. R. Parsons. — J. Electroanal. Chem., 59, 229 (1975).
74. Б. Б. Дамаскин, У. В. Пальм, М. А. Сальве. — Электрохимия, 12, 232 (1976).
75. B. Damaskin. — J. Electroanal. Chem., 75, 359 (1977).
76. А. Н. Фрумкин, Н. С. Поляновская, Н. Б. Григорьев. — ДАН СССР, 157, 1455 (1964).
77. A. Frumkin, N. Polianowskaya, N. Grigoryev, I. Bagotskaya. — Electrochim. acta, 10, 793 (1965).
78. А. М. Морозов, Н. Б. Григорьев, И. А. Багоцкая. — Электрохимия, 2, 1235 (1966).
79. I. Bagotskaya, A. Morozov, N. Grigoryev. — Electrochim. acta, 13, 373 (1968).
80. J. Watts-Tobin. — Phil. Mag., (61), 6, 133 (1961).
81. Е. В. Осипова, Н. А. Шурмовская, Р. Х. Бушштейн. — Электрохимия, 5, 1139 (1969).
82. Х. Б. Хоконов, Б. Б. Алчагиров. — ДАН СССР, 210, 899 (1973).
83. Э. А. Ротенберг, С. Д. Левина. — Электрохимия, 5, 1141 (1969).
84. Т. Н. Присекина, В. А. Кузнецов, Н. П. Малютина. — Электрохимия, 2, 1307 (1966).

85. Р. А. Алексеева, Н. Г. Букун, В. А. Кузнецов, Е. А. Укше.— Электрохимия, 7, 1357 (1971).
86. В. М. Новаковский, Е. А. Укше, А. И. Левин.— Ж. физ. химии, 29, 1847 (1955).
87. А. Frumkin.— Sven. kem. tidskr., 77, 300 (1965).
88. S. Argade, E. Gileadi.— In: Electrosorption. E. Gileadi (Ed.). N. Y., Plenum Press, 1967, p. 87.
89. Р. М. Васенин.— Ж. физ. химии, 27, 878 (1953); 28, 1672 (1954).
90. S. Trasatti.— Chim. e ind., 53, 559 (1971).
91. S. Trasatti.— J. Chem. Soc. Faraday Trans., I, 68, 231 (1972).
92. T. Andersen, J. Anderson, H. Eyring.— J. Phys. Chem., 73, 3562 (1969).
93. G. Clark, T. Andersen, R. Valentine, H. Eyring.— J. Electrochem. Soc., 121, 618 (1974).
94. А. Frumkin, В. Damaskin, I. Bagotskaya, N. Grigoryev.— Electrochim. acta, 19, 75 (1974).
95. Н. Б. Григорьев, С. А. Фатеев, И. А. Багоцкая.— Электрохимия, 8, 1525, 1633 (1972).
96. И. А. Багоцкая, С. А. Фатеев, Н. Б. Григорьев, А. Н. Фрумкин.— Электрохимия, 9, 1676 (1973).
97. А. Frumkin, N. Polianovskaya, I. Bagotskaya, N. Grigoryev.— J. Electroanal. Chem., 33, 319 (1971).
98. А. Frumkin, N. Polianovskaya, В. Damaskin.— J. Electroanal. Chem., 39, 123 (1972).
99. С. В. Карпачев, А. Г. Стромберг.— Ж. физ. химии, 17, 1 (1943).
100. J. Macdonald.— J. Chem. Phys., 22, 1857 (1954).
101. J. Macdonald, C. Barlow.— J. Chem. Phys., 36, 3062 (1962).
102. Б. Б. Дамаскин.— Электрохимия, 1, 1258 (1965).
103. S. Levine, G. Bell, A. Smith.— J. Phys. Chem., 73, 3534 (1969).
104. В. А. Курьянов, В. С. Крылов, Н. Б. Григорьев.— Электрохимия, 4, 408 (1968).
105. Н. Б. Григорьев, В. С. Крылов.— Электрохимия, 4, 763 (1968).
106. R. Parsons.— J. Electroanal. Chem., 8, 93 (1964).
107. Б. Б. Дамаскин.— Электрохимия, 1, 63 (1965).
108. D. Grahame.— J. Amer. Chem. Soc., 79, 2093 (1957).
109. А. Н. Фрумкин, Р. В. Иванова, Б. Б. Дамаскин.— ДАН СССР, 157, 1202 (1964).
110. В. А. Панин, К. В. Рыбалка, Д. И. Лейкис.— Электрохимия, 8, 390, 1507 (1972).
111. Р. Х. Бурштейн, Н. А. Шурмовская, Т. В. Калиш, Л. А. Ларин.— Электрохимия, 13, 799 (1977).
112. А. Frumkin, O. Petrii.— Electrochim. acta, 20, 347 (1975).
113. Г. М. Корначева, Р. Х. Бурштейн, Н. А. Шурмовская.— Электрохимия, 9, 81 (1973).
114. Ch. Weissmantel.— Werkstoffe und Korrosion, 13, 682 (1962); Z. phys. Chem., 22, 6, 17 (1964).

ПОТЕНЦИАЛЫ НУЛЕВОГО ЗАРЯДА
И ПРИРОДА СРЕДЫ8.1. Потенциалы нулевого заряда
в неводных растворителях

Электрокапиллярные явления в неводных растворителях привлекали внимание исследователей уже с конца прошлого века. Однако точные измерения электрокапиллярных кривых в метиловом и этиловом спиртах, ацетоне и пиридине были впервые приведены в работах [1, 2]; там же систематизирована более ранняя литература. В последнее время было выполнено большое число электрокапиллярных и емкостных измерений в разнообразных неводных растворителях (спирты, амиды, ацетонитрил, этилен- и пропиленкарбонаты, диметилсульфоксид, жидкий аммиак и др.) (см. обзоры [3—5] и работы [6—42]). Результаты этих исследований относятся в основном к ртутному и висмутовому электродам и представляют значительный интерес для теории двойного слоя, в частности для выяснения вопроса о зависимости адсорбируемости анионов и катионов от их энергии сольватации. Однако использование этих данных для понимания физического смысла пнз затрудняется невозможностью однозначного сравнения потенциалов, измеренных в двух различных растворителях. Такое сравнение эквивалентно оценке разности потенциалов на границе между растворами электролитов в двух различных растворителях, которая независимо от того, смешиваются они или не смешиваются, требует введения гипотетических предположений [43].

В качестве примера попытки обойти эти трудности приведем метод, применявшийся Якушевским и сотр. [44—47]. Авторы предполагали, что при добавлении к воде неводного растворителя, например C_2H_5OH , в определенном интервале его малых концентраций (в приведенном примере до 10%) устанавливается некоторое значение межфазного потенциала между водным и содержащим C_2H_5OH растворами, которое не изменяется от последующего добавления C_2H_5OH (см. ¹). Изменение разности потенциалов на концах цепи при добавлении последующих порций C_2H_5OH авторы приписывали уже только изменению абсолютного значения потенциала электрода сравнения. В этом интервале концентраций наблюдалась линейная зависимость между изменением разности потенциалов на концах цепи и концентрацией добавки. Авторы полагали, что экстраполяцией этого участка кривой на нулевую концентрацию неводного растворителя можно элиминировать ту часть изменения разности потенциалов на концах цепи, которая зависит от изменения межфазного потенциала (или

¹ В условиях, когда измеряли Вольта-потенциал на границе между раствором этанола и водой, такое же допущение делалось относительно поверхностного потенциала раствора.

поверхностного потенциала раствора при измерении зависимости Вольта-потенциала от концентрации этанола). Тем самым можно было определить изменение потенциала электрода сравнения (например, стандартного водородного) при изменении природы растворителя. При переходе от воды к этанолу оно было найдено равным 0,215 в. Теории жидкого состояния, которая позволила бы обосновать такой вывод, однако, не существует. В дальнейшем поэтому мы остановимся лишь на тех гораздо менее многочисленных работах, в которых определялись пнз в неводных растворителях двух различных металлов.

При проведении измерений в неводных средах часто используются водные электроды сравнения, что приводит к возникновению в измерительной цепи границы между двумя растворителями. Поскольку эта граница неравновесна, величина устанавливающегося на ней скачка потенциала зависит от способа образования границы, и сопоставление пнз двух металлов в неводных растворителях возможно в тех случаях, когда конструкция границы во всех опытах сохраняется постоянной. Такое сопоставление становится наиболее корректным, если после измерения пнз исследуемого металла в той же ячейке определить пнз струйчатого ртутного электрода. Для жидких металлов величины $\varphi_{\text{е=0}}^{\text{Me}_2}$ — $\varphi_{\text{е=0}}^{\text{Me}_1}$ могут быть найдены непосредственно по разности потенциалов двух струйчатых электродов из соответствующих металлов в растворах одинакового состава.

Якушевский и сотр. [48—51] определили по методу погружения пнз меди, олова, висмута, никеля и алюминия в метиловом, этиловом и вторичных пропиловом и бутиловом спиртах, а также пнз первых трех из перечисленных металлов в нормальных бутиловом и амиловом спиртах и в хинолине. Разность пнз практически не зависела от природы растворителя даже в случае перехода от воды к хинолину, как этого следовало ожидать согласно теоретическим представлениям Якушевского [52]. Значения пнз, отнесенные к водородному электроду в том же растворителе, при переходе от воды к неводным растворителям сдвигаются в отрицательную сторону. Сдвиг этот составляет в случае олова 0,15, 0,19 и 0,27 в при переходе соответственно к метанолу, этанолу и бутанолу-2. Сопоставление этих данных с вычисленными Якушевским и сотрудниками в другой серии работ [44—46] изменениями потенциала водородного электрода при переходе от воды к метанолу и этанолу позволяет оценить величину сдвига при отнесении к постоянному (водному) электроду сравнения. Эти сдвиги оказываются уже положительными, но очень малыми: 0,05 и 0,03 в соответственно для метанола и этанола. Такой результат вызывает сомнения, так как из измерений электрокапиллярных кривых и дифференциальной емкости в разбавленных водных растворах алифатических спиртов вытекает, что адсорбция их как на ртути, так и на других металлах (Pb, Cd, Ga, Bi) приводит к значительно большему (порядка 0,2 в и больше) смещению пнз в сторону положительных значений. Возникающее противоречие заставляет усомниться в достоверности значений пнз, полученных по методу погружения для твердых металлов в неводных растворителях.

В последние годы получены надежные данные по пнз висмута в различных растворителях, что позволяет найти разности пнз висмута и ртути. Результаты такого сопоставления представлены в табл. 8-1. Как следует из таблицы, разность пнз висмута и ртути для ряда растворителей сохраняется практически постоянной. В ацетонитриде эта разность

Таблица 8-1

Разности потенциалов нулевого заряда висмута и ртути в различных средах

Растворитель	$\varphi_{\varepsilon=0}^{\text{Bi}} - \varphi_{\varepsilon=0}^{\text{Hg}}, \text{ в}$	Литература	Растворитель	$\varphi_{\varepsilon=0}^{\text{Bi}} - \varphi_{\varepsilon=0}^{\text{Hg}}, \text{ в}$	Литература
Вода	-0,19	[53, 54]	Диметил- формамид	-0,18	[57, 31]
Метанол	-0,18*	[55, 56, 23]	Диметил- сульфоксид	-0,19	[29, 31]
Этанол	-0,19	[55, 36]	Ацетонитрил	-0,13	[8, 35]

* В опытах Грэма [56] между водным и исследуемым метанольными растворами включался метанольный раствор NH_4F . Таким образом, в сопоставляемых сериях измерений условия на границе между водными и метанольными растворами были не вполне идентичными.

оказывается меньше, чем в других средах. Причина этого явления неясна; возможно, она связана с различным строением границы между неводным и водным растворами в цепи электрода сравнения в работах [8] и [35]. Аналогичные причины могли исказить величины $\Delta\varphi_{\varepsilon=0}$ и в случае других растворителей, а потому результаты табл. 8-1 нуждаются в уточнении.

В работах [32, 58—61] было сопоставлено поведение ртути, галлия и эвтектического сплава индий—галлий в воде, ацетонитриле и диметилсульфоксиде. Величины пнз были найдены по положению минимума дифференциальной емкости в разбавленных растворах и с помощью капельного электрода. На рис. 8-1 сопоставлены кривые дифференциальной емкости на ртути и сплаве индий—галлий в ацетонитрильных растворах LiClO_4 , из которых следует, что ионы ClO_4^- не адсорбируются специфически из ацетонитрильных растворов на изученных электродах.

Из кривых дифференциальной емкости были рассчитаны зависимости заряда поверхности электродов от потенциала в различных растворителях (рис. 8-2 и 8-3) и найдены величины $\varphi_{\varepsilon=q}^{\text{Me}_2} - \varphi_{\varepsilon=q}^{\text{Me}_1}$.

Рассмотрение табл. 8-2, в которой суммированы полученные результаты, показывает, что величины $\varphi_{\varepsilon=0}^{\text{Ga}} - \varphi_{\varepsilon=0}^{\text{Hg}}$ и $\varphi_{\varepsilon=0}^{\text{In+Ga}} - \varphi_{\varepsilon=0}^{\text{Hg}}$ сильно зависят от природы растворителя, причем разница в пнз растет при переходе по ряду ацетонитрил < вода < диметилсульфоксид в соответствии с усилением в этом ряду хемосорбционного взаимодействия между поверхностью металла и молекулами растворителя. В то же время природа растворителя гораздо меньше сказывается на разности потенциалов одинакового отрицательного заряда. Небольшая зависимость величины $\varphi_{\varepsilon=q}^{\text{Me}_2} - \varphi_{\varepsilon=q}^{\text{Me}_1}$ от природы растворителя указывает на то, что ее значение в основном определяется разностью работ выхода электронов из соответствующих металлов.

Природа растворителя может быть изменена не только изменением его состава, но и изменением температуры. В литературе имеется ряд работ, посвященных определению температурного коэффициента пнз ртути [62—69]. Их результаты, однако, не поддаются однозначному истолкованию из-за невозможности отнести найденные значения пнз к постоянному электроду сравнения. В том случае, когда электрод сравнения находился при той же температуре, что и струйчатый электрод, с помощью которого опре-

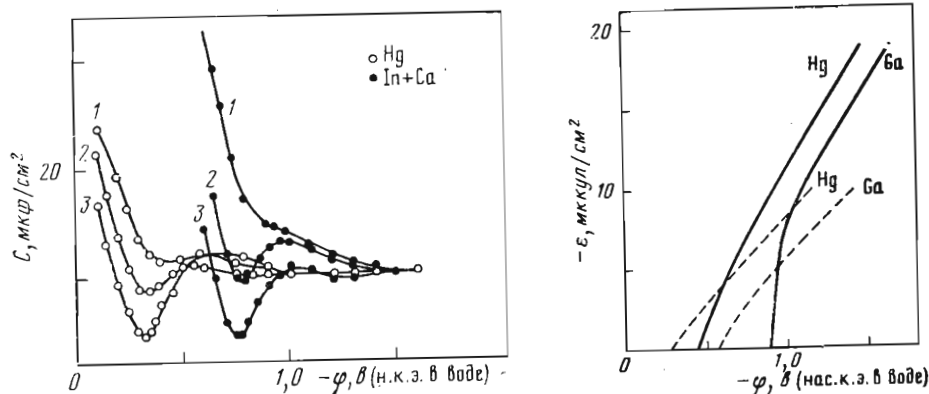


Рис. 8-1. Кривые дифференциальной емкости Hg и сплава In + Ga в ацетонитрильных растворах LiClO_4 различной концентрации
1 — 0,1; 2 — 0,01; 3 — 0,001 N. По данным [32]

Рис. 8-2. Зависимости заряда поверхности ртути и галлия в 1 N Na_2SO_4 в воде (спл. кривые) и в 0,1 N LiClO_4 в ацетонитриле (пунктир). По данным [58, 60, 61]

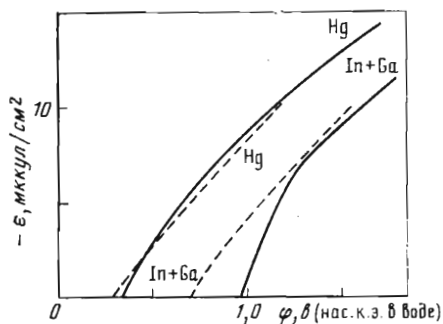


Рис. 8-3. Зависимости заряда поверхности ртути и сплава In + Ga в 0,1 N LiClO_4 в диметилсульфоксиде (сплошные кривые) и в ацетонитриле (пунктир). По данным [32, 60]

деляли пнз, приходилось вводить поправку на температурный коэффициент электрода сравнения. Если же сохранять температуру электрода сравнения постоянной, возникает строго неразрешимый вопрос о разности потенциалов на границе между двумя растворами различной температуры. Результат этих исследований, согласно которым величина $\partial\varphi_{\varepsilon=0}/\partial T$ в отсутствие специфической адсорбции, например в растворах NaF, имеет положительное значение, можно привести лишь с этой оговоркой. Это положительное значение обычно объясняется возрастающей при повышении температуры дезориентацией молекул воды, обращенных своим отрицательным концом к поверхности ртути (см., например, [66]). Однако последние модели, описывающие температурную зависимость емкости плотного слоя на границе Hg/водный раствор NaF [70, 71], приводят к выводу о том, что величина $\partial\varphi_{\varepsilon=0}/\partial T < 0$. Свободным от допущений является вывод о смещении $\partial\varphi_{\varepsilon=0}/\partial T$ в сторону более положительных значений при возрастании специфической адсорбируемости аниона, что указывает на десорбцию аниона при повышении температуры. Значительный интерес представляет

Таблица 8-2

Сравнение потенциалов нулевого заряда и потенциалов постоянного отрицательного заряда для разных растворителей

Me_1-Me_2	Растворитель	$\varphi_{E=0}^{Me_2} - \varphi_{E=0}^{Me_1}, \text{ в}$	$\varphi_{E=q}^{Me_2} - \varphi_{E=q}^{Me_1}, \text{ в}$
Ga—Hg	Ацетонитрил	0,29	0,23
	Вода	0,50	0,17
	Диметилсульфоксид	0,71	—
(In + Ga)—Hg	Ацетонитрил	0,42	0,37
	Вода	0,48	(0,34) *
	Диметилсульфоксид	0,63	0,43

* Величина $\varphi_{E=q}^{Hg} - \varphi_{E=q}^{In+Ga}$ могла быть лишь приближенно оценена в случае водных растворов, так как при самых отрицательных доступных для измерения потенциалах дифференциальная емкость сплава индий—галлий остается примерно на 10% выше емкости ртути и на 8, φ -кривых ртути и сплава нет параллельных участков (см. гл. 7).

сопоставление величин $\partial\varphi_{E=0}/\partial T$ для различных металлов, которое также выполнимо без произвольных допущений. К сожалению, пригодный для такого сравнения экспериментальный материал практически отсутствует.

8.2. Потенциалы нулевого заряда на границе металлов с расплавленными электролитами

Значительно большее число опытных данных по зависимости пнз от природы металла, чем в случае неводных растворителей, имеется для расплавленных электролитов. Основным методом определения пнз в этом случае явилось измерение электрокапиллярных кривых. Первая попытка исследования электрокапиллярных явлений в расплавах солей (Hg в $ZnCl_2$ и KNO_3 и Pb в $LiBr + KBr$) была сделана Луггиным [72]; измерения эти носили, однако, качественный характер. Первые количественные результаты для Pb, Sn и Hg получили Хевеши и Лоренц [73]. Последующие работы в этом направлении были выполнены Карпачевым, Стромбергом и сотр. [74—80]. Ими было изучено поведение большого числа металлов (Hg, Sn, Bi, Ga, Pb, Zn, Cd, Tl, Te, Sb, Al, Ag), а также сплавов, как, например, Hg + Tl, Sn + Au, Bi + Te, в эвтектике $LiCl + KCl$ при 450 и 1050° С, а также влияние добавок KJ. Отдельные опыты были проведены в расплаве $LiI + KJ$. Электродом сравнения служила лужа жидкого Pb в том же расплаве. Карпачев и Стромберг впервые поставили задачу сопоставления разностей пнз различных металлов в расплавах с соответствующими величинами для водных растворов. Значение пнз в расплавах определялось при этом по положению максимума поверхностного натяжения [75].

Следующий этап исследования электрокапиллярных явлений в расплавах связан с работами Кузнецова и сотр. [81—96]. Электролитом, как и в прежних работах, служил эвтектический расплав $LiCl + KCl$ в температурном интервале 380—750° С. В более поздних работах этой серии [92—96] техника измерения была усовершенствована. Применялся трехколенный электромметр с электродом сравнения Pb/2,5 мол. % $PbCl_2$,

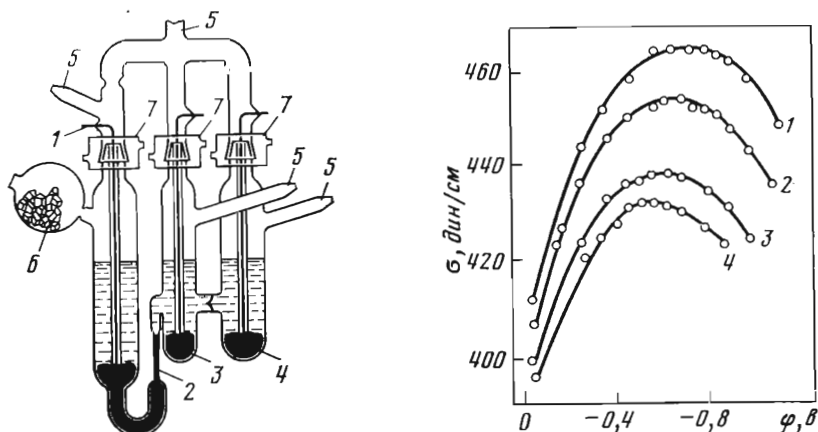


Рис. 8-4. Капиллярный электрометр для измерения электрокапиллярных кривых в расплавах [82, 93]

1 — токоподвод к исследуемому электроду; 2 — капилляр; 3 — вспомогательный электрод; 4 — электрод сравнения; 5 — отводы к вакуумному насосу, для подачи инертного газа и загрузки солей и металлов; 6 — металл до расплавления; 7 — холодильники

Рис. 8-5. Электрокапиллярные кривые свинца в расплаве $\text{LiCl} + \text{KCl}$ при различных температурах

1 — 400; 2 — 500; 3 — 600; 4 — 700° С. Электрод сравнения — $\text{Pb}/2,5 \text{ мол. \% PbCl}_2$. По данным [92]

LiCl , KCl , изображенный на рис. 8-4. Электрод сравнения сообщался с остальной частью прибора через тонкое отверстие в кварцевой мембране. После загрузки твердого электролита и металла электрометр помещали в печь и нагревали до расплавления электролита при непрерывной откачке. После расплавления откачка продолжалась еще несколько часов. Затем расплавляли исследуемый металл в шарике 6 (см. рис. 8-4), заполняли им левое колено электрометра, впускали аргон и, отпаяв шарик от левого колена, соединяли электрометр с регулятором давления и манометром. Межфазное натяжение определяли по изменению давления, необходимого для поддержания мениска металла на одном уровне.

Согласно Кузнецову, для сплавов металлов в расплавах во многих случаях выполняется соотношение

$$\Delta\varphi_{\varepsilon=0} = (\varphi_{\varepsilon=0}^{\text{Me}_1} - \varphi_{\varepsilon=0}^{\text{Me}_2}) \theta_2, \quad (8-1)$$

где $\Delta\varphi_{\varepsilon=0}$ — смещение максимума электрокапиллярной кривой при добавлении Me_2 к Me_1 ; θ_2 — доля поверхностного слоя сплава, занятая частицами металла 2. Это соотношение выведено в предположении, что емкость двойного слоя в максимуме электрокапиллярных кривых не зависит от состава металлического сплава. Используя его, Кузнецов и его сотрудники пытались оценить значения $\varphi_{\varepsilon=0}$ для некоторых твердых металлов, что, однако, пока не дало удовлетворительных результатов. В работах Кузнецова, Присекиной и др. [92—94] были проведены измерения зависимости электрокапиллярных кривых от температуры (рис. 8-5).

Из более поздних следует отметить работы Смирнова и сотр. [97—102], в которых были получены электрокапиллярные кривые Pb, In и Bi в расплавах LiCl, NaCl, KCl, RbCl и CsCl (рис. 8-6). Авторы принимали, что пограничным потенциалом между двумя расплавами с различными катионами можно пренебречь. Переход от NaCl к CsCl приводит к сдвигу пнз к более положительным значениям на $\sim 0,15$ в. Определение зависимости пнз в смесях NaCl + CsCl от состава солевой фазы подтверждает предположение, согласно которому этот сдвиг измеренного пнз вызван адсорбируемостью иона Cs^+ и обусловлен влиянием катиона с большим радиусом на строение расплава на границе с металлом, а не с возникновением разности потенциалов на границе между двумя солевыми расплавами различного состава. В самом деле, существенный сдвиг пнз наблюдается уже при малых концентрациях CsCl. Из этого, однако, не следует, что упомянутым выше пограничным потенциалом можно полностью пренебречь.

При проведении электрокапиллярных измерений в расплавленных электролитах следует учитывать два возможных источника ошибок, с которыми мы не встречаемся или встречаемся в меньшей степени, когда имеем дело с водными растворами, а именно неидеальную поляризуемость металлов в расплавах солей и смачивание стеклянных стенок капилляра жидкими металлами.

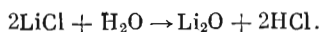
Неидеальная поляризуемость выражается в высоких токах поляризации при снятии электрокапиллярных кривых. Хевеши и Лоренц [73] приписывали эти токи разряду собственных ионов металла, которые накапливаются в расплаве вследствие реакций типа



В пользу этого предположения говорят более поздние исследования вольтамперных кривых в расплавах при тщательной очистке солей [103—106], а также электронографическое изучение состава поверхностного слоя серебра, экспонировавшегося в расплаве LiCl + KCl [107]. Сколь существенно это накопление, пока неясно.

Другая причина больших токов поляризации состоит в том, что в большинстве работ по электрокапиллярным измерениям в качестве анодно-поляризуемого вспомогательного электрода применялись электрохимически растворимые металлы: свинец [74—96] или молибден [97]. При этом неизбежно накопление ионов свинца (или молибдена) в расплаве и соответствующее повышение поляризующего тока. Кроме того, возможна адсорбция этих ионов на исследуемой поверхности и смещение потенциала максимума электрокапиллярной кривой.

Наконец, при работе с расплавами, содержащими LiCl, следует считаться с трудностью полного обезвоживания соли. Плавление хлористого лития в присутствии хотя бы следов воды неизбежно сопровождается реакцией гидролиза



Наличие водородсодержащих соединений в расплаве ведет к повышению остаточного тока. Применение специальных мер, например плавления в атмосфере HCl и последующей длительной эвакуации расплава или барботирования инертного газа, позволяет снизить остаточные токи на два порядка [108]. К сожалению, в электрокапиллярных измерениях, как правило,

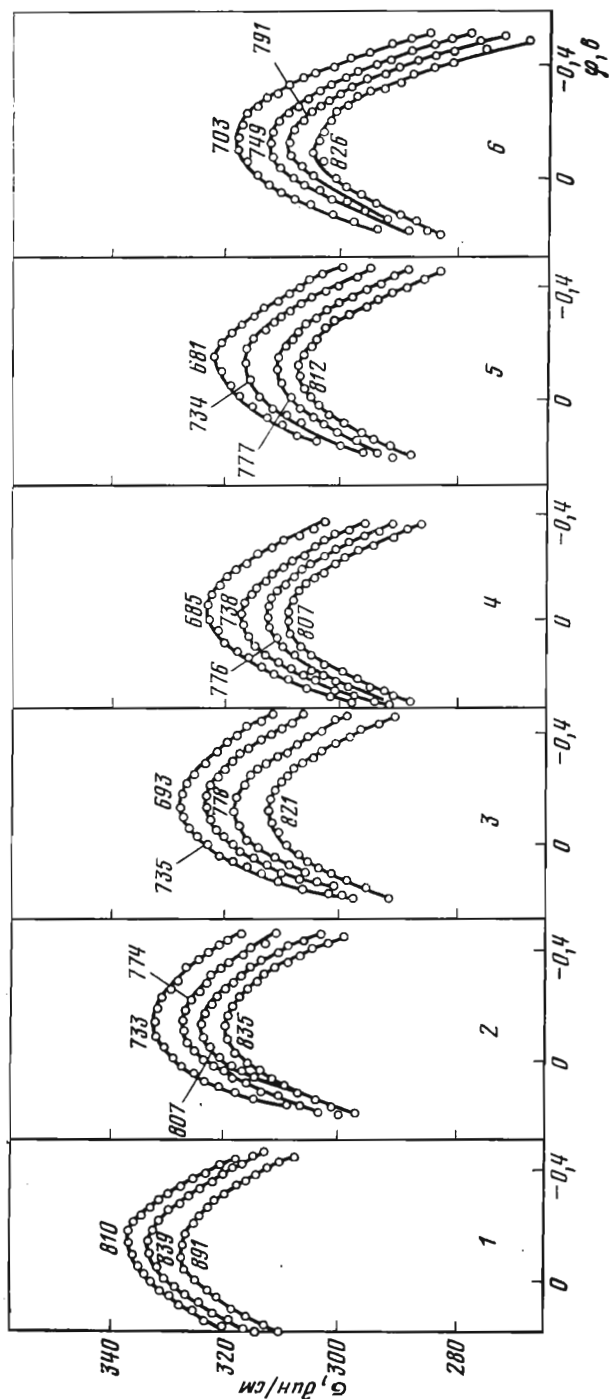


Рис. 8-6. Электрокапиллярные кривые жидкого висмута в расплавах NaCl + CsCl

Содержание CsCl в расплаве (в мол. %): 1 — 10; 2 — 25; 3 — 40; 4 — 55; 5 — 70; 6 — 85. Цифры у кривых указывают на температуру опыта. Электрод сравнения — Rb/NaCl + KCl (1:1), 3,0 вес. % RbCl₂. По данным [98]

не обращалось особого внимания на обезвоживание хлористого лития и снижение токов поляризации. Согласно [109], следует разграничить области потенциалов, в которых свинец на границе Pb/расплав галоидных солей щелочных металлов ведет себя как «идеально поляризуемый» и как «идеально обратимый» электроды. Область идеальной поляризуемости, к которой собственно и применимы все теоретические соображения, сокращается при повышении температуры. Выводы эти, основанные на измерениях дифференциальной емкости, были подвергнуты критическому разбору в [110].

Вторая важная проблема при электрокапиллярных измерениях в расплавах — это проблема смачивания. Неполное смачивание, как уже было рассмотрено в гл. 2, может привести к существенным ошибкам и при измерениях с водными растворами, особенно в случае положительного заряда поверхности металла и низкой концентрации электролита. Смачивание стекла и кварца жидкими металлами является основной причиной, по которой метод капиллярного поднятия не считается надежным методом определения поверхностного натяжения жидких металлов [111, 112]. Однако обычно предполагалось, что при электрокапиллярных измерениях металл совершенно не смачивает стекла, а расплавленная соль полностью его смачивает. В действительности краевой угол смачивания металлом, по-видимому, отличен от 180° и зависит от природы металла, состава стекла и состава расплавленной соли. Желательно проведение электрокапиллярных измерений методами, не связанными с какими-либо допущениями о краевом угле, например методом максимального давления в капле или методом лежащей капли. Соответствующее сопоставление, однако, было сделано лишь Романовым для свинца в расплаве $\text{LiCl} + \text{KCl}$ при 450°C [113]. Результаты его приведены на рис. 8-7. Сравнительно хорошее совпадение данных, наблюдающееся в этом случае, не гарантирует, однако, такого же совпадения для других металлов и расплавленных солей.

Наряду с электрокапиллярными измерениями большое значение для исследования границы раздела металл/расплав приобрели измерения дифференциальной емкости. Первые измерения емкости ртутного электрода в смесях низкотемпературных расплавленных электролитов были выполнены в [114]. Систематические исследования границы электрод/электролит этим методом были проведены в работах Укше и сотр. [115—121]. Было найдено, что на кривых зависимости емкости от потенциала для стационарных жидких и твердых электродов наблюдается четко выраженный минимум. Часто эти кривые имеют почти симметричную форму, близкую к параболической (рис. 8-8), но иногда на ветвях параболы возникают перегибы или ступеньки (например, в случае систем $\text{Pb}/\text{LiCl} + \text{CsCl}$ [120], $\text{Ag}/\text{NaCl} + \text{KCl}$ [118] и др.). Появление ступенек, по-видимому, связано с адсорбционными процессами, природа которых, однако, не выяснена.

Измеряемая емкость в расплавах галогенидов зависит от частоты переменного тока и поэтому не равна емкости двойного электрического слоя. Однако при достаточно высоких частотах (20 кГц и выше) эта зависимость не столь существенна и отличие измеряемой емкости от емкости двойного слоя не превышает 10—15%. Последний вывод был подтвержден для ряда металлов (Ag, Pt, Mo, Pb, In, Ga, Sb) определением путем дисперсионного анализа частотно-независимой емкости, отвечающей бесконечной частоте переменного тока, из данных, полученных при измерениях в широком

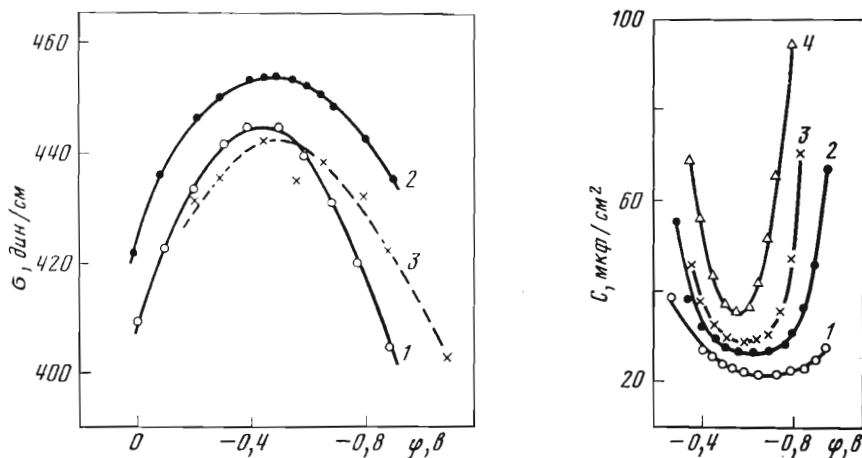


Рис. 8-7. Электрокапиллярные кривые свинца в расплаве $\text{LiCl} + \text{KCl}$

1, 2 — метод капиллярного электрометра соответственно по данным [77] и [92]; 3 — метод максимального давления в капле по данным [113]

Рис. 8-8. Кривые дифференциальной емкости свинцового электрода в расплаве $\text{KCl} + \text{LiCl}$ (1 : 1) при различных температурах

1 — 450; 2 — 600; 3 — 700; 4 — 800° С. Электрод сравнения — $\text{Pb}/\text{KCl} + \text{LiCl}$ (1 : 1), 2,5 мол. % PbCl_2 . По данным [115]

диапазоне частот [105, 106, 110, 122—127]. Частотная зависимость емкости, несомненно, связана с теми же причинами, которые вызывают большие токи поляризации в расплавленных галогенидах, т. е. с фарадеевскими процессами, шунтирующими заряджение двойного слоя. Главное место среди этих процессов, по-видимому, занимает реакция обмена металла со своими ионами в электролите. Это подтверждается незначительной величиной дисперсии емкости на электродах из стеклогуглерода [126], хотя форма и характер C , φ -кривых и их зависимость от температуры и состава электролита в этом случае такие же, как и для других электродов. Аналогичные результаты по емкости в расплавах хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов были получены также в работах [109, 128—135, 154, 155].

Большая часть рассматриваемых измерений была выполнена на стационарных электродах. Жидкие электроды применялись в виде мениска металла в стеклянной U-образной трубке. В работе [135] измерения проводились на капаящем свинцовом электроде. Твердые электроды изготовлялись в виде отрезка цилиндрической проволоки, погруженной свободно в расплав, либо в виде торца впаянной в стекло проволоки. Наличие данных по емкости двойного слоя в расплавах электролитов позволило провести сопоставление измеренных электрокапиллярных кривых с результатами двойного интегрирования C , φ -кривых [115]. Данные, полученные таким путем для Pb в расплавах хлоридов, приведены на рис. 8-9. При проведении интегрирования использовалось значение $\varphi_{e=0}$, найденное из электрокапиллярных измерений, которое практически совпадало с потенциалом

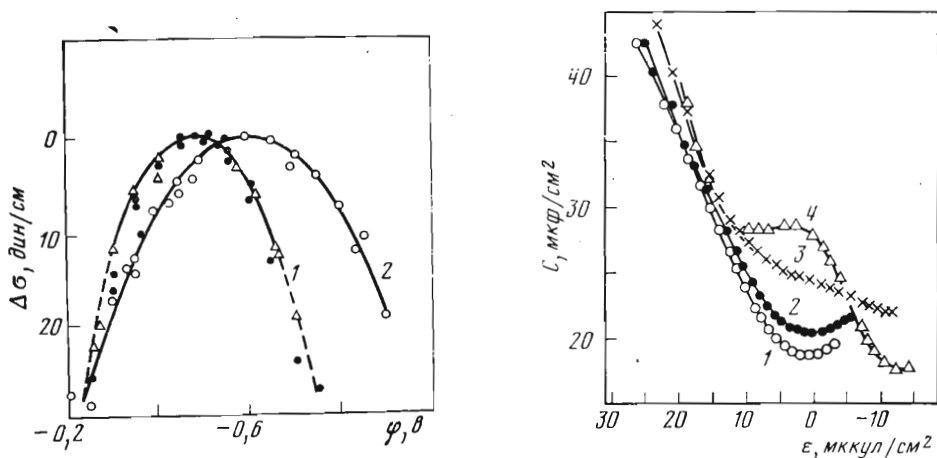


Рис. 8-9. Электрокапиллярные кривые свинца в расплавах NaCl (1) и KCl (2) при 820° С. Кривые получены интегрированием емкостных кривых, точки — опытные данные. Электрод сравнения такой же, как и на рис. 8-8. По данным [115]

Рис. 8-10. Кривые дифференциальной емкости ртутного электрода в расплаве $\text{LiNO}_3 + \text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$ без воды и с добавками различных количеств воды (в расчете на 1 моль нитратов)

1 — безводный расплав, 130° С; 2 — 0,1 моля H_2O , 130° С; 3 — 1,5 моля H_2O , 130° С; 4 — 2,5 моля H_2O , 95° С. По данным [141]

минимума кривой дифференциальной емкости. Хорошее согласие вычисленной и опытной электрокапиллярных кривых подтверждает, что полученные, как указано выше, значения емкости действительно выражают емкость двойного электрического слоя, а показания капиллярного электрометра правильно передают зависимость пограничного натяжения от потенциала².

Минимум на кривой дифференциальной емкости расплавов солей лежит при потенциалах, близких к потенциалу максимума поверхностного натяжения [115]. Однако при сравнении данных, полученных различными исследователями, наблюдается все же разброс, быть может частично связанный с ошибками при сопоставлении потенциалов электродов сравнения, использовавшихся в различных работах. Достаточно полную картину дает табл. 8-3, заимствованная из [136] (с некоторыми добавлениями).

Все потенциалы отнесены к соответствующим значениям для свинцового электрода. Потенциалы максимума электрокапиллярной кривой и минимума емкости для Pb между собой хорошо сходятся. Так, при 450° С среднее значение $\varphi_{e=0}$ в $\text{LiCl} + \text{KCl}$ против электрода сравнения Pb/2,5 ат. % PbCl_2 равно $-0,67$ в [76, 93], а значение $\varphi_{\min} = -0,70$ в [119, 135, 139]. При 700° С расхождение столь же мало [115]. Как видно из табл. 8-3, в ряде случаев потенциалы максимума электрокапиллярной кривой (в таблице —

² По вопросу об истолковании результатов измерения емкости в расплавленных солях см. также дискуссию между Укше и Букун, с одной стороны [110], Грейвзом и Инманом — с другой [109].

Таблица 8-3

Потенциалы максимума электрокапиллярных кривых и минимума емкости
в расплавленных электролитах

Me	LiCl+KCl (450° C)				LiCl+KCl и NaCl+KCl (700° C)			
	э.к. кривые		минимум емкости		э.к. кривые		минимум емкости	
	$\varphi_{E=0}$, в	литера-тура	$\varphi_{E=0}$, в	литера-тура	$\varphi_{E=0}$, в	литера-тура	$\varphi_{E=0}$, в	литера-тура
Pb	0		0		0		0	
Tl	-0,18	[76]	-0,22 *1	[115,118]	-0,11	[93]	-0,32	[115,118]
	-0,10	[93]						
	-0,10	[137]						
Cd	-0,16	[76,77]	—	—	—	—	-0,25	[115,118]
	-0,09	[81]						
	-0,17	[82]						
Ag	—	—	—	—	+0,08 *2	[76]	+0,06	[115,118]
In	-0,07	[93]	-0,05	[115]	-0,06	[92,93]	-0,23	[124]
	-0,04	[86,95]	-0,22	[132]	-0,17 *3	[97,98]		
Zn	-0,08	[76]	—	—	—	—	—	—
	-0,05	[77]						
	-0,15	[91]						
Ga	+0,07	[76]	+0,05	[115,118]	+0,11	[93]	-0,06	[124,132]
	+0,13 *4	[93]	-0,10	[132]				
Sn	+0,24	[76]	+0,19 *1	[132]	+0,30	[93]	+0,15	[132]
	+0,26 *1	[93]					+0,23	[115,118]
	+0,28	[81,91]						
Bi	+0,17	[76]	+0,35	[132]	+0,21	[93]	+0,35	[132]
	+0,24 *1	[93]			+0,25 *3	[97,98]	+0,23	[115,118]
	+0,28	[95]						
Hg	+0,37	[76]	—	—	—	—	—	—
Sb	—	—	—	—	+0,61	[92]	+0,38	[115,118]
					+0,62	[93]	+0,37	[124]
					+0,48 *5	[76]		

*1 500° C.

*2 1050° C. Согласно [138], если $\varphi_{E=0}$, t -зависимость для Pb проэкстраполировать до 1050°, то $\varphi_{E=0}^{\text{Ag}} - \varphi_{E=0}^{\text{Pb}}$ оказывается равным -0,14 в, что хорошо согласуется с данными для водных растворов.

*3 700—800° C NaCl, KCl, RbCl, CsCl.

*4 400° C.

*5 750° C.

э.к. кривые) и минимума дифференциальной емкости весьма близки между собой, хотя в других случаях, как, например, в случае Sb, наблюдаются расхождения порядка 0,2 в (см. также [129, 130]).

Сопоставление измерений емкости и электрокапиллярных данных было выполнено в [140] для Pb в LiCl + KCl в интервале температур 400—

700° С. При 400 и 500° С результаты двойного интегрирования экспериментальной C , φ -кривой, при котором принималось, что минимум на этой кривой соответствует пнз, хорошо сходились с электрокапиллярными данными, полученными в [93]. Однако при более высоких температурах наблюдались расхождения. Величина $C_{\min}$ оставалась постоянной в интервале температур 400—500° С и начинала затем возрастать. Последнее, как и расхождение с электрокапиллярными измерениями, авторы объясняют ростом доли фарадеевского импеданса при температурах, превышающих 500° С.

В случае ртутного электрода в низкотемпературных расплавах нитратов (и перхлоратов) [114, 141—143] потенциал минимальной емкости практически совпадал с пнз ртути в том же расплаве, который определялся из электрокапиллярной кривой или с помощью струйчатого электрода (рис. 8-10). Емкость в минимуме равнялась 19—20 мкф/см^2 , практически не зависела от частоты переменного тока и, несомненно, может рассматриваться, как емкость двойного электрического слоя. При добавлении к расплаву воды емкость в минимуме возрастает, и при больших концентрациях воды на месте минимума возникает «горб», типичный для водных растворов электролитов (см. рис. 8-10).

Эти данные являются веским аргументом в пользу предположения, согласно которому близость потенциала минимума дифференциальной емкости и пнз. расплавленных солей имеет принципиальное значение, хотя законность экстраполяции результатов, полученных с расплавами нитратов при температурах порядка 130° С, на высокотемпературные измерения с расплавами хлоридов может вызвать сомнения.

Современное состояние теории поверхностного слоя расплавов электролитов на границе с металлами не позволяет сделать достаточно определенных выводов по вопросу о совпадении пнз и $\varphi_{\min}$. Вопросу о строении этого слоя был посвящен ряд работ [109, 110, 115, 144—146]. Теория поверхностного слоя на границе расплав/металл должна объяснить основные результаты измерений емкости: параболический характер зависимости емкости от потенциала с ясно выраженным минимумом; величину минимальной емкости, лежащую в пределах 20—70 мкф/см^2 и возрастающую с увеличением температуры (температурный коэффициент емкости, однако, снижается при приближении к температуре плавления твердой соли) [110]; зависимость от радиусов катиона и аниона — минимальная емкость возрастает с увеличением радиуса (поляризуемости) аниона и с уменьшением радиуса катиона. Существование роста минимальной емкости двойного слоя с температурой подвергалось сомнению Грейвзом и Инманом в [109] с ссылкой на работы Бека и Лифшица [147] и Хеуса с сотр. [135]. Однако более тщательный анализ экспериментальных данных не подтверждает выводов [109], сделанных на основании данных Бека и Лифшица. То обстоятельство, что Хеус и сотрудники, производившие измерения с помощью капельного свинцового электрода в $\text{LiCl} + \text{KCl}$, не наблюдали роста $C_{\min}$ с температурой [135], согласно [110] объясняется близостью использованного ими температурного интервала к температуре плавления.

Дискуссия между Укше и Грейвзом по вопросу о температурной зависимости $C_{\min}$ не была доведена до конца из-за кончины д-ра Грейвза. Существенно, что последние опытные данные по C , φ -зависимости для Pb в $\text{LiCl} + \text{KCl}$ при 450° С, полученные Грейвзом (частное сообщение д-ра Грейвза

от декабря 1971 г., любезно переданное автору книги через Е. А. Укше), были весьма близки к данным Укше и Букун (к истории вопроса см. также [148]).

Полученные в расплавах электролитов данные нельзя объяснить исходя из представлений о строении двойного слоя, обычно используемых при трактовке явлений в растворах электролитов. Более вероятно знакопеременное строение двойного слоя, на что впервые обратил внимание Есин [144]³. Такая картина была рассмотрена в [115] и теоретически обоснована Догонадзе и Чизмаджевым [145]. Последние авторы исходят из предположения, что микроструктура в расплаве аналогична структуре соответствующего кристалла. Распределение заряда имеет затухающий осциллирующий характер. В первом слое заряд в расплаве противоположен заряду электрода и превосходит его по величине, во втором слое знак заряда обращается, а величина его уменьшается и т. д. После ряда допущений Догонадзе и Чизмаджев приходят к следующему выражению для минимальной емкости [145]:

$$C_{\min} = \kappa^2 \lambda d^2 / 8\pi^4, \quad (8-2)$$

где d — расстояние от поверхности электрода до первого максимума бинарной функции распределения; λ — обратная величина радиуса корреляции, определяющего размеры области ближнего порядка в расплаве ($1/\lambda > d$); κ — обратная величина дебаевского радиуса. При численном расчете по уравнению (8-2), который приводит к разумной величине $C_{\min} = 50 \text{ мкф/см}^2$, авторы пользовались значением радиуса корреляции, определенным для жидкого цезия, ввиду отсутствия соответствующих данных для солевых расплавов. Наблюдаемый рост $C_{\min}$ с температурой обуславливается уменьшением радиуса корреляции между ионами и, следовательно, ростом λ . Расчет Догонадзе и Чизмаджева сделан для случая равенства радиусов катиона и аниона, что, естественно, приводит к симметричной относительно пнз зависимости емкости от потенциала.

Сотников и Есин [152] предполагают, что избыточные заряды в поверхностном слое расплава существуют в основном в виде катионных или анионных вакансий, концентрация которых определяется законом распределения Больцмана. Принимается также сохранение подобия кристаллического состояния; вокруг каждого иона имеется сфера из z ионов противоположного знака, центр которой может смещаться вблизи поверхности раздела относительно рассматриваемого иона под действием электрического поля. Учитываются только смещения, при которых центр сферы удаляется от поверхности электрода. На основании этих предположений и некоторых спорных допущений о величине энергии переноса вакансий из объема в поверхностный слой и о граничных условиях задачи авторы приходят к следующему количественному выражению для величины емкости:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_K} - \frac{4\pi\delta}{1 - 4\pi\delta\beta|\varepsilon|}. \quad (8-3)$$

³ На возможность знакопеременного расположения зарядов в концентрированных водных растворах электролитов указывалось, исходя из теоретических соображений, в [149, 150]. Такое предположение было также использовано при истолковании некоторых опытных данных в [151].

Здесь C_k — емкость конденсатора, расстояние между обкладками которого равняется радиусу катиона, а диэлектрическая постоянная принята равной 2,7; $\delta^2 = kT/8\pi q^2 c_0 (z - 2)$; $\beta = 8\pi \alpha q c_0 (z - 1)/kT$, где q — заряд вакансии, c_0 — концентрация вакансий в объеме раствора, α — поляризуемость. Из уравнения (8-3) следует, что емкость должна иметь минимальное значение при $\varepsilon = 0$, симметрично возрастать при росте $|\varepsilon|$ и росте температуры. Далее расчет показывает, что емкость должна увеличиваться при переходе от Cl^- к J^- и от Cs^+ к Na^+ , что также находится в согласии с опытом.

Букун и Укше [146] представляют поверхностный слой расплава на границе с металлом как ряд последовательно расположенных конденсаторов. Первый слой у поверхности толщиной a_1 (см. ⁴) содержит в основном ионы знака, противоположного знаку заряда поверхности, с некоторой перезарядкой, относительная величина которой равна β . Во втором слое, находящемся от первого на расстоянии a_2 ($a_2 \approx 2a_1$), преобладают ионы одного знака с зарядом поверхности, в третьем — вновь ионы противоположного знака и т. д., причем эта слоистая структура постепенно нарушается. Схема приводит к выражению для интегральной емкости C_i , согласно которому

$$C_i = \frac{D}{4\pi a_1} \frac{1 - \beta}{1 - k\beta}, \quad (8-4)$$

где D — диэлектрическая постоянная; $k = (a_2 + a_1)/a_1$. Возможность перезарядки определяется числом свободных мест в расплаве, в связи с чем величина β приравнивается $(V_p^{1/2}/V_{кр}^{1/2} - 1)$, где $V_{кр}$ — объем моля кристалла при 0°K , а V_p — объем моля расплава при температуре опыта. Величины a_1 и k рассматривались как эмпирические параметры. При выборе соответствующих значений a_1 и k уравнение (8-4) дает хорошее согласие с опытом для ряда солей в широком интервале температур, причем для k получаются разумные значения (около 3). Естественно ожидаемая корреляция между значениями a_1 и радиусами ионов соли, однако, не реализуется.

Грейвз и Инман [109, 139] считали, что измерения дифференциальной емкости в расплавах из-за возможности процессов электролиза в значительном интервале потенциалов дают не величину $\partial\varepsilon/\partial\phi$, а (в наших обозначениях) $\partial(\varepsilon + A_{\text{Me}+})/\partial\phi$ при более положительных потенциалах и $\partial(\varepsilon - A_{\text{C}+})/\partial\phi$ при более отрицательных, где $A_{\text{Me}+}$ и $A_{\text{C}+}$ — поверхностные избытки соответственно металла электрода и щелочного металла расплава.

Таким образом, по принятой в нашем обзоре терминологии, измеряемая емкость относится не к свободному, а к полному заряду поверхности. По мнению указанных авторов, учет этого обстоятельства делает удивительным хорошее совпадение электрокапиллярных кривых и результатов двойного интегрирования зависимости дифференциальной емкости от потенциала [115]. То, что наклон электрокапиллярной кривой определяется не свободным, а полным зарядом, по-видимому, ускользнуло от их внимания.

⁴ Расстояния a_i — средние расстояния до центров зарядов.

Адсорбция металла электрода и щелочного металла может сказываться на величине измеряемой емкости, в частности, на ее температурной и частотной зависимостях. Однако, судя по тому, что экстраполяция на бесконечную частоту не изменяет существенно форму C , φ -кривой (рис. 8-11) и что кривые дифференциальной емкости стеклоуглерода в расплавах NaCl, KCl и NaCl + KCl по форме и зависимости от температуры [126] схожи с кривыми металлических электродов, этот фактор не имеет решающего значения (согласно частному сообщению д-ра Грейвза, упомянутому выше, в последнем случае следует учесть выделение Cl_2).

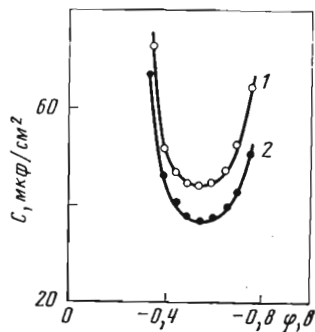


Рис. 8-11. Кривые дифференциальной емкости свинцового электрода в расплаве NaCl + KCl (1 : 1) при 700° С

1 — частота 40 кГц; 2 — экстраполяция на бесконечную частоту. По данным [122]

Приходится признать, что на сегодня ни одна из существующих теорий не дает свободного от произвольных допущений доказательства совпадения $\varphi_{e=0}$ и $\varphi_{\min}$ для общего случая, когда радиусы и поляризуемость катионов и анионов неодинаковы. Только вывод о симметрии C , φ -кривой относительно пнз при предположении о равенстве радиусов и поляризуемости обоих ионов, естественно, не нуждается в таком доказательстве. Поэтому в отличие от случая разбавленных растворов электролитов близость потенциала минимума C , φ -кривой к пнз в расплавах, вообще говоря, можно рассматривать лишь как эмпирически установленную закономерность.

К сожалению, определение потенциала минимума дифференциальной емкости было до сих пор единственным методом, предложенным для определения пнз твердых металлов в расплавах. Несколько определений

$\varphi_{\min}$ для твердых электродов (Ag, Pt, Mo, C) с применением дисперсионного анализа электродного импеданса было проведено Укше и сотр. [105, 122, 123, 126]. Укше и Букун считают, что полученные значения $\varphi_{\min}$, а именно $\sim 0,2$ в для Pt [122] и $-0,55$ в для Mo [123] в KCl + NaCl при 700° С (против Pb/2,5 ат. % PbCl₂), близки к пнз. Для стеклоуглерода в тех же условиях и по тому же электроду сравнения $\varphi_{\min} = 0,66$ в [126, 153], откуда $\varphi_{\min}^C - \varphi_{\min}^{Pb} = 1,11$. При 800—820° С та же величина составляет 1,1 в в KCl и 1,05 в в NaCl.

Определение пнз по величине $\varphi_{\min}$ было проведено для большого числа твердых электродов в работах [133, 134, 154—156]. При частотах, превышающих 1—2 кГц, измеренная емкость не зависела от частоты и рассматривалась как емкость двойного слоя. Однако активное сопротивление, исправленное на сопротивление электролита, при этом не исчезало (при изменении условий измерения наблюдалось постоянство фазового угла между емкостью и сопротивлением [157], что противоречит предположению о чисто двойнослойном характере емкости [158])⁵. Минимальное значение емкости составляло в большинстве случаев 110—120 мкф/см²,

⁵ Городынский и др. [159] дают иное истолкование значениям фазового угла, отличным от 90°, с которым, однако, нельзя согласиться.

Таблица 8-4
Потенциалы минимума емкости в расплаве KCl + NaCl

Металл	$\varphi_{\min}, \text{ в}$	Металл	$\varphi_{\min}, \text{ в}$	Металл	$\varphi_{\min}, \text{ в}$
Ta	-0,25	Fe	-0,68	Ti	-1,05
Ni	-0,42	Cu	-0,69	Be	-1,36
Ag	-0,50	Cr	-0,84	Mn	-1,40
Co	-0,60	Zr	-0,86		

примерно в 3 раза превышая значение $C_{\min}$ для жидких металлов, что авторы связывают с пористостью поверхности. Для монокристалла Be $C_{\min} \approx 40 \text{ мкф/см}^2$. Переход от хлоридов к иодидам вызывал, как и в случае жидких металлов, повышение $C_{\min}$ без изменения $\varphi_{\min}$, а переход от KCl к NaCl и LiCl — повышение $C_{\min}$ и смещение $\varphi_{\min}$ к более положительным потенциалам. Найденные авторами значения $\varphi_{\min}$ в KCl + NaCl при 700° С, которые истолковываются ими как пнз, сведены в табл. 8-4 после пересчета на электрод сравнения Pb/2,5 ат. % PbCl₂. В цитируемых работах электродом сравнения служил электрод KCl + NaCl, 10 вес. % AgCl; воспроизводимость составляла $\pm 0,05 \text{ в}$.

Почти с самого начала исследования электрокапиллярных явлений в расплавах особое внимание привлекал вопрос о связи между величиной разности пнз в расплавах и растворах [75]. Корректная трактовка его осложняется тем обстоятельством, что на изменение природы растворителя в этом случае накладывается еще существенное изменение температуры. Обозначая индексом L величины, относящиеся к границе металл/расплав электролита, и следуя [136], можно написать

$$(\varphi_{\varepsilon=0}^{\text{Me}_1} - \varphi_{\varepsilon=0}^{\text{Me}_2})_{\text{H}_2\text{O}} - (\varphi_{\varepsilon=0}^{\text{Me}_1} - \varphi_{\varepsilon=0}^{\text{Me}_2})_{\text{L}} = \Delta T \frac{\partial \Delta W_{\text{е}}}{\partial T} + (\Delta W_{\text{пл}}^{\text{Me}_1} - \Delta W_{\text{пл}}^{\text{Me}_2}) + \\ + [(\Delta_{\text{Me}_1}^{\text{H}_2\text{O}} \psi)_{\varepsilon=0} - (\Delta_{\text{Me}_2}^{\text{H}_2\text{O}} \psi)_{\varepsilon=0} + (\Delta_{\text{Me}_1}^{\text{L}} \psi)_{\varepsilon=0} - (\Delta_{\text{Me}_2}^{\text{L}} \psi)_{\varepsilon=0}]. \quad (8-5)$$

Возможное различие между разностями $\varphi_{\varepsilon=0}$ в водной среде и в расплаве складывается, таким образом, из разности температурных зависимостей работ выхода обоих металлов, изменения разности работ выхода в результате плавления металлов $\Delta W_{\text{пл}}^{\text{Me}_1} - \Delta W_{\text{пл}}^{\text{Me}_2}$, если таковое происходит в рассматриваемом температурном интервале ΔT , и, наконец, из изменения разности Вольта-потенциалов на границе незаряженный металл/электролит при переходе от воды к расплаву. Возможность изменения работы выхода при плавлении вытекает из различия работ выхода для разных граней монокристалла. Поэтому сравнение между водными растворами и расплавами было бы целесообразно проводить, не изменяя агрегатного состояния металлов, а в случае невыполнимости этого условия использовать для твердых металлов данные, относящиеся к поликристаллическим образцам, для которых значения пнз разных граней усредняются (см., однако, гл. 5) и можно ожидать малого изменения пнз при плавлении.

Опубликованные сведения о температурном коэффициенте работы выхода недостаточно надежны. Теоретический анализ показывает, что основ-

ной вклад в dW_e/dT дает изменение энергии Ферми, вызванное расширением решетки, и изменение среднего электростатического потенциала, обусловленное зависимостью колебаний атомов решетки от температуры. Оба эффекта приводят к dW_e/dT порядка константы Больцмана, т. е. $8,6 \cdot 10^{-5}$ эв/К, но противоположного знака. Таким образом, суммарный температурный коэффициент не должен выходить за пределы величин порядка 10^{-5} эв/К. Экспериментальные исследования последних лет дали значения dW_e/dT для вольфрама $+11 \cdot 10^{-5}$, для Мо $+8 \cdot 10^{-5}$ и для Ni $-3 \cdot 10^{-5}$ эв/К [160, 161]. Отсюда следует, что при изменении температуры на $400-700^\circ$ вклад температурной зависимости работы выхода в сдвиг нулевой точки не должен превышать $0,05-0,10$ э.

Вопрос об учете влияния разницы температур еще более упрощается, если учесть результаты работ [93]. Как следует из измерений Присекиной и Кузнецова, разность пнз олова, висмута, галлия, свинца, индия и таллия в расплаве $\text{LiCl} + \text{KCl}$ в температурном интервале $400-750^\circ$ практически не зависит от T (рис. 8-12). Хотя, как справедливо указывает Грейвз [162], отсюда нельзя сделать вывод о независимости пнз в расплавах от T , несомненно, что температурной зависимостью разностей пнз в первом приближении можно пренебречь. Следовательно, можно использовать полученные в расплавах значения разностей пнз для сравнения с аналогичными величинами, определенными в водных растворах. Основное значение при сопоставлении разностей пнз в растворах и расплавах следует, таким образом, приписать величине, заключенной в квадратные скобки в уравнении (8-5). Экспериментальных данных по определению Вольта-потенциалов в расплавах нет. Как уже упоминалось, Трасатти предполагает, что разность пнз в расплавах количественно совпадает с разностью работ выхода. Это означало бы, согласно (8-5), что величина $(\Delta_{\text{Me}_2}^L \psi)_{\epsilon=0} - (\Delta_{\text{Me}_1}^L \psi)_{\epsilon=0}$ равна нулю, т. е. что при соприкосновении расплава с незаряженным жидким металлом поверхностные скачки потенциала аддитивно складываются или что по крайней мере отклонения от аддитивности не зависят от природы металла. Частичное подтверждение последнего предположение как будто бы находит в данных Смирнова и сотр. Согласно [98, 99], пограничное натяжение на границе между незаряженными жидкими свинцом, индием и висмутом и расплавами галогенидов щелочных металлов и поверхностное натяжение галогенидов при изменении природы катиона от Na^+ до Cs^+ изменяются параллельно (рис. 8-13). Это делает вероятным независимость изменения χ -потенциала соли при соприкосновении с незаряженным металлом от природы катиона.

Обширный экспериментальный материал по влиянию природы металла на величину работы адгезии между незаряженным металлом и расплавленной эвтектикой $\text{LiCl} + \text{KCl}$ при 450°C собран Кузнецовым и сотр. [81-96, 138]. В этих работах были сопоставлены поверхностные натяжения σ_1 и σ_2 и пограничные натяжения σ_{12} при пнз для систем $\text{Tl}-\text{Bi}$, $\text{Te}-\text{Tl}$, $\text{Cd}-\text{Sn}$, $\text{Cd}-\text{Bi}$, $\text{Zn}-\text{Sn}$, $\text{Cd}-\text{Sb}$, $\text{Te}-\text{Ag}$, $\text{Tl}-\text{Sn}$. Поверхностное натяжение определялось по методу максимального давления в капле. Как правило, кривые, выражающие зависимость обеих величин от состава сплава, весьма сходны (рис. 8-14, а), причем межфазное натяжение при пнз на $10-20$ дин/см меньше поверхностного натяжения. Согласно формуле Дюпре,

$$\sigma_{12} = \sigma_1 + \sigma_2 - A_{12}.$$

(8-6).

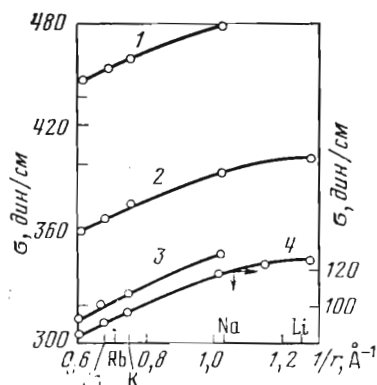
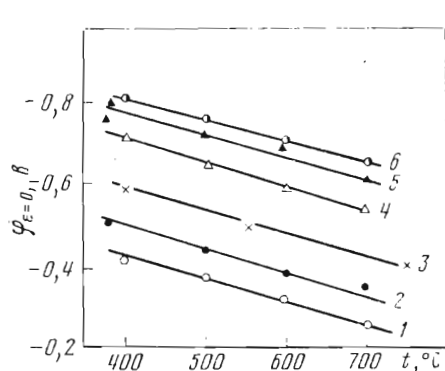


Рис. 8-12. Зависимость пнз некоторых металлов от температуры в эвтектике LiCl + KCl

1 — Sn; 2 — Bi; 3 — Ga; 4 — Pb; 5 — In; 6 — Tl. Электрод сравнения — Pb/2,5 мол.% PbCl₂. По данным [93]

Рис. 8-13. Зависимости пограничного натяжения при $\varphi_{\epsilon=0}$ для индия (1), свинца (2) и висмута (3) и поверхностного натяжения хлоридов щелочных металлов (4) от обратного радиуса катиона щелочного металла при 800° С. По данным [98]

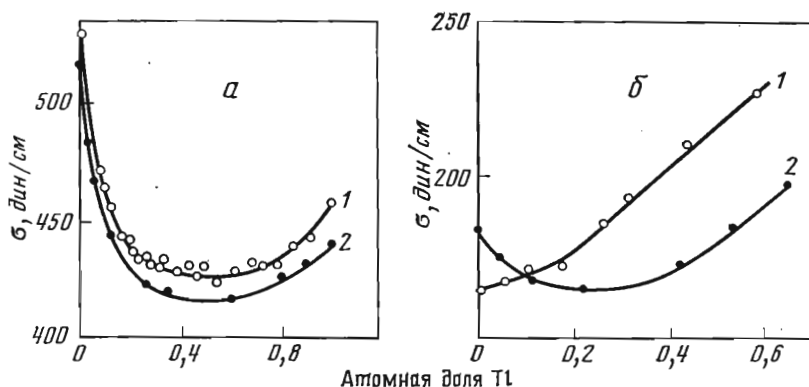


Рис. 8-14. Изотермы поверхностного натяжения в вакууме (1) и межфазного натяжения на границе с электролитом (эвтектическая смесь LiCl + KCl) при пнз (2) для сплавов Tl + Sn (a) и Te + Tl (б). По данным [138]

Это дает для работы адгезии A_{12} при 450° С величины порядка 135—145 эрг/см², т. е. близкие к наблюдаемым при соприкосновении незаряженной ртути с водными растворами (~ 125 эрг/см²)⁶. Выпадает из этого правила Te [138]. Межфазное натяжение в случае Te составляет 180 дин/см и превышает σ_{Te} лишь на ~ 20 дин/см, что соответствует величине $A_{12} = 105$ эрг/см², т. е. значительно меньшей, чем в случае настоящих металлов. Зависимости поверхностного натяжения сплавов Te—Tl и межфаз-

⁶ Основываясь на данных по σ_{Me} , приведенных в [163], Смирнов и др. [98] приходят к значению 105 эрг/см² для Bi, что, вероятно, ошибочно.

Таблица 8-5

Сравнение потенциалов нулевого заряда в водных растворах и в расплавленных солях

Me	$\Delta\varphi_{\varepsilon=1, \text{ в}}$			$\Delta W_{\text{е, вв}}$
	водные растворы	LiCl + KCl (450°C)	LiCl(NaCl+KCl) (700°C)	
Te	1,16 (?)	1,05	0,83	0,73
Hg	0,37 (0,36)	0,44	—	0,49
Sb	0,41	—	0,56	0,55
Sn	0,18*(0,26)	0,27	0,30	0,34
Bi	0,17 (0,19)	0,27	0,30	0,28
Pb	0,00 (0,00)	0,00	0,00	0,00
In	-0,09 (0,02)	-0,05	-0,07	0,07
Ga	-0,13 (0,18)	0,09	0,06	0,24
Tl	-0,15	-0,11	-0,11	-0,17
Cd	-0,19 (0,01)	-0,15	—	0,04

ного натяжения для той же системы при пнз от состава даны на рис. 8-14, б.

При наличии заметного взаимодействия между расплавом и незаряженным металлом вряд ли можно предположить, что при соприкосновении расплава хлоридов с незаряженными металлами строго выполняется условие аддитивности скачков потенциала (см. гл. 7):

$$(\Delta_L^{\text{Me}\psi})_{\varepsilon=0} = \chi^{\text{L}} - \chi^{\text{Me}} + (\Delta_L^{\text{Me}\psi})_{\varepsilon=0} = 0. \quad (8-7)$$

Однако возможно, что в расплавах отклонение от аддитивности в ряде случаев не очень зависит от природы металла и что лишь теллур является исключением.

В табл. 8-5 сопоставлены значения $\varphi_{\varepsilon=0}^{\text{Me}} - \varphi_{\varepsilon=0}^{\text{Pb}}$ в водных растворах и в расплавленных солях.

Значения в водных растворах взяты из табл. 5-2 в гл. 5, кроме значения для Te, данные для которого были получены в работах Ребиндера и сотр. [164] ⁷. В скобках, там, где это было возможно, приведены значения сдвига пнз, исправленные на ориентацию воды, как это было разъяснено в гл. 7, т. е. значения $\varphi_{\varepsilon=q}^{\text{Me}} - \varphi_{\varepsilon=q}^{\text{Pb}}$ при отрицательных $\varepsilon = q$. Во втором и третьем столбцах приведены значения $\varphi_{\varepsilon=0}^{\text{Me}} - \varphi_{\varepsilon=0}^{\text{Pb}}$, определенные по положению максимума электрокапиллярной кривой в расплавах галогенидов ⁸. При наличии довольно значительного разброса опытных значений

⁷ Возможно, однако, что эти данные ($\varphi_{\varepsilon=0} \approx 0,6$) относятся к окисленной поверхности. В [165] по положению минимума на C, φ -кривых было найдено существенно отличное значение $\varphi_{\varepsilon=0}^{\text{Te}} \approx -0,02 \pm 0,05 \text{ в}$ (н.в.э.), что соответствовало бы $\Delta\varphi_{\varepsilon=0} \approx 0,6 \text{ в}$. Вид полученных в [165] C, φ -кривых вызывает, однако, сомнения в надежности результата. Вопрос о значении пнз Te в водных растворах следует считать открытым.

⁸ Представляется правильным исходить из этих данных, а не из значений потенциалов минимума дифференциальной емкости, несмотря на, вероятно, большую точность определения последних, из-за отсутствия на сегодня достаточного теоретического обоснования для приравнивания потенциала минимума емкости в расплавах электролитов пнз.

Таблица 8-6

Сравнение сдвигов потенциалов ненулевого заряда и работ выхода при добавлении Me_2 к Me_1

Me_1	Me_2	$\Delta\varphi_{\varepsilon=0}, \text{ в}$	$\Delta W_e, \text{ в}$
Sn	0,15% Te	-0,18	-0,15
	23,8% Tl	0,24	0,17
	53,0% Cd	0,27	0,25
Bi	3,6% Te	-0,25	-0,30
	9,0% Te	-0,33	-0,35
Tl	50,5% Te	-0,67	-0,65

пришлось сделать некоторый выбор на основании обсуждений с В. А. Кузнецовым. Выбранные значения не очень отличаются от величин, приведенных в [76]. В последнем столбце приведены значения $\Delta W_e = W_e^{Me} - W_e^{Pb}$, взятые из сводки Трасатти [166], кроме значения для Te, заимствованного из [167], поскольку в сводке Трасатти Te нет.

В целом согласие между значениями $\Delta\varphi_{\varepsilon=0}$ в водных растворах, $\Delta\varphi_{\varepsilon=0}$ в расплавах галогенидов и величинами ΔW_e можно считать удовлетворительным. Аналогичный вывод сделан и в [168]. Исправление на эффект ориентации диполей воды приводит к тому, что для Ga знак величин $\Delta\varphi_{\varepsilon=0}$ в водной среде и в расплавах становится одинаковым.

При теперешнем состоянии техники измерений в расплавах полностью сравнимыми можно считать лишь данные, полученные одним и тем же исследователем. Наиболее надежное сопоставление величин $\Delta\varphi_{\varepsilon=0}$ в расплавах хлоридов и величин ΔW_e было проведено Кузнецовым и сотр. [85, 87], к сожалению, лишь в ограниченных масштабах. Величина ΔW_e определялась не по разности работ выхода, измеренных в независимых опытах, а непосредственно по смещению характеристики диода при переходе от струйчатого электрода из металла Me_1 к сплаву $Me_1 + Me_2$. Чтобы снизить опасность загрязнения одного металла парами другого, в качестве металла Me_1 выбирался металл с более высокой упругостью пара. Результаты этих измерений приведены в табл. 8-6. Точность измерения ΔW_e оценивается авторами в $\pm 0,05 \text{ в}$. Содержание второго компонента в Me_2 дано в атомных %.

В этих опытах Кузнецова и сотрудников достигнуто наибольшее приближение между разностью пнз в расплавах галогенидов и разностью работ выхода (среднее квадратичное отклонение всего 0,04 в). Остается, однако, пока неясным, можно ли распространить эти выводы на более широкий круг объектов.

Мы не пытались охватить в этой главе весь материал, относящийся к высокотемпературным электрокапиллярным явлениям, ограничиваясь теми системами, для которых возможно хотя бы приближенное сопоставление с водными растворами. Упомянем лишь, что были также проделаны измерения зависимости пограничного натяжения меди, серебра, золота, никеля и его сплавов с кремнием в оксидных расплавах ($CaO + SiO_2 + Al_2O_3$) при температуре $\sim 1500^\circ \text{C}$ [169, 170]. Наконец, в послед-

нее время отработан метод определения пнз расплавленного металла на границе с твердым электролитом (ZrO_2) по зависимости краевого угла смачивания от поляризации [174, 172]. Результаты этих работ, однако, немногочисленны, что не дает оснований для их теоретических обобщений.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Gouy.— Ann. chim. et phys., (8), 9, 75 (1906).
2. A. Frumkin.— Z. phys. Chem., 103, 43 (1923).
3. R. Payne.— Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, vol. 7. New York — London — Sidney — Toronto. P. Delahay, C. Tobias (Eds.). J. Wiley, 1970, p. 4; Электрохимия металлов в неводных растворах. М., «Мир», 1974, с. 82.
4. D. Schiffrin.— In: Electrochemistry. Specialist periodical reports, vol. 1. G. Hills (Ed.). London, Chem. Soc., 1970, p. 223; Electrochemistry. Specialist periodical reports, vol. 2. G. Hills (Ed.). London, Chem. Soc., 1972, p. 169.
5. R. Payne.— In: Physical Chemistry of Organic Solvent Systems. London — N. Y., 1974, p. 733.
6. Я. Дойлидо, Р. В. Иванова, Б. Б. Дамаскин.— Электрохимия, 6, 3 (1970).
7. Sang Hyung Kim, T. Andersen, H. Eyring.— J. Phys. Chem., 74, 4555 (1970).
8. P. Champion.— Comp. rend. Acad. sci. (C), 269, 545, 1159 (1969); 272, 987, 1090 (1971).
9. S. Minc, A. Muszalska.— Roczn. Chem., 43, 1569 (1969).
10. R. Payne.— J. Phys. Chem., 73, 3598 (1969); J. Electroanal. Chem., 41, 145 (1973).
11. В. Ф. Иванов, Б. Б. Дамаскин, Л. Ф. Майорова.— Электрохимия, 6, 382 (1970).
12. И. М. Ганжина, Б. Б. Дамаскин, Р. В. Иванова.— Электрохимия, 6, 709, 1540 (1970).
13. Р. Р. Салем.— Ж. физ. химии, 43, 2876 (1969); Электрохимия, 11, 1096 (1975).
14. В. Д. Безуглый, Л. А. Коршиков, В. Б. Титова.— Электрохимия, 6, 1150 (1970); 7, 1752 (1971).
15. Р. И. Каганович, Б. Б. Дамаскин, М. К. Каишева.— Электрохимия, 6, 1359 (1970).
16. В. А. Кузнецов, Н. Г. Васильевич, Б. Б. Дамаскин.— Электрохимия, 6, 1339 (1970).
17. И. М. Ганжина, Б. Б. Дамаскин.— Там же, с. 1715.
18. G. Nitis, G. Schmid.— Electrochim. acta, 16, 463 (1971).
19. G. Hills, R. Reeves.— J. Electroanal. Chem., 38, 1 (1972); 41, 213 (1973).
20. Б. Б. Дамаскин, В. Ф. Иванов, В. Ф. Балашов, В. Ф. Хонина.— Электрохимия, 7, 127, (1971).
21. Д. И. Джапаридзе, Ш. С. Джапаридзе, Б. Б. Дамаскин.— Там же, с. 1305, 1535.
22. J. Jastrzebska.— Electrochim. acta, 16, 1693 (1971); 17, 15 (1972); 18, 1 (1973).
23. Э. К. Петъярв, К. А. Коляк, У. В. Пальм.— Электрохимия, 8, 100, 104 (1972).
24. Р. В. Иванова, Б. Б. Дамаскин, Т. А. Северова.— Там же, с. 767.
25. Р. В. Иванова, М. Г. Фомичева.— Там же, с. 1252.
26. W. Fawcett, R. Loutfy.— J. Electroanal. Chem., 39, 185 (1972).
27. Н. Б. Григорьев, С. А. Фатеев, И. А. Багоцкая.— Электрохимия, 8, 1525, 1633 (1972).
28. М. К. Каишева, Б. Б. Дамаскин, Р. И. Каганович.— Электрохимия, 8, 1642 (1972); 9, 94 (1973); 10, 1725 (1974); 11, 431 (1975).
29. Т. А. Северова, Р. А. Иванова, Б. Б. Дамаскин.— Электрохимия, 9, 873 (1973); 12, 646, 1715 (1976).
30. Д. И. Джапаридзе, А. Э. Кахадзе, В. А. Чагелишвили.— Электрохимия, 9, 1318 (1973).
31. Э. К. Петъярв, У. В. Пальм.— Электрохимия, 9, 1343, 1836 (1973); 11, 139, 313, 1584 (1975); 12, 621, 806 (1976).
32. И. А. Багоцкая, С. А. Фатеев, Н. Б. Григорьев, А. Н. Фрумкин.— Электрохимия, 9, 1676 (1973).
33. W. Fawcett.— J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 69, 634 (1973).
34. W. Fawcett, M. Mackey.— J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 69, 1153 (1973); 70, 947 (1974).

35. Э. К. Петъяре, У. В. Пальм.— В кн.: Двойной слой и адсорбция на твердых электродах, IV. Изд. Тартуского ун-та, 1975, с. 242.
36. М. Г. Вяртныу, Э. К. Петъяре, У. В. Пальм.— Электрохимия, 11, 483, 1849 (1975); Уч. зап. Тартуского ун-та, вып. 378, 36 (1976).
37. Н. Б. Григорьев, Ю. М. Поваров.— Электрохимия, 12, 471 (1976).
38. З. Н. Ушакова, В. Ф. Иванов.— Там же, с. 485.
39. K. Yamamoto, S. Hayano.— Bull. Chem. Soc. Japan, 49, 20 (1976).
40. M. Jurkiewicz-Herbich.— Roczn. Chem., 50, 515 (1976).
41. B. Damaskin, U. Palm, M. Väärtnõu.— J. Electroanal. Chem., 70, 103 (1976).
42. Р. В. Иванова, Б. Б. Дамаскин.— Электрохимия, 12, 555 (1976).
43. E. Guggenheim.— J. Phys. Chem., 33, 842 (1929); 34, 1540, 1758 (1930).
44. B. Jakuszevski, S. Partyka, M. Przasnyski.— Roczn. Chem., 46, 921 (1972).
45. B. Jakuszevski, H. Scholl.— Electrochim. acta, 17, 1105 (1972).
46. B. Jakuszevski, M. Przasnyski, A. Siekowska.— Bull. Acad. sci. pol. Ser. sci. chim., 43, 20 (1972); Roczn. Chem., 47, 357 (1973).
47. B. Jakuszevski, M. Przasnyski, H. Scholl, A. Siekowska.— Electrochim. acta, 20, 119 (1975).
48. B. Jakuszevski, Z. Kozlowski.— Roczn. Chem., 36, 1873 (1962); 38, 93 (1964).
49. B. Jakuszevski, Z. Kozlowski.— Soc. Sci. Lodz. Acta Chim., 9, 25 (1964); 10, 5 (1965); 11, 5 (1966).
50. B. Jakuszevski, Z. Kozlowski, W. Granosik.— Soc. Sci. Lodz. Acta chim., 13, 15 (1968).
51. Z. Kozlowski, A. Nast.— Soc. Sci. Lodz. Acta chim., 13, 21 (1968).
52. B. Jakuszevski.— Bull. Acad. pol. sci. Ser. Sci. chim., 9, 11 (1961).
53. D. Grahame.— J. Amer. Chem. Soc., 76, 4819 (1954).
54. М. Салье, У. Пальм.— Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 332, 71 (1974).
55. A. Frumkin.— Ergebn. exakt. Naturwiss., 7, 235 (1928).
56. D. Grahame.— Z. Elektrochem., 59, 740 (1955).
57. В. Д. Безуглый, Л. А. Коршиков.— Электрохимия, 1, 1422 (1965).
58. A. Frumkin, N. Polianovskaya, N. Grigoryev, I. Bagotskaya.— Electrochim. acta, 10, 793 (1965).
59. A. Frumkin, I. Bagotskaya, N. Grigoryev.— Denki Kagaku, 43, 2 (1975).
60. A. Frumkin, I. Bagotskaya, N. Grigoriev.— Z. phys. Chem., 98, 3 (1975); Л. М. Дубова, И. А. Багоцкая.— Электрохимия, 13, 64 (1977).
61. И. А. Багоцкая, А. М. Калюжная.— Электрохимия, 12, 1043 (1976).
62. G. Hills.— J. Phys. Chem., 73, 3591 (1969).
63. G. Hills, R. Payne.— Trans. Faraday Soc., 61, 326 (1965).
64. W. Pack, T. Andersen, H. Eyring.— J. Phys. Chem., 71, 1891 (1967).
65. R. Barradas, J. Sedlak.— Electrochim. acta, 17, 67 (1972).
66. Z. Koczorowski, Z. Figaczewski.— Roczn. Chem., 44, 191 (1970).
67. S. Minz, J. Andrzejczak.— Roczn. Chem., 40, 1547 (1966).
68. J. Garnish, R. Parsons.— Trans. Faraday Soc., 63, 1754 (1967).
69. V. Endrasic.— J. Electroanal. Chem., 26, 157 (1969).
70. R. Parsons.— J. Electroanal. Chem., 59, 229 (1975).
71. B. Damaskin.— J. Electroanal. Chem., 75, 359 (1977).
72. G. Luggin.— Z. phys. Chem., 16, 677 (1895).
73. G. v. Hevesy, R. Lorenz.— Z. phys. Chem., 74, 443 (1910).
74. С. В. Карпачев, А. Г. Стромберг.— Ж. физ. химии, 7, 754 (1936); Z. physik. Chem., A, 176, 182 (1936).
75. С. В. Карпачев, А. Г. Стромберг.— Ж. физ. химии, 13, 1831 (1939); Acta physicochim. URSS, 12, 523 (1940).
76. С. В. Карпачев, А. Г. Стромберг.— Ж. физ. химии, 18, 47 (1944).
77. А. Г. Стромберг, Т. В. Чукина.— Там же, с. 234.
78. С. В. Карпачев, В. П. Кочергин, Е. Ф. Иордан.— Ж. физ. химии, 22, 521 (1948).
79. С. В. Карпачев, М. В. Смирнов.— Ж. физ. химии, 21, 1205 (1947).
80. С. В. Карпачев, Э. И. Родигина.— Ж. физ. химии, 23, 953 (1949).
81. В. А. Кузнецов, В. П. Кочергин, М. В. Тищенко, Е. Г. Позднышева.— ДАН СССР, 92, 1197 (1953).
82. В. А. Кузнецов, Т. Д. Дьякова, М. П. Мальцева.— Ж. физ. химии, 33, 1551 (1959).
83. В. А. Кузнецов, Л. С. Загайнова, М. П. Клевцова, З. А. Шеврина.— Научные докл. высшей школы. Химия и хим. технол., № 2, 268 (1959).

84. В. А. Кузнецов, Л. С. Загайнова, Г. П. Иванова, М. П. Клевцова.— Ж. физ. химии, **34**, 1077 (1960).
85. В. А. Кузнецов, М. П. Клевцова, Л. С. Загайнова, Л. С. Вайнтрауб, Т. А. Коробова.— Там же, с. 1345.
86. В. А. Кузнецов, Л. С. Загайнова.— Ж. физ. химии, **35**, 1640 (1961).
87. В. А. Кузнецов, Л. С. Загайнова, Н. П. Логинова, И. Я. Любимцева, Н. С. Оноприенко, Л. Е. Цимбал.— ДАН СССР, **138**, 156 (1961).
88. В. А. Кузнецов, Р. И. Синянская, Г. Н. Портная, М. П. Волюнская.— Изв. высш. учебн. заведений. Химия и хим. технол., **5**, 428 (1962).
89. В. А. Кузнецов, В. И. Аксенов, М. П. Клевцова.— ДАН СССР, **128**, 763 (1959).
90. М. П. Волюнская, В. А. Кузнецов, С. Я. Баланова.— Ж. физ. химии, **37**, 186 (1963).
91. В. А. Кузнецов, Л. С. Загайнова, А. А. Дьякова, А. А. Котегова.— Электрохимия, **1**, 676 (1965).
92. Т. Н. Присекина, В. А. Кузнецов, А. М. Нефедова.— Электрохимия, **3**, 1385 (1967).
93. Т. Н. Присекина, В. А. Кузнецов, Н. П. Малытина.— Электрохимия, **2**, 1307 (1966); Т. Н. Присекина. Канд. дис. Свердловск, 1967.
94. Т. Н. Присекина, В. А. Кузнецов.— В кн.: Поверхностные явления в расплавах и возникающих на них твердых фазах. Нальчик, изд. КБГУ, 1965, с. 358.
95. Н. П. Конюхова, В. А. Кузнецов, Н. А. Дудина.— Электрохимия, **6**, 108 (1970).
96. Н. П. Конюхова, В. А. Кузнецов, Г. Ф. Карасева.— Там же, с. 716.
97. М. В. Смирнов, В. П. Степанов, А. Ф. Шаров.— ДАН СССР, **197**, 631 (1971).
98. М. В. Смирнов, В. П. Степанов, А. Ф. Шаров, В. И. Минченко.— Электрохимия, **8**, 994 (1972).
99. М. В. Смирнов, В. П. Степанов, А. Ф. Шаров.— Электрохимия, **9**, 147 (1973).
100. М. В. Смирнов. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах. М., «Наука», 1973.
101. В. П. Степанов, М. В. Смирнов.— ДАН СССР, **227**, 403 (1976).
102. М. В. Смирнов, А. Ф. Шаров, В. П. Степанов.— Электрохимия, **12**, 597, 600, 1728 (1976).
103. H. Laitinen, W. Ferguson, R. Osteryoung.— J. Electrochem. Soc., **104**, 516 (1957).
104. J. Raynor.— Ber. Bunsengesel. physik. Chem., **67**, 360 (1963).
105. Н. Г. Букун, Е. А. Укше, Н. С. Ткачева.— Электрохимия, **4**, 1409 (1968).
106. Е. А. Укше, Н. Г. Букун, Н. С. Ткачева.— Электрохимия, **6**, 787 (1970).
107. T. Reddy.— J. Electroanal. Chem., **11**, 77 (1966).
108. А. Ф. Шаров. Канд. дис. Свердловск, Ин-т электрохимии УНЦ АН СССР, 1972.
109. A. Graves, D. Inman.— J. Electroanal. Chem., **25**, 357 (1970).
110. E. Ukshe, N. Bukun.— J. Electroanal. Chem., **32**, 283 (1971).
111. В. К. Семенченко. Поверхностные явления в металлах и сплавах. М., ГИТТЛ, 1957.
112. Л. Л. Кунин. Поверхностные явления в металлах. М., Металлургиздат, 1955.
113. В. Н. Романов. Канд. дис. Л., Политехн. ин-т, 1955.
114. J. Randles, W. White.— Z. Elektrochem., **59**, 666 (1955).
115. E. Ukshe, N. Bukun, D. Leikis, A. Frumkin.— Electrochim. acta, **9**, 431 (1964); Е. А. Укше, Н. Г. Букун, Д. И. Лейкис, А. Н. Фрумкин.— В кн.: Основные вопросы современной теоретической электрохимии, М., «Мир», 1965, с. 239; Е. А. Укше, И. В. Томских.— ДАН СССР, **150**, 347 (1963).
116. Е. А. Укше, Н. Г. Букун, Д. И. Лейкис.— ДАН СССР, **135**, 1183 (1960).
117. Е. А. Укше, Н. Г. Букун, Д. И. Лейкис.— Изв. АН СССР. ОХН, № 1, 31 (1963).
118. Е. А. Укше, Н. Г. Букун, Д. И. Лейкис.— Ж. физ. химии, **36**, 2322 (1962).
119. Н. Г. Букун, Е. А. Укше.— Ж. физ. химии, **37**, 1401 (1963).
120. Е. А. Укше, Н. Г. Букун.— Ж. неорг. химии, **9**, 944, 1766, 2494 (1964); **10**, 552, 729, 731, 1008 (1965).
121. Н. Г. Букун, Г. Н. Свалов.— Ж. неорг. химии, **11**, 1988 (1966).
122. Е. А. Укше, Н. Г. Букун, Н. С. Ткачева.— Электрохимия, **5**, 1421 (1969).
123. Н. Г. Букун, Н. С. Ткачева, Е. А. Укше.— Электрохимия, **6**, 1215 (1970).
124. Р. А. Алексеева, Н. Г. Букун, В. А. Кузнецов, Е. А. Укше.— Электрохимия, **7**, 1357 (1971).
125. Р. А. Алексеева, Н. Г. Букун.— Электрохимия, **8**, 474 (1972).

126. Н. Г. Букун, Н. С. Ткачева.— Электрохимия, 5, 596 (1969).
127. Е. А. Укше. Докт. дис. Ин-т электрохимии АН СССР. М., 1964.
128. Н. Laitinen, D. Roe.— Coll. Czech. Chem. Commun., 25, 3065 (1960).
129. Р. А. Алексеева, В. А. Кузнецов.— Электрохимия, 4, 1351 (1968).
130. Р. А. Алексеева, В. А. Кузнецов, М. И. Таланова.— Там же, с. 95.
131. Р. А. Алексеева, В. А. Кузнецов, Г. А. Озорнина.— Электрохимия, 3, 1244 (1967).
132. Р. А. Алексеева, В. А. Кузнецов.— Электрохимия, 5, 1475 (1969).
133. Ю. К. Делимарский, В. С. Кизно.— Укр. хим. ж., 30, 1156 (1964).
134. Ю. К. Делимарский, В. С. Кизно.— Электрохимия, 5, 145 (1969).
135. R. Neus, T. Tidwell, J. Egan.— In: Molten salts. Characterization and analysis. G. Mamantov (Ed.). New York, M. Dekker, 1969.
136. Е. А. Укше, Н. Г. Букун.— В кн.: Двойной слой и адсорбция на твердых электродах, III. Изд. Тартуского ун-та, 1972, с. 264.
137. В. А. Кузнецов, И. Б. Попова, Л. Н. Дуплина.— Ж. физ. химии, 36, 880 (1962).
138. В. А. Кузнецов. Докт. дис. Институт электрохимии АН СССР. М., 1968.
139. A. D. Graves, D. Inman.— In: EMF measurements in high-temperature systems. Proc. Symp. Imp. College, London, 1967, p. 183; A. Graves, G. Hills, D. Inman.— Advances Electrochem. and Electrochemical Engineering, vol. 4. P. Delahay (Ed.), 1966, p. 117.
140. P. Fellner, K. Matiašovský.— Electrochim. acta, 17, 233 (1972); Chem. Zvesti, 26, 36 (1972).
141. В. Ш. Паланкер, А. М. Скундин, В. С. Багоцкий.— Электрохимия, 2, 640 (1966).
142. Т. Ара.— Денки кагаку, 35, 9 (1967); Т. Ара, К. Эда.— Денки кагаку, 33, 728 (1965); 34, 686 (1966).
143. G. Hills, P. Power.— Trans. Faraday Soc., 64, 1629 (1968).
144. О. А. Есин.— Ж. физ. химии, 30, 3 (1956).
145. Р. Р. Догондзе, Ю. А. Чизмаджев.— ДАН СССР, 157, 944 (1964).
146. Н. Г. Букун, Е. А. Укше.— В кн.: Физическая химия расплавленных солей и шлаков. Л., «Химия», 1968, с. 214.
147. Р. Ю. Бек, А. С. Лифшиц.— Изв. СО АН СССР. Серия хим., вып. 6, 70 (1967); вып. 5, 8, 13 (1968); вып. 6, 120 (1969).
148. D. Inman, A. Graves, A. Nobile.— In: Electrochemistry. Specialist periodical reports, vol. 2. G. Hills (Ed.). London, Chem. Soc., 1972.
149. H. Stillingner, J. Kirkwood.— J. Chem. Phys., 33, 1282 (1960).
150. Г. А. Мартынов, Б. В. Дерягин.— ДАН СССР, 152, 140 (1963).
151. В. Ф. Иванов, Б. Б. Дамаскин.— В кн.: Адсорбция и двойной электрический слой в электрохимии. Под ред. А. Н. Фрумкина и Б. Б. Дамаскина. М., «Наука», 1972, с. 15.
152. А. И. Сотников, О. А. Есин. Физическая химия и электрохимия расплавленных солей и шлаков. Л., «Химия», 1968, с. 209.
153. A. Graves, D. Inman.— Nature, 208, 1481 (1966).
154. Ю. К. Делимарский, В. С. Кизно.— Укр. хим. ж., 31, 116, 872 (1965).
155. Ю. К. Делимарский, В. С. Кизно.— Электрохимия, 35, 468 (1969).
156. Ю. К. Делимарский. Исследования в области электрохимии ионных расплавов. Киев, «Наукова думка», 1971.
157. Ю. К. Делимарский, А. В. Городынский, В. С. Кизно.— Теорет. и эксперим. хим., 4, 554 (1968).
158. Е. А. Укше, Д. И. Лейкис.— В кн.: Физическая химия и электрохимия расплавленных солей и шлаков, ч. 3. Киев, «Наукова думка», 1971, с. 44.
159. А. В. Городынский, Ю. К. Делимарский, Ю. К. Панов, Б. Ф. Омецинский, В. В. Потоцкая.— Укр. хим. ж., 39, 115 (1973).
160. G. Hopkins, T. Lee, C. Williams.— J. Appl. Phys., 40, 1728 (1969).
161. G. Costa, A. Gellberg, B. Iosifesen.— Phys. Rev., 122, 1091 (1961).
162. A. Graves.— J. Electroanal. Chem., 25, 349 (1970).
163. В. А. Кузнецов, В. Ф. Ковальчук.— В кн.: Поверхностные явления в расплавах. Киев, «Наукова думка», 1968, с. 173, 187.
164. П. А. Ребиндер, Е. К. Венстрем.— Ж. физ. химии, 19, 1 (1945).

165. Б. Н. Рыбаков, Г. В. Маслова, Л. А. Синяговская.— Электрохимия, 6, 1237 (1970).
166. S. Trasatti.— *Chim. e ind.*, 53, 559 (1971).
167. В. С. Фоменко. Эмиссионные свойства материалов. Изд. 3-е. Киев, «Наукова думка», 1970.
168. Е. А. Укше, Н. Г. Букур.— В кн.: Итоги науки и техники. Растворы. Расплавы. Т. 2. М., ВИНТИ, 1975, с. 140.
169. А. А. Дерябин, О. А. Есин, С. И. Попель.— Ж. физ. химии, 39, 966 (1965).
170. А. М. Панфилов, А. И. Сотников, С. И. Попель.— Электрохимия, 10, 258. (1974).
171. С. В. Карпачев, В. В. Сальников, А. Т. Филяев.— Электрохимия, 8, 1856 (1972).
172. В. В. Сальников, С. В. Карпачев, А. Т. Филяев.— Электрохимия, 10, 1384 (1974).

ПОТЕНЦИАЛЫ НУЛЕВОГО ЗАРЯДА И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Электрохимические реакции протекают в пределах двойного электрического слоя, и скорость их зависит от его строения. При заданном потенциале электрода и ионной силе раствора последнее определяется в первую очередь значением пнз. Таким образом устанавливается связь между скоростью электрохимической реакции и пнз.

Рассмотрим сначала вывод соотношения между кинетикой электрохимического процесса и строением двойного электрического слоя в его простейшей форме [1—6]. В основе этого вывода лежат два предположения: 1) в электрохимической реакции участвуют частицы, находящиеся в непосредственной близости от поверхности электрода в пределах двойного электрического слоя; 2) их реакционная способность определяется разностью потенциалов между поверхностью электрода и точкой, в которой локализован электрический центр разряжающейся частицы. Обозначим потенциал в этой точке, определяемый всеми зарядами двойного электрического слоя, кроме собственного заряда реагирующей частицы, через ψ_1 , заряд частицы с учетом знака — через z_i , ее концентрацию в объеме раствора — через c_i^0 и концентрацию в двойном слое — через c_i^s . Предположим, что взаимодействие частицы с поверхностью определяется только кулоновскими силами (отсутствие специфической адсорбции), что заполнение поверхности ионами двойного слоя или другими адсорбированными частицами мало, что переход реагирующей частицы из объема раствора в двойной слой не сопровождается потерей степеней свободы и, наконец, что раствор в объеме можно считать идеальным. При выполнении этих условий в соответствии с формулой Больцмана имеем

$$c_i^s = c_i^0 \exp(-z_i F \psi_1 / RT), \quad (9-1)$$

где ψ_1 отсчитывается от среднего потенциала в объеме раствора. Невыполнение условия о сохранении при адсорбции всех степеней свободы привело бы к введению в уравнение (9-1) некоторого коэффициента, что не имеет значения для дальнейшего, если этот коэффициент можно считать не зависящим от ψ_1 . Уравнение (9-1) выражает первый результат учета влияния двойного слоя на течение процесса: концентрация реагирующих частиц отлична от ее объемного значения. Применение формулы Больцмана законно только в том случае, если при протекании реакции сохраняется равновесие по отношению к реагирующей частице между поверхностным слоем и объемом раствора (случай статического ψ_1 -эффекта по терминологии Гирста [7]), иначе говоря, если скорость установления равновесия между поверхностным слоем и объемом раствора велика по сравнению со скоростью электродного процесса. В дальнейшем мы коснемся и случая, когда это предположение не выполняется.

В последующем расчете мы примем, что скорость электрохимической реакции подчиняется уравнению Тафеля, но с учетом того обстоятельства, что эффективная разность потенциалов равна не φ , где φ — потенциал электрода по отношению к объему раствора, а $(\varphi - \psi_1)$. Это второй результат учета наличия двойного слоя. Электрохимическую реакцию мы будем считать необратимой реакцией первого порядка, поскольку до сих пор при сопоставлении скоростей процессов на разных электродах со значениями пнз практически были использованы только такие реакции. Распространение полученных соотношений на обратимые процессы не представляет труда.

При этих предположениях скорость электрохимической реакции равняется

$$v = k_0 c_i^0 \exp \left[- \frac{\alpha n_a (\varphi - \psi_1) F}{RT} \right] = k_0 c_i^0 \exp \left\{ \frac{F}{RT} \left[- \alpha n_a \varphi + \psi_1 (\alpha n_a - z_i) \right] \right\}, \quad (9-2)$$

где α — коэффициент переноса в уравнении Тафеля, а n_a — алгебраическое число электронов, переходящих с электрода на реагирующую частицу в элементарном акте процесса. Согласно уравнению (9-2), плотность тока i равна (катодный ток считается положительным):

$$i = k_0 F c_i^0 \exp \left\{ - \frac{\alpha n_a F}{RT} \left(\varphi + \frac{z_i - \alpha n_a}{\alpha n_a} \psi_1 \right) \right\}, \quad (9-3)$$

где n — суммарное число электронов, затрачиваемых при электрохимическом процессе, а k_0 — постоянная. Объединяя все постоянные множители перед c_i^0 и полагая $n_a = 1$ для случая реакций восстановления и $n_a = -1$ для случая реакции окисления¹ (или объединяя αn_a в один множитель), придадим уравнению (9-3) более удобную форму. В случае реакции восстановления

$$i = k c_i^0 \exp \left\{ - \frac{\alpha F}{RT} \left(\varphi + \frac{z_i - \alpha}{\alpha} \psi_1 \right) \right\}, \quad (9-4a)$$

а в случае реакции окисления

$$i = -k c_i^0 \exp \left\{ \frac{\alpha F}{RT} \left(\varphi - \frac{z_i + \alpha}{\alpha} \psi_1 \right) \right\}. \quad (9-4b)$$

Уравнения (9-4a) и (9-4b) имеют вид обычной формулы Тафеля, в которой, однако, потенциал исправлен на величины $[(z_i - \alpha)/\alpha] \psi_1$ в случае реакции восстановления и $-[(z_i + \alpha)/\alpha] \psi_1$ в случае реакции окисления (так называемый ψ_1 -эффект или поправка на двойной слой, в английской литературе — double layer correction или Frumkin correction). Очевидно, что поправка эта значительна по абсолютной величине в случае реакций с участием многозарядных ионов, особенно электровосстановления многозарядных анионов или электроокисления многозарядных катионов (например, при $z_i = \pm 2$ она равна $[(2 + \alpha)/\alpha] \psi_1$). В случае восстановления иона H^+ на ртути $z_i = 1$, $\alpha = 0,5$ и поправка равна ψ_1 .

*Для использования уравнений (9-4a) и (9-4b) необходимо уточнить, к

¹ Это предположение справедливо, по-видимому, в большинстве случаев

какой точке двойного электрического слоя следует отнести величину ψ_1 , иначе говоря, уточнить локализацию частицы в момент реакции, для чего необходимо внести ясность в само понятие реагирующей частицы. Результат зависит от трактовки механизма элементарного акта реакции. В рамках современной квантовомеханической трактовки элементарного акта, по крайней мере для случая разряда иона водорода и некоторых других простейших реакций [8], не предполагается существенного различия между исходным положением реагирующей частицы в двойном электрическом слое и ее локализацией в переходном состоянии элементарного акта. Рассмотрение в рамках теории переходного комплекса приводит к выводу, что под ψ_1 следует понимать потенциал, при котором находится центр заряда реагирующей частицы в переходном состоянии реакции [4]. Вопрос о пространственной локализации этого состояния нельзя считать окончательно выясненным.

Наиболее точная проверка уравнения (9-4а) была осуществлена для случая разряда иона водорода на ртути [4, 9]². В отсутствие поверхностно-активных анионов полученные результаты соответствуют уравнению (9-4а), если отождествить ψ_1 -потенциал с потенциалом внешней плоскости Гельмгольца ψ_0 . Однако вызываемые присутствием адсорбирующихся анионов изменения водородного перенапряжения, как это было указано Парсонсом [5], значительно превышают те эффекты, которые можно было ожидать, относя ψ_1 к внешней плоскости Гельмгольца. Согласно [4], в этом случае приходится предположить, что переходное состояние разряжающегося иона водорода в результате взаимодействия со специфически адсорбированным анионом локализуется ближе к внутренней плоскости Гельмгольца³.

Такое взаимодействие должно было бы, однако, привести к повышению концентрации ионов водорода в поверхностном слое в присутствии адсорбирующихся анионов, что не наблюдается на опыте. По Парсонсу, присутствие адсорбирующихся анионов изменяет коэффициент активности переходного состояния реакции (логарифм коэффициента активности линейно зависит от количества адсорбированных анионов) [13]. Однако и при этом предположении следовало бы ожидать повышения адсорбируемости ионов водорода в присутствии ионов галоидов. Некоторый выход из противоречия был предложен Криштиаликом [14], согласно которому разряжаются ионы водорода, непосредственно соприкасающиеся с поверхностью электрода, т. е. находящиеся в плотном слое. Вхождение ионов во внутренний слой связано с частичной десольватацией и требует затраты свободной энергии,

² Применимость ψ_1 -поправки была проверена на широком экспериментальном материале Гирстом [10]. Согласно Гирсту, предложенная теория удовлетворительно объясняет двойнослойные эффекты в электрохимической кинетике при учете локальных взаимодействий между ионами двойного слоя и реагирующей частицей, на которых мы частично остановимся в дальнейшем. В случае реакций электровосстановления, в которых участвуют протоны, следует также учесть возможность ускорения реакции за счет отщепления протонов под действием поля как непосредственно от ионов двойного слоя (NH_4^+), так и от молекул воды, находящихся в их сольватной оболочке (Mg^{2+} , La^{3+}). ψ_1 -Поправка в последнее время была широко использована в работах Слюйтерса и сотр. [11] при истолковании результатов измерений импеданса.

³ Авторы работы [12], исследовавшие восстановление нитрометана в присутствии J^- , также получили лучшие результаты, относя ψ_1 к внутренней плоскости Гельмгольца.

вследствие чего концентрация их во внутреннем слое мала по сравнению с общей концентрацией на поверхности электрода, и только к этой пониженной концентрации следует относить ψ_1 -поправку.

Для того чтобы согласовать эти выводы с наблюдаемой на опыте зависимостью ψ_1 -эффекта от значения ψ_0 -потенциала делаются определенные допущения о распределении потенциала в пределах плотного слоя. Так, предполагается, что большая часть падения потенциала в плотном слое ($\phi - \psi_1$) сосредоточена между поверхностью электрода и центрами контактирующих с ним катионов и что средний потенциал в плоскости, проходящей через центры контактирующих с поверхностью электрода катионов, мало отличается от потенциала внешней плоскости Гельмгольца. Соотношения меняются, когда в плотном слое появляются специфически адсорбированные анионы. Потенциал в плоскости центров разряжающихся катионов сдвигается в отрицательную сторону и может уже существенно отличаться от потенциала на внешней плоскости Гельмгольца. Мы далее не будем возвращаться к этому вопросу, тем более что сопоставление ψ_1 -эффектов на электродах с различными пнз проводилось до сих пор лишь с растворами, не содержащими поверхностно-активных анионов.

Как было уже сказано, ярко выраженные ψ_1 -эффекты, приводящие к изменению формы i , ϕ -кривой, должны наблюдаться в случае реакций с участием многозарядных катионов, что и было подтверждено наблюдениями над окислением Eu(II) в Eu(III) и обратным ему процессом [15, 16]. Основной экспериментальный материал, и в частности данные для электродов, отличных от ртути, относится, однако, к восстановлению анионов. Аномальные поляризационные кривые были обнаружены Крюковой при электровосстановлении аниона персульфата $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ на капельном ртутном электроде [17] и были истолкованы Фрумкиным и Флорианович [18] с помощью уравнения (9-4а). В дальнейшем такие кривые были получены Николаевой-Федорович и ее сотрудниками при восстановлении большого числа анионов различной степени зарядности (MnO_4^- , $\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3^-$, $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$, PtCl_4^{2-} , PtCl_6^{2-} , $\text{Pt}(\text{CNS})_4^{2-}$, PtF_6^{2-} , IrCl_6^{2-} , $\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, $\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}$ и др.) [19—32], а также другими авторами [33—37], и притом не только в водных, но и в неводных растворах [38—43]. В качестве примера на рис. 9-1 приведены поляризационные кривые электровосстановления аниона $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ на фоне NaF на вращающемся дисковом электроде из олова в сопоставлении с кривыми, рассчитанными по уравнению (9-4а).

В последующем мы не будем останавливаться на поведении анионов с сильно выраженной специфической адсорбируемостью, как, например, анион PtCl_4^{2-} . В случае анионов, для которых специфическая адсорбция слабо или совсем не выражена, качественные закономерности могут быть

⁴ Минимум на i , ϕ -кривой электровосстановления анионов типа PtCl_4^{2-} на фоне K^+ только суживается, но не исчезает при повышении концентрации фона. Он может быть подавлен повышением концентрации Cs^+ . Сохранение минимума при высоких концентрациях фона показывает, что он не может быть истолкован как ψ_1 -эффект, если, как это сейчас часто делается, относить ψ_1 -потенциал к внешней плоскости Гельмгольца. Заметим, что в первоначальном варианте теории вопрос о локализации «источника» ψ_1 -эффекта не предreshался [1]. Отнесение ψ_1 -потенциала к внешней плоскости Гельмгольца неприменимо к случаю восстановления на ртути анионов плоской конфигурации [44].

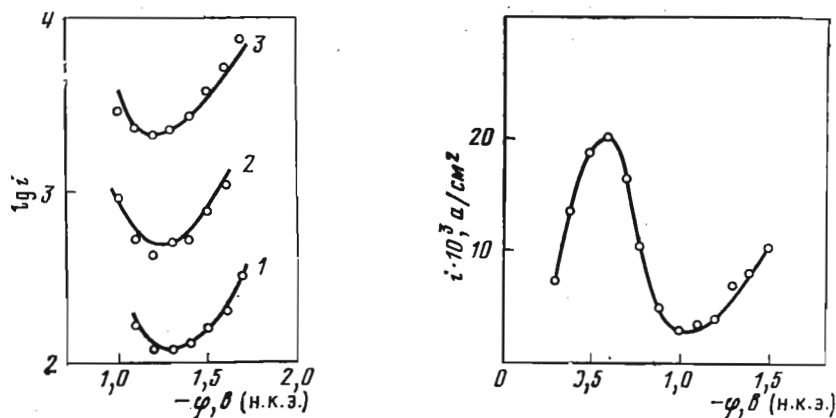


Рис. 9-1. Поляризационные кривые электровосстановления аниона $S_2O_8^{2-}$ на вращающемся дисковом оловянном электроде из раствора $10^{-3} N Na_2S_2O_8$ на фоне различных концентраций NaF.

1 — $4 \cdot 10^{-3}$; 2 — $9 \cdot 10^{-3}$; 3 — $1,9 \cdot 10^{-2} N$. Точки — опыт, сплошные кривые — расчет по уравнению (9-4а). По данным [82, 83]

Рис. 9-2. Поляризационная кривая электровосстановления аниона $S_2O_8^{2-}$ из раствора $10^{-3} N K_2S_2O_8 + 5 \cdot 10^{-2} N KCl$ на вращающемся медном амальгамированном электроде в отсутствие диффузионных ограничений. По данным [45, 46]

сформулированы следующим образом. При повышении концентрации фона в соответствии с теорией двойного слоя ψ_1 -эффекты уменьшаются, и при наличии диффузионного ограничения i , ϕ -кривая выходит на предельный ток диффузии. Предельный ток диффузии реализуется также при положительных зарядах поверхности. При интенсивном размешивании (вращающийся электрод в турбулентном режиме) в случае иона $S_2O_8^{2-}$ на фоне KCl удается в области потенциалов предельного тока диффузии выйти в смешанную кинетику и путем экстраполяции получить полную кинетическую кривую [45, 46] (рис. 9-2). В случае восстановления иона BrO_4^- полные кинетические кривые были реализованы и на капельном ртутном электроде [37]. При одинаковом отрицательном заряде ток восстановления анионов зависит от катиона фона и возрастает в последовательности $Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$.

Было предложено несколько способов проверки правильности предположений приведенной здесь трактовки электровосстановления анионов. В первую очередь представляло интерес уточнить природу реагирующей частицы. С этой целью был предложен критерий, учитывающий существование плотного и диффузного двойного слоя [47, 48]. Согласно уравнению Гиббса, в разбавленных растворах при достаточно отрицательных зарядах, при которых концентрация анионов в поверхностном слое мала по сравнению с концентрацией катионов, имеет место соотношение $\epsilon = f[\phi - (RT/z_2F) \ln c]$, где z_2 — заряд катионов фона, а c — их концентрация. Действительно, полагая, что поверхность раздела определяется условием $\Gamma_{H_2O} = 0$, $|\Gamma_{A-}| \ll |\Gamma_{C+}|$, где Γ_{A-} и Γ_{C+} — соответственно

адсорбции анионов и катионов фона, и $c_1^0 \ll c$, можно записать

$$d\varepsilon = -\varepsilon d\varphi - RT\Gamma_{C+} d \ln c, \quad (9-5)$$

где Γ_{C+} равно $-\varepsilon/z_2 F$, и

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial \ln c} = RT \frac{\partial \Gamma_{C+}}{\partial \varphi} = -\frac{RT}{z_2 F} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \varphi}, \quad (9-6)$$

откуда

$$\varepsilon = f\left(\varphi - \frac{RT}{z_2 F} \ln c\right). \quad (9-7)$$

При заданном ε существенное для вывода условие $|\Gamma_{A-}| \ll |\Gamma_{C+}|$ выполняется тем лучше, чем ниже концентрация фона. Из (9-7) следует, что равным значениям $\varphi - (RT/z_2 F) \ln c$ соответствуют равные значения ε , а следовательно, и равное падение потенциала в плотной части двойного слоя ($\varphi - \psi_1$), если принять, что емкость плотной части, согласно Грэму [49], при отсутствии специфической адсорбции не зависит от c . Поэтому если при повышении $\ln c$ на $d \ln c$ выполняется условие $\varphi - (RT/z_2 F) \ln c = \text{const}$, то выполняются условия $\psi_1 - (RT/z_2 F) \ln c = \text{const}$ и $\varphi - \psi_1 = \text{const}$, а изменение $\ln i$ определяется только изменением $\ln c_i^s$, равным при $c_i^0 = \text{const}$, согласно (9-1), $-(z_i F/RT) d\psi_1 = -(z_i/z_2) d \ln c$. Таким образом,

$$\left(\frac{\partial \ln i}{\partial \ln c}\right)_{c_i^0; \varphi - (RT/z_2 F) \ln c} = -\frac{z_i}{z_2}. \quad (9-8)$$

Уравнение (9-8) позволяет определить из поляризационных кривых, измеренных при различных концентрациях фона c , заряд частицы в объеме раствора, с которой находится в равновесии активированный комплекс при реакции восстановления аниона⁵. Критерий (9-8) был применен к реакциям восстановления анионов $S_2O_8^{2-}$, $S_4O_6^{2-}$, $Fe(CN)_6^{3-}$ и некоторых других в различных условиях [47, 48, 50, 51, 31]. Оказалось, что определенная таким образом в водных растворах величина z_i действительно приближается к -2 в случае двухзарядных и к -3 в случае трехзарядных анионов по мере сдвига φ в отрицательную сторону. Приближение осуществляется при тем менее отрицательных ε , чем ниже концентрация раствора.

Следует подчеркнуть, что в соответствии с его выводом критерий (9-8) содержит не заряд реагирующей частицы в поверхностном слое, а средний заряд частиц в объеме раствора, с которыми реагирующая частица находится в равновесии. Это обстоятельство имеет существенное значение в случае образования реагирующей частицей ионных пар с более низкой зарядностью в объеме раствора [52]. Применимость критерия (9-8) не является, однако, однозначным доказательством существования указанного равновесия, так как он выполняется [47, 48] и при другом механизме действия электрического поля двойного слоя на заряд, на возможность которого указал Левич [53]. Согласно [53], если знак заряда реагирующей частицы совпадает со знаком заряда поверхности электрода, то равновесное состояние двойного электрического слоя не реализуется в процессе

⁵ Следует подчеркнуть, что при выводе критерия (9-8) мы не использовали предположения о применимости формулы Тафеля к реакции электровосстановления аниона.

разряда и скорость процесса определяется скоростью проникновения реагирующей частицы через барьер, создаваемый электрическим полем двойного слоя (динамический ψ_1 -эффект, по Гирсту [7]). Рассмотренная в начале главы схема естественно приводит к выводу о существовании минимума на поляризационной кривой восстановления анионов, так как по мере роста отрицательных значений φ возрастание величины $|\psi_1|$ все более замедляется, вследствие чего при достаточно отрицательных потенциалах ускоряющее действие роста $|\alpha\varphi|$ в уравнении (9-4а) начинает превалировать над замедляющим действием роста $|(z_i - \alpha)\psi_1|$. Напротив, в случае реализации динамического ψ_1 -эффекта высота барьера должна непрерывно возрастать по мере роста катодной поляризации и сила тока падать; поэтому появление минимума и последующее возрастание i необъяснимы без дополнительных предположений⁶. Четких экспериментальных доказательств осуществления динамического ψ_1 -эффекта до сих пор получено не было, хотя в некоторых трактовках электровосстановления $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ возможность его учитывается [41]⁷.

Широкое применение при обработке экспериментального материала нашел метод, предложенный Делахеем и сотр. [58]. Уравнение (9-4а) может быть представлено в виде

$$\ln i + \frac{z_i F}{RT} \psi_1 = \ln(kc_i^0) - \frac{\alpha F}{RT} (\varphi - \psi_1). \quad (9-9)$$

Из уравнения (9-9) вытекает, что поляризационная кривая в координатах

$$\lg i + \frac{z_i F}{2,3RT} \psi_1, \quad -(\varphi - \psi_1)$$

должна выражаться прямой с наклоном $\alpha F/2,3RT$. Поляризационную кривую в таком способе начертания принято называть исправленной тафелевской зависимостью (итз, по-английски — corrected Tafel plot). Как следует из вывода, итз не должны зависеть от концентрации фона. Из рис. 9-3 видно, что выводы из теории, как в смысле прямолинейности итз, так и независимости от величины c , подтверждаются тем лучше, чем отрицательнее потенциал и чем больше радиус катиона. От последнего сильно зависит, как уже было указано, скорость реакции: «исправленное» значение плотности тока возрастает более чем на два порядка при переходе от фона Li^+ к фону Cs^+ . Это позволяет снижать концентрацию фона при переходе от Li^+ к Cs^+ при проведении измерений и приблизить условия опыта к выполнению предпосылок вывода уравнения (9-4а). На фоне Li^+ и в некоторой степени Na^+ проделанное исправление на ψ_1 -эффект явно недоста-

⁶ Можно было бы, например, предположить, что по мере роста $|\varphi|$ происходит увеличение «длины» туннелирования электрона и элементарный акт разряда перемещается за пределы внешней плоскости Гельмгольца на расстояния, соответствующие меньшим абсолютным значениям ψ_1 [54].

⁷ Расчеты показывают, что скорость проникновения анионов в двойной электрический слой при достаточно отрицательных зарядах поверхности меньше, чем экспериментально наблюдаемые скорости электровосстановления анионов. В последнее время в работах [55—57] было установлено, что при рассмотрении миграции ионов в поле двойного слоя следует учитывать дискретность зарядов в диффузном слое. Такой учет приводит к существенно более высоким скоростям проникновения анионов, свидетельствующим, вероятно, о наличии своеобразных «каналов» в двойном слое, по которым реагирующая частица доставляется к поверхности металла.

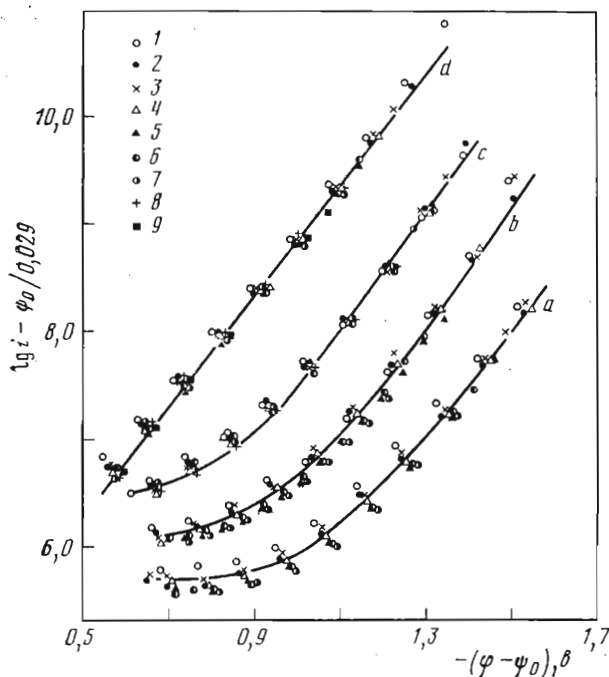


Рис. 9-3. Исправленные тафелевские зависимости электровосстановления $S_2O_8^{2-}$ в растворах

a — 10^{-3} N $Na_2S_2O_8$ в присутствии $LiCl + NaCl$ ($[Li^+] : [Na^+] = 10$; 1) в концентрациях 10^{-3} (1); $1,5 \cdot 10^{-3}$ (2); $2 \cdot 10^{-3}$ (3); $3 \cdot 10^{-3}$ (4); $4 \cdot 10^{-3}$ (5); $5 \cdot 10^{-3}$ (6); $7 \cdot 10^{-3}$ (7) N;
b — 10^{-3} N $Na_2S_2O_8$ в присутствии NaF в концентрациях $3 \cdot 10^{-3}$ (1); $5 \cdot 10^{-3}$ (2); $7 \cdot 10^{-3}$ (3); 10^{-2} (4); $1,5 \cdot 10^{-2}$ (5); $2 \cdot 10^{-2}$ (6); $3 \cdot 10^{-2}$ (7) N;
c — 10^{-3} N $K_2S_2O_8$ в присутствии KCl в концентрациях $2 \cdot 10^{-3}$ (1); $3 \cdot 10^{-3}$ (2); $4 \cdot 10^{-3}$ (3); $5 \cdot 10^{-3}$ (4); $6 \cdot 10^{-3}$ (5); $7 \cdot 10^{-3}$ (6); $8 \cdot 10^{-3}$ (7); 10^{-2} (8) N;
d — 10^{-3} N $Cs_2S_2O_8$ в присутствии $CsCl$ в концентрациях 0 (1); $5 \cdot 10^{-4}$ (2); 10^{-3} (3); $1,5 \cdot 10^{-3}$ (4); $2 \cdot 10^{-3}$ (5); $2,5 \cdot 10^{-3}$ (6); $3 \cdot 10^{-3}$ (7); $4 \cdot 10^{-3}$ (8); $5 \cdot 10^{-3}$ (9) N. По данным [48]

точно и даже не устраняет полностью характерный минимум на $lg i$, φ -кривой, что, по-видимому, указывает на некоторую специфическую адсорбцию аниона $S_2O_8^{2-}$. На возможном объяснении причин влияния радиуса катиона на итз мы остановимся ниже.

В уравнение (9-9) входит постоянная k . Предположим, что микроэлектрические характеристики среды вблизи реагирующей частицы (или ее переходного состояния) в двойном электрическом слое не зависят от природы металла (это, по-видимому, может строго выполняться лишь при одинаковой ориентации молекул воды в плотном слое). Предположим также, что вероятность реакции зависит только от величины $(\varphi - \psi_1)$, а не от градиента поля в пределах плотного слоя в случае различий в его емкости на разных металлах. При выполнении перечисленных условий величина k в уравнении (9-9) не должна зависеть от природы металла и итз различных металлов должны совпадать.

Прежде чем перейти к анализу данных по восстановлению анионов на разных металлах, покажем, что можно вывести зависимость между $lg i$ и величинами, характеризующими строение двойного электрического слоя, при несколько более общих предположениях, чем те, которые были использованы при выводе уравнений (9-4а) и (9-9). Рассмотрим с этой целью некоторый определенный путь реакций. Для этого введем представление о положении реагирующей частицы перед замедленной стадией реакции как по отношению к поверхности электрода, так и по отношению к ближайшему катиону двойного слоя и предположим, что частица в этом положении находится в равновесии с реагирующими частицами в объеме раствора независимо от того, в каком состоянии они там находятся. Обозна-

чим значение локального потенциала, соответствующее этому положению частицы, через $\psi_x^\pm$. Величина $\psi_x^\pm$, очевидно, может не совпадать со средним значением потенциала на каком-то расстоянии x (в частности, на внешней плоскости Гельмгольца).

Сделаем также следующие предположения, которые частично совпадают со сделанными ранее. Суммарное содержание анионов в некотором слое, прилегающем к поверхности электрода, настолько мало по сравнению с содержанием катионов, что их влиянием на величину локального потенциала в любой точке этого «катионного» слоя можно пренебречь. Гиббсовская адсорбция анионов Γ_A^- при этом пренебрежимо мала по сравнению с гиббсовской адсорбцией катионов Γ_{C^+} . В частности, например, повышенная адсорбция ионов Cs^+ по сравнению с ионами Li^+ или Na^+ не ведет к появлению анионов в двойном слое [59].

Взаимодействие между катионами в «катионном» слое и поверхностью электрода носит чисто электростатический характер; специфическая адсорбция катионов, например Cs^+ , определяется их взаимодействием с растворителем и силами зеркального изображения и при заданном заряде поверхности не зависит от природы металла. То же относится к реагирующей частице и к продуктам реакции. Взаимодействие между реагирующей частицей в начальном состоянии замедленной стадии и близлежащим катионом не зависит от величины $\psi_x^\pm$ и от металла электрода. Микродиэлектрические характеристики среды в пределах катионного слоя не зависят от природы металла.

Начальное состояние замедленной стадии реакции мы предполагаем локализованным в пределах «катионного» слоя. Раствор электролита фона будем считать идеальным, концентрацию реагирующей частицы — малой по сравнению с концентрацией ионов фона как в объеме раствора, так и в катионном слое. Границу электрод/раствор определим условием $\Gamma_{\text{H}_2\text{O}} = 0$; для разбавленных растворов ее можно считать практически совпадающей с физической границей раздела (с точностью до долей атомных размеров).

В этих условиях, как уже было показано, из уравнения Гиббса следует уравнение (9-7), в котором величину $\varphi - (RT/z_2F)/\ln c$ мы обозначим через Z :

$$\varepsilon = f \left(\varphi - \frac{RT}{z_2F} \ln c \right) = f(Z).$$

Знак f здесь обозначает функциональную зависимость, вообще говоря, неодинаковую в различных условиях.

Распределение катионов фона в пределах катионного слоя является функцией Z и при постоянном Z в рамках сделанных предположений инвариантно по отношению к φ , $\ln c$ и к природе металла электрода. Действительно, предположим, что для некоторого значения Z осуществлено равновесное распределение катионов в катионном слое. В этом случае должно выполняться термодинамическое условие равновесия для катионов $\bar{\mu}_x = \bar{\mu}_0$, где $\bar{\mu}_x$ — локальное значение электрохимического потенциала катиона в любой точке катионного слоя, $\bar{\mu}_0$ — его значение в объеме раствора. Следовательно,

$$\mu_x + z_2 F \psi_x = \mu_0 = \text{const} + RT \ln c, \quad (9-10)$$

где μ_x и μ_0 — соответствующие значения химического потенциала,

а ψ_x — локальный электрический потенциал в данной точке, отсчитанный от среднего потенциала в объеме раствора.

Уравнение (9-10) можно переписать в виде

$$\mu_x + z_2 F \varphi + z_2 F (\psi_x - \varphi) - RT \ln c = \mu_x + z_2 F Z + z_2 F (\psi_x - \varphi) = \text{const.} \quad (9-11)$$

Изменим величину c (или φ) и природу электрода, сохраняя величину Z и распределение зарядов в катионном слое постоянными. Так как из сохранения постоянства величины $\varepsilon = f(Z)$ и распределения зарядов в катионном слое вытекает постоянство $\psi_x - \varphi$, а при сделанных предположениях μ_x не зависит от природы электрода и величины c , то, согласно уравнению (9-11), условие равновесия сохраняется при изменении c и природы электрода и неизменном распределении катионов. Результат этот может быть также записан в виде соотношения

$$\psi_x = \varphi - f(Z). \quad (9-12)$$

Согласно формуле Больцмана, концентрация частицы в начальном состоянии замедленной стадии процесса c_i^0 равна

$$c_i^s = k_i c_i^0 \exp \left(- \frac{z_i F \psi_x^\neq}{RT} \right), \quad (9-13)$$

где k_i — коэффициент, объединяющий все некулоновские взаимодействия, по нашим предположениям не зависящие от природы металла. В выражение для скорости реакции и пропорциональной ей плотности тока при сделанных предположениях может входить только множитель, определяемый величиной $\varphi - \psi_x^\neq$, т. е., согласно уравнению (9-12), величиной Z или $f(\varepsilon)$. Таким образом,

$$i = k' c_i^0 \exp \left(- \frac{z_i F \psi_x^\neq}{RT} \right) \mathcal{F}(\varphi - \psi_x). \quad (9-14)$$

Из (9-14) при $c_i^0 = \text{const}$ следует

$$\ln i + \frac{z_i F \psi_x^\neq}{RT} = \mathcal{F}'(\varphi - \psi_x^\neq) = \mathcal{F}''(\varepsilon). \quad (9-15)$$

При этом несущественно, относится ли значение $\psi_x^\neq$ к той точке, в которой действительно локализовано начальное состояние замедленной стадии; оно может относиться к любой точке в пределах катионной области или, например, выражать среднее значение ψ_x на внешней плоскости Гельмгольца (ψ_0). Действительно, если прежнее значение ψ_x мы обозначим через $\psi_{x_1}^\neq$, а новое — через $\psi_{x_2}^\neq$, то

$$\psi_{x_2}^\neq - \psi_{x_1}^\neq = (\varphi - \psi_{x_1}^\neq) - (\varphi - \psi_{x_2}^\neq) = f'(Z). \quad (9-16)$$

Из (9-15) и (9-16) следует

$$\ln i + z_i F \psi_{x_2}^\neq / RT = \mathcal{F}''(\varepsilon). \quad (9-17)$$

Однако для сопоставления с опытом, вероятно, целесообразно выбирать точку, к которой относится ψ_x , не ближе внешней плоскости Гельмгольца, так как ошибки, связанные с неполным выполнением наших предполо-

жений о природе прилегающей к электроду среды, в этом случае будут меньше сказываться.

Для оценки границ применимости изложенной теории нужно сопоставить возможное расстояние между поверхностью электрода и частицей в начальном состоянии замедленной стадии (естественно, зависящем от предположения о механизме элементарного акта) и толщиной катионного слоя. Приближенный расчет последней может быть выполнен, как показано в [47, 48], на основе теории Гуи. Так, например, оказывается, что при $\epsilon = -10 \text{ мккул/см}^2$ при переходе от $c = 10^{-2} \text{ М}$ к $c = 10^{-3} \text{ М}$ в случае одно-однозарядного электролита изменение ψ_x не превышает 2 мв на расстоянии $20 \text{ \AA}$ от внешней плоскости Гельмгольца.

Из рассмотрения предпосылок вывода уравнения (9-17) следует, что совмещение исправленных поляризационных кривых различных металлов должно осуществляться при достаточно отрицательных ϵ , т. е. далеко от пнз, и поэтому не может быть положено в основу количественного метода определения разностей пнз различных металлов. Однако осуществление этого совмещения является экспериментальным подтверждением совокупности наших представлений о пнз, поскольку они лежат в основе экспериментального определения величин ϵ и ψ_0 . Согласно Фосетту [41], в случае динамического ψ_1 -эффекта, когда скорость процесса определяется скоростью проникновения частицы через двойной электрический слой, итз различных металлов не должны совпадать. Действительно, при динамическом ψ_1 -эффекте предельная скорость процесса электровосстановления аниона не может быть выражена не зависящей от природы металла (положения пнз) функцией величины Z . Фосетт усматривает подтверждение реального существования динамического ψ_1 -эффекта в некотором расхождении между итз восстановления $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ на ртути и амальгаме индия [28]. Однако более поздние измерения не подтвердили реальность таких расхождений [60].

При заданном ϕ скорость восстановления анионов возрастает, как это видно из рис. 9-1 и 9-4, в ряду $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Cs}^+$ ⁸. В том же ряду возрастает специфическая адсорбция катионов [62, 59]. Возрастание специфической адсорбции должно привести к увеличению скорости восстановления. Однако, как показывает расчет [59, 63], этот эффект без учета дискретности двойного слоя недостаточен для того, чтобы объяснить наблюдаемые на опыте различия между итз на фоне различных катионов, хотя он, по-видимому, полностью объясняет наблюдаемое в том же ряду возрастание перенапряжения разряда иона водорода на ртути. Очевидно, что усреднение потенциала на внешней плоскости Гельмгольца, допустимое в случае отталкивания между реагирующей частицей — ионом водорода и катионами двойного слоя, приводит к неудовлетворительным результатам в случае притягательного взаимодействия.

Необходимость учета дискретной структуры двойного слоя и локальных эффектов при разряде анионов на отрицательно заряженной поверхности вытекает также из существенного превышения наблюдаемых скоростей разряда над предельной скоростью проникновения двухзарядного аниона через электростатический барьер двойного слоя, вычисленной,

⁸ Несколько слабее выраженное возрастание наблюдается и в ряду $\text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ba}^{2+}$ [61].

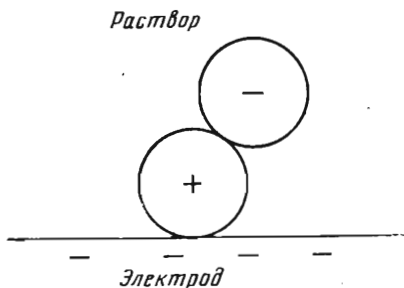
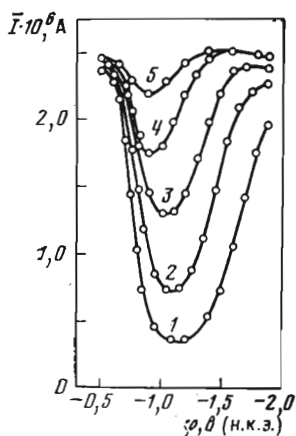


Рис. 9-4. Полярограммы электровосстановления аниона $S_2O_8^{2-}$ из раствора $10^{-3} N K_2S_2O_8$ с добавками $0,01 N$ LiCl (1), NaCl (2), KCl (3), RbCl (4), CsCl (5). По данным [61]

Рис. 9-5. Схематическое изображение катионных мостиков у поверхности электрода

согласно [53], в одномерном приближении. Отсюда следует, что различие в скоростях восстановления анионов в зависимости от природы катионов связано не только с их специфической адсорбцией, но и с непосредственным взаимодействием между противоположно заряженными частицами. Последнее может быть сформулировано как образование у поверхности металла ионных пар или мостиков [20, 64] (рис. 9-5).

Способность образовывать ионные пары с анионами идет параллельно с возрастанием адсорбируемости при увеличении радиуса катиона⁹. Большая прочность связи аниона с поверхностью электрода в переходном состоянии реакции в случае фона, содержащего ионы Cs^+ , по сравнению с фоном из ионов Na^+ подтверждается также значениями формальной энергии активации. Формальная энергия активации восстановления $S_2O_8^{2-}$, положительная на фоне Na^+ , на фоне Cs^+ отрицательна [64, 66]. Снижение скорости реакции при повышении температуры в случае иона Cs^+ нельзя объяснить иначе, чем разрушением связей между поверхностью электрода, ионом цезия и анионом.

Из изложенного в начале этой главы следует, что, несмотря на образование ионных пар, снижающих заряд анионов в двойном слое, при учете влияния изменения электродного потенциала на скорость реакции за величиной z_i следует сохранять значение, которое она имеет в объеме раствора. Если образование ионной пары определяется целиком электростатическим взаимодействием между анионом и катионом, то введение представления об ионной паре эквивалентно учету локального значения потенциала вблизи катиона в дискретном двойном слое вместо его среднего

⁹ Так, согласно [65], методом ЯМР обнаруживается образование ионных пар в растворах $1 M$ CsCl и $1 M$ RbCl, но не в растворах $1 M$ KCl и $1 M$ NaCl.

значения¹⁰. Предположение об образовании ионных пар катион-анион можно, таким образом, рассматривать как грубо приближенную форму учета дискретности двойного слоя, оправдывающую использование при оценке влияния изменения ϕ величин ψ_0 , найденных по классической теории двойного слоя.

В последнее время был сделан ряд попыток более точного учета влияния дискретности двойного слоя и специфической адсорбции ионов фона на кинетику электрохимического процесса [68, 69]. В качестве примера приведем результат работы Фосетта и Левина [69]. В последней дано следующее соотношение между константами скорости реакции при наличии специфической адсорбции иона фона k_a и в отсутствие последней k при постоянном потенциале и ионной силе раствора в предположении, что переходное состояние реакции расположено на внутренней плоскости Гельмгольца:

$$\ln(k_a/k) = (\alpha - z_A)(1 - \lambda)(F/RT)(\psi_a^d - \psi^d) + (\alpha - z_A)(1 - \lambda) \frac{q_x}{K_2} (F/RT) + \\ + z_{\neq} (1 - \lambda) g_{\neq} (F/RT) \frac{q_x}{K_2} + p_A \ln(1 - p_x \theta_x), \quad (9-18)$$

где

$$\lambda = (x_d - x_r) / [D_2 x_r + D_1 (x_d - x_r)], \quad (9-19)$$

x_d и x_r — расстояния от физической границы раздела соответственно до внешней и внутренней плоскостей Гельмгольца; D_1 и D_2 — диэлектрические постоянные среды соответственно в слоях $0 \leq x \leq x_r$ и $x_r \leq x \leq x_d$; ψ_a^d и ψ^d — средние значения потенциала на внешней плоскости Гельмгольца при наличии и отсутствии специфической адсорбции; z_A и $z_{\neq}$ — заряды адсорбирующегося аниона и переходного состояния реакции; p_A и p_x — число молекул воды, вытесняемых специфически адсорбирующейся частицей на поверхности электрода и на внутренней плоскости Гельмгольца; $p_x \theta_x$ — доля поверхности, занятой адсорбированными частицами на внутренней плоскости Гельмгольца; K_2 — интегральная емкость слоя между x_r и x_d ; q_x — заряд на внутренней плоскости Гельмгольца; $g_{\neq}$ — коэффициент порядка единицы, заимствованный из более ранних работ Левина [70]. Формулы еще более осложняются, если учесть, что величина диэлектрической постоянной может быть функцией x в пределах каждого из указанных слоев и что плоскость реакции, определяемая величиной x_r , как указывают авторы, может не совпадать с внутренней плоскостью Гельмгольца. Последнее в случае электровосстановления анионов весьма вероятно из-за отталкивания аниона поверхностью электрода (ср. рис. 9-5).

Возникает вопрос о том, приводит ли образование ионных пар только к изменению концентрации анионов в двойном слое или же в ионной паре происходит переход к «мостиковому» механизму, при котором катион ионной пары включается в элементарный акт разряда, облегчая переход электрона с поверхности электрода к аниону [71]. Однако параллелизм

¹⁰ Впервые на необходимость учета дискретного строения двойного слоя и локального, а не среднего значения ψ_1 -потенциала было указано при обсуждении влияния многозарядных катионов на электровосстановление аниона NO_3^- на ртутном капельном электроде [67].

между прямолинейными отрезками итз (см. рис. 9-3), по крайней мере в случаях Na^+ , K^+ и Cs^+ , наблюдаемый при достаточно отрицательных потенциалах, т. е. независимость α от природы катиона, говорит скорее против такого предположения. Соотношения типа уравнений (9-18) и (9-19) в будущем, вероятно, будут полезны при более глубоком изучении взаимоотношений между адсорбцией посторонних частиц и кинетикой электродного процесса. В настоящее же время возможность их применения очень ограничена даже в случае ртутного электрода, не говоря уже о твердых электродах.

Малев предложил отличный от приведенного здесь способ обработки экспериментальных данных по электровосстановлению анионов [72], не требующий предварительного определения пнз, на котором мы, однако, не будем останавливаться, так как он пока не получил еще применения к нертутным электродам и основывается в принципе на тех же представлениях о механизме процесса восстановления анионов, что и изложенные выше.

Следует коснуться истолкования различия в ускоряющем действии катионов разного радиуса, предложенного Фосеттом [42, 73]. Согласно Фосетту, основное значение имеет электрострикция гидратированных катионов, которая приводит к изменению положения реагирующей частицы по отношению к внешней плоскости Гельмгольца. Большая электрострикция, связанная с большей поляризуемостью иона цезия, вызывает снижение отталкивания, так как центр реагирующей частицы оказывается за внешней плоскостью Гельмгольца при сдвиге ϕ в сторону отрицательных значений, в то время как в случае более жестких ионов натрия или лития внешняя плоскость Гельмгольца не приближается к электроду и переходное состояние реакции локализуется в плотной части двойного слоя. Учитывая образование мостиков (см. рис. 9-5) и гидратацию многозарядных анионов, однако, более вероятно предположить, что переходное состояние реакции восстановления анионов во всех случаях локализовано на внешней плоскости Гельмгольца или несколько дальше ее от поверхности электрода. Последнее не должно заметно сказываться на кинетике реакции из-за медленности изменения ψ_1 -потенциала с удалением от поверхности электрода за пределами плоскости Гельмгольца. Фосетт провел также количественное сопоставление выводов своей теории с $\ln i$, ϕ -кривыми на ртути, используя соотношение

$$\frac{RT}{F} \frac{\Delta \ln i}{\Delta (\psi_1 - \phi)} = -(z_i - \alpha) + z_i \frac{\Delta \psi_1}{\Delta (\psi_1 - \phi)}, \quad (9-20)$$

которое легко вывести из уравнения (9-4а). Согласно (9-20) между $(RT/F) \times (\Delta \ln i / \Delta (\psi_1 - \phi))$ и $\Delta \psi_1 / \Delta (\psi_1 - \phi)$ должна существовать прямолинейная зависимость с наклоном z_i . Недостатком подхода Фосетта является концентрация внимания на совпадении теории с опытом на участке, соответствующем менее отрицательным ϕ , т. е. на области потенциалов, в которой влияние осложняющих факторов, как-то: специфическая адсорбция аниона и изменение ориентации воды с изменением потенциала, должно сильнее всего проявляться.

Электровосстановление анионов BrO_3^- , JO_3^- , CrO_4^{2-} , PtCl_4^{2-} и особенно $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ и $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ было исследовано на металлах, отличных от ртути,

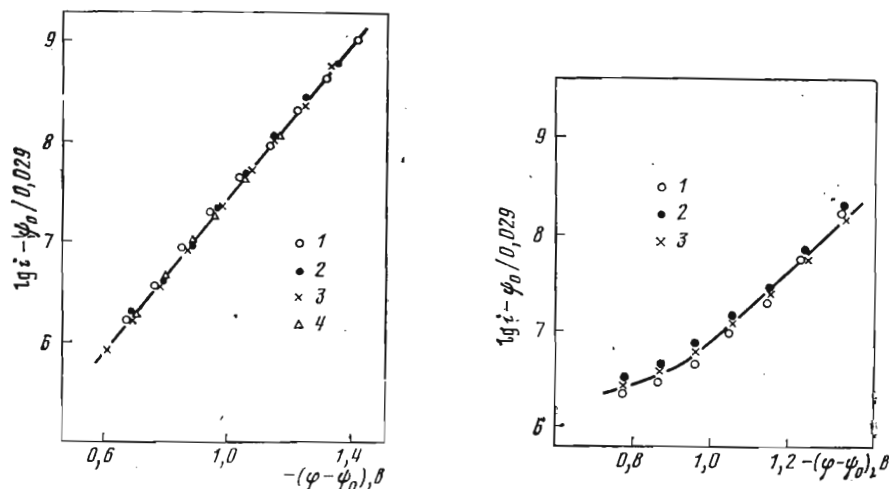


Рис. 9-6. Исправленные тафельские зависимости электровосстановления аниона $S_2O_8^{2-}$ на вращающемся дисковом электроде из сурьмы в растворе $0,9 \cdot 10^{-3} N K_2S_2O_8$ в присутствии KF в концентрациях

1 — $0,9 \cdot 10^{-2}$; 2 — $1,9 \cdot 10^{-2}$; 3 — $2,9 \cdot 10^{-2}$; 4 — $4,9 \cdot 10^{-2} N$. По данным [82, 83]

Рис. 9-7. Исправленные тафельские зависимости в растворе $10^{-3} N Na_2S_2O_8 + 4 \cdot 10^{-3} N NaF$ на капельном ртутном электроде (1) и на вращающихся дисковых электродах из амальгамированных меди (2) и золота (3). По данным [46]

как жидких (амальгамы таллия и индия, галлама индия [28, 29, 35, 46, 48, 50, 60, 74, 75]), так и твердых (свинец, кадмий, индий, висмут, олово, сурьма, золото, поли- и монокристаллическое серебро, медь, амальгамированные медь и золото, платина [27, 28, 31, 46, 54, 74—83]). В последнее время типичные ψ_1 -эффекты были обнаружены при восстановлении иона NO_3^- на бездислокационной грани (100) серебра [84]. Поляризационные кривые в случае жидких металлов снимались на капельном электроде и исправлялись на концентрационную поляризацию по теории Меймана [85]; в случае твердых металлов измерения проводились на вращающемся дисковом электроде и исправлялись на концентрационную поляризацию обычным для стационарных токов способом. Подготовка поверхности твердых металлов производилась электрополировкой или оплавлением, как и при измерениях дифференциальной емкости, результаты которых были использованы для определения пнз (см. гл. 5). Закономерности, установленные при восстановлении анионов на ртути, выполняются и в случае твердых металлов. Применение критерия (9-8) к ионам $S_2O_8^{2-}$ и $S_4O_6^{2-}$ дало значения z_i , приближающиеся к -2 , а в случае иона $Fe(CN)_6^{3-}$ — к -3 при росте катодной поляризации [31, 46, 60, 79]. Скорость реакции возрастает при увеличении радиуса катиона [31, 75]. Итз, полученные при разных концентрациях катиона, на одном и том же электроде в пределах ошибок опыта совпадают [31, 46, 80—83] (рис. 9-6).

В случае твердых электродов исправление на ψ_0 -потенциал в пределах, доступных измерению, приводит к спрямлению поляризационной кривой,

отклонений от прямолинейности, подобных тем, которые наблюдаются в случае ртути (см. рис. 9-3), обнаружено не было. Причины этого отличия не вполне ясны. Возможно, что предполагаемая специфическая адсорбция, например аниона $S_2O_8^{2-}$, на исследованных твердых металлах вследствие их большей гидрофильности менее выражена, чем на ртути. Это подтверждается некоторыми данными по иону SO_4^{2-} , который по своим адсорбционным свойствам, возможно, сходен с ионом $S_2O_8^{2-}$ и не проявляет специфической адсорбируемости на Bi, Sn и Cd [86—88]. Однако при сравнении данных, полученных при не очень отрицательных потенциалах, на ртутном капельном электроде, с одной стороны, и на вращающемся дисковом электроде из твердых металлов — с другой, следует учесть некоторые возможные источники ошибок. А именно, в случае капельного электрода вблизи пиз делается ненадежной поправка на концентрационную поляризацию из-за приближения измеряемого тока к предельному току диффузии. Наступающее анодное растворение во многих случаях не позволяет довести измерения скорости реакции на твердых металлах до потенциала нулевого заряда, хотя емкостные измерения в этой области потенциалов еще осуществимы. Для выяснения этого вопроса были сопоставлены итз восстановления $S_2O_8^{2-}$ и $S_4O_6^{2-}$, полученные на ртутном капельном и на амальгамированных медном и золотом электродах (рис. 9-7). Совпадение данных на капельном электроде, исправленных на концентрационную поляризацию по [85], и на амальгамированных электродах удовлетворительное, что подтверждает вывод о роли специфической адсорбции $S_2O_8^{2-}$ в искривлении итз.

Впервые сопоставление электровосстановления анионов на ртутном и нертутном (амальгамы Tl) электродах было проведено в [35], однако доказательная сила совпадения итз ртути и амальгам таллия и индия при достаточно отрицательных потенциалах [48, 50, 51, 58] снижается тем обстоятельством, что из-за отрицательной адсорбции таллия и индия неисправленные тафелевские зависимости также сближаются при росте катодной поляризации. Относительно низкое водородное перенапряжение вместе с рано наступающим анодным растворением не позволили исследовать электровосстановление анионов на жидком галлии.

Наибольшее количество убедительных экспериментальных данных относится к сопоставлению итз, полученных на Bi, Sn, Pb, Cd, Sb, In, Cu (Hg), Ag (100), Ag (111)¹¹ методом вращающегося дискового электрода [31, 46, 80—83] и на Hg и Ga + In методом капельного электрода [75]. На рис. 9-8 и 9-9 приведены результаты сопоставления поляризационных кривых и итз на различных металлах в растворах фторидов и отчасти перхлоратов [31, 46, 79, 80—83]. Перхлораты применялись в тех случаях, когда фториды нельзя было использовать из-за необходимости поддерживать не слишком высокие значения pH, а также в случае специфической адсорбируемости фтор-иона (Sn). Хотя поляризационные кривые на разных металлах сильно различаются (кривая на In, например, пересекает

¹¹ Для поликристаллического серебра не удается получить удовлетворительного совпадения итз с итз других металлов. Отметим, что трудности встретились и при обработке экспериментальных данных по дифференциальной емкости в разбавленных растворах [89] на поликристаллах Ag (см. гл. 5).

кривые на других металлах, см. рис. 9-8, а), итз, рассчитанные при $z_i = -2$ для $S_2O_8^{2-}$ и $z_i = -3$ для $Fe(CN)_6^{3-}$, достаточно хорошо совпадают.

Совпадение итз на разных металлах показывает, что работа выхода электрона не входит непосредственно в уравнения электрохимической кинетики и что, по крайней мере для аниона $S_2O_8^{2-}$, динамический ψ_1 -эффект не дает какого-либо заметного вклада в найденные на опыте поляризационные кривые. Далее, совпадение итз на разных металлах означает, что микродиэлектрические характеристики среды вблизи реагирующей частицы в переходном состоянии реакции внутри двойного слоя при отрицательных потенциалах не зависят от природы металла и вероятность протекания реакции зависит только от величины $(\phi - \psi_0)$, а не от градиента поля внутри плотного слоя в случае различий в величинах емкостей металлов.

Из факта совпадения итз на разных металлах можно прийти к следующей картине процесса электровосстановления аниона $S_2O_8^{2-}$ [46]. По крайней мере частично гидратированные анионы $S_2O_8^{2-}$ локализуются на таких расстояниях от физической границы раздела, что природа металла электрода не может более оказывать значительного влияния на микродиэлектрические характеристики среды, окружающей при данном ψ_0 анион, который подвергается восстановлению. Это условие может выполняться, если в переходном состоянии реакции анион не приближается к физической границе ближе, чем внешняя плоскость Гельмгольца. Согласно этому предположению в начальном или переходном состояниях реакции анион локализуется в среде, содержащей катионы в относительно высокой концентрации, которые образуют ионную атмосферу вблизи аниона. Эта ионная атмосфера может влиять как на распределение анионов между объемом раствора и поверхностным слоем, так и на энергию реорганизации растворителя и, следовательно, на энергию активации реакции электровосстановления. Структура этой атмосферы зависит как от заряда аниона, так и от величины ψ_0 и природы катионов фона. Представляется вероятным, что в присутствии более слабо гидратированных катионов, таких, как катионы цезия, переход аниона из объема на поверхность облегчается и энергия реорганизации растворителя уменьшается, что приводит к ускорению реакции. Применимость уравнения Тафеля к электровосстановлению уже адсорбированных анионов требует специального рассмотрения. Однако трудности, которые здесь встречаются, не отличаются от тех, которые возникают и при квантовомеханическом истолковании постоянства величины α в широком ряду ϕ в случае других процессов электровосстановления, например при разряде ионов водорода.

Высказанные соображения можно рассматривать лишь как некоторые наброски теории, которая требует дальнейшего количественного развития. Попытки строгого количественного подхода к процессу электровосстановления анионов были сделаны в последнее время в [55—57, 68, 71], однако в этих работах факт совпадения итз на разных металлах не был подвергнут анализу.

Электровосстановление анионов и электроокисление многозарядных катионов (по которому мы, к сожалению, располагаем лишь немногими данными) являются наиболее яркими примерами влияния строения двой-

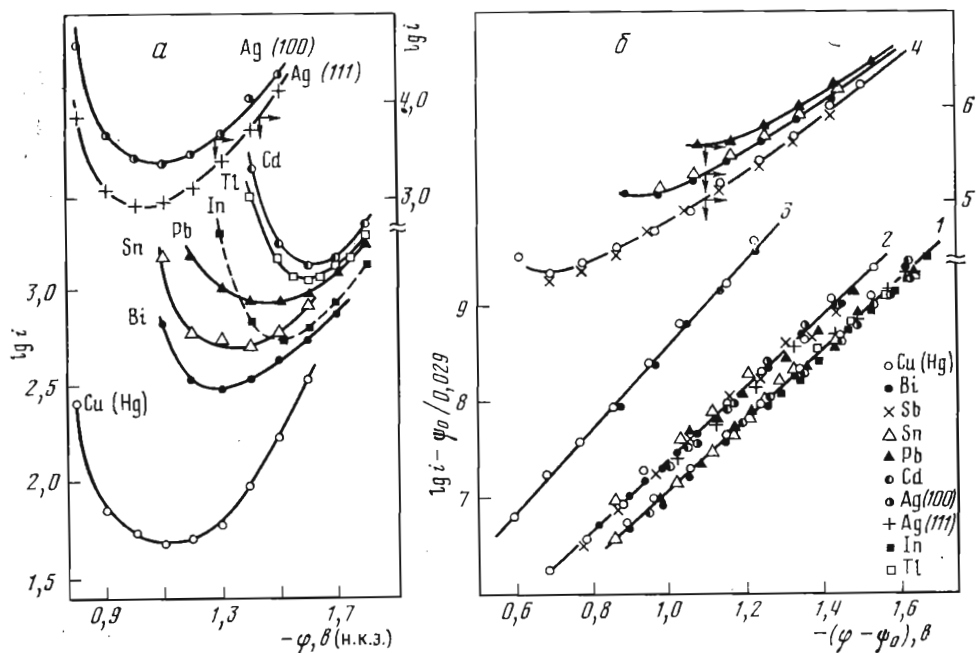


Рис. 9-8. Поляризационные кривые электровосстановления аниона $S_2O_8^{2-}$, исправленные на концентрационную поляризацию (а), и исправленные тафельские зависимости (б) на различных металлах в растворах

1 — 10^{-3} N $Na_2S_2O_8$ + $9 \cdot 10^{-3}$ N NaF; 2 — 10^{-3} N $K_2S_2O_8$ + $8 \cdot 10^{-3}$ N KF; 3 — 10^{-3} N $Cs_2S_2O_8$ + $9 \cdot 10^{-3}$ N CsCl; 4 — исправленные тафельские зависимости, рассчитанные из тех же данных, что и кривые 2, но в предположении $z_i = -1$. Кривые на рис. 9-8, а получены в растворе 1 для Cu (Hg), Bi, Sn, Pb, In, Tl, Cd и в растворе 2 для Ag(100) и Ag(111). По данным [46, 83]

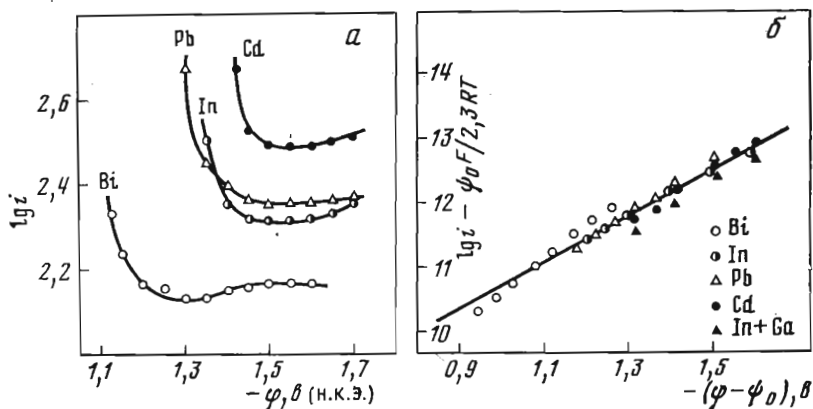
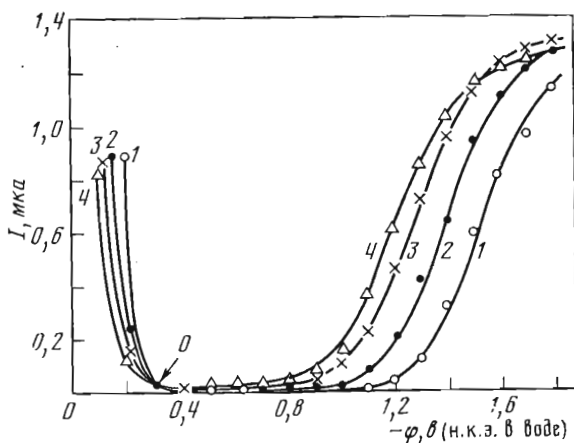


Рис. 9-9. Поляризационные кривые электровосстановления аниона $Fe(CN)_6^{3-}$, исправленные на концентрационную поляризацию (а), и исправленные тафельские зависимости (б) на различных металлах в растворе $3 \cdot 10^{-3}$ N $Na_3Fe(CN)_6$

Ита рассчитаны в предположении $z_i = -3$. По данным [80—82]

Рис. 9-10. Полярограммы электровосстановления аниона $S_2O_8^{2-}$ на капельном ртутном электроде из растворов $10^{-3} N$ $Na_2S_2O_8$ в диметилсульфоксиде на фоне $NaClO_4$ в различных концентрациях

1 — 10^{-2} ; 2 — $2,5 \cdot 10^{-2}$; 3 — $5,0 \cdot 10^{-2}$; 4 — $1,0 \cdot 10^{-1} N$. 0 — точка пересечения кривых, приблизительно соответствующая $\Phi_{e=0}$. По данным [43]



ного электрического слоя на кинетику электрохимического процесса¹². Последнее настолько сильно выражено, что измерение зависимости скорости этих реакций от концентрации фона, если бы удалось освободиться от диффузионных ограничений, могло бы сделаться одним из методов определения пнз. Действительно, анализ уравнения (9-4а) показывает что неисправленные на ψ_1 -эффект поляризационные кривые электровосстановления анионов, снятые при различных концентрациях поверхностно-неактивного фона, при отсутствии специфической адсорбции реагирующей частицы и продукта реакции должны пересекаться при $\Phi_{e=0}$ (см. рис. 142 в [3]). Такое пересечение было зафиксировано к настоящему времени лишь при восстановлении анионов $S_2O_8^{2-}$ на ртутном капельном электроде из растворов в диметилсульфоксиде (рис. 9-10). Пересечение удалось наблюдать благодаря низкой константе скорости электровосстановления $S_2O_8^{2-}$ из этого растворителя. В других случаях измерение зависимости скорости реакции от концентрации фона, как было уже отмечено выше, позволило лишь подтвердить правильность значений пнз, найденных другими методами. В принципе для тех же целей, хотя и с меньшей точностью, могли бы быть использованы и реакции, для которых двойнослойная поправка не столь велика. Так, например, можно было бы приблизительно определить пнз висмута по пересечению Φ , $\lg i$ -зависимостей разряда иона H^+ , измеренных в отсутствие поверхностно-активных анионов при постоянном рН, но разной концентрации фона. Полученные в [91] данные находятся в согласии с этим выводом. В случае галламы индия такому определению препятствует наступающее вблизи пнз анодное растворение металла.

Связь между скоростью реакции и положением пнз четко проявляется в рассмотренных системах при проведении измерений в разбавленных растворах, когда часть скачка потенциала на границе металл/раствор падает на расстояниях, превышающих расстояние переходного комплекса или реагирующей частицы в активированном состоянии реакции от физи-

¹² В последнее время двойнослойные эффекты были детально изучены в [90] на примере электровосстановления BrO_4^- на ртути.

ческой поверхности металла. При повышении концентрации фона доля скачка потенциала, приходящаяся на диффузный слой, уменьшается, и двойнослойная поправка в пределе исчезает.

Свойства плотного слоя, однако, вообще говоря, также зависят от заряда поверхности, и положение пнз может сказываться на течении электродного процесса и при отсутствии двойнослойной поправки. В общем виде утверждение о зависимости кинетики и механизма электродных процессов от положения пнз было впервые высказано Антроповым [92—94]. Примером такого рода эффекта могли бы служить неоднократно упоминавшиеся в литературе реакции электровосстановления катионов с участием адсорбированного аниона. Так, например, на i , ϕ -кривой восстановления In^{3+} на капельном Hg -электроде на фоне Cl^- , CNS^- или других поверхностно-активных анионов в области отрицательных зарядов поверхности наблюдается минимум с последующим подъемом [95—98]. Вероятно, это явление можно было бы трактовать как проявление ψ_1 -эффекта в пределах плотного слоя при восстановлении специфически адсорбированного комплексного аниона, по аналогии с электровосстановлением аниона PtCl_4^{2-} в случае которого минимум также сохраняется при высокой концентрации фона.

В литературе более принята формулировка, согласно которой восстановление иона индия в присутствии поверхностно-активных анионов происходит по мостиковому механизму за счет образования мостика, в котором связь между восстанавливающимся катионом и поверхностью электрода осуществляется специфически адсорбированным анионом¹³. Это представление восходит еще к Гейровскому [100]. Существование такого рода анионных мостиков подтверждается рядом наблюдений над адсорбцией катионов тяжелых металлов, индуцированной адсорбцией анионов [101—103]. При сдвиге потенциала в отрицательную сторону происходит десорбция адсорбированных анионов, распад мостиков и снижение тока. Если не привязывать величину ψ_1 в теории ψ_1 -эффекта обязательно к внешней плоскости Гельмгольца, то провести грань между этим объяснением спада тока и приведенным выше затруднительно. Однако подъем i , ϕ -кривой после минимума объясняется в рамках этой теории восстановлением не связанного с анионами фона нормально гидратированного катиона, и в этом смысле истолкование уже существенно отличается от данного нами выше толкования формы поляризационной кривой в случае ионов типа $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ и $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, в котором не предполагается изменений химической природы восстанавливающейся частицы при изменении потенциала.

Реакции восстановления тяжелых катионов, катализируемые адсорбированными анионами, были до сих пор, по-видимому, изучены только на ртутном электроде, и попыток установить количественную связь между положением или формой поляризационной кривой и пнз не делалось. Большое число работ было посвящено влиянию анионов на восстановление иона водорода. Снижение водородного перенапряжения на ртути в присутствии адсорбирующихся анионов было с самого начала истолковано как ψ_1 -эффект. О встретившихся при развитии этих представлений

¹³ В [99] утверждается, что катализирующий реакцию электровосстановления $\text{Ni}(\text{II})$ ион Cl^- адсорбирован только электростатически. Согласно [98], электровосстановление In^{3+} — «гетерогенный процесс с адсорбированными лигандами».

трудностях было уже сказано выше. В последнее время значительное внимание было уделено связи между величиной водородного перенапряжения, адсорбцией анионов и пнз. Начало этой группе работ было положено измерениями Колотыркина и сотр. [104—107].

Колотыркин нашел, что зависимость водородного перенапряжения η от $\lg i$ не подчиняется уравнению Тафеля вблизи пнз. В этой области потенциалов при снижении плотности тока в случае Pb, Cd и Tl наблюдается спад перенапряжения порядка 200—300 мВ, в то время как при более отрицательных, так и при более положительных потенциалах на η , $\lg i$ -зависимости имеются два прямолинейных тафелевских участка с нормальным наклоном порядка 120 мВ, но с различными значениями постоянной a [106, 107]. Колотыркин связывал различие в величинах a с адсорбцией анионов на положительно заряженной поверхности металла.

Эти работы были продолжены Ротиняном, Килимником и Левиным [108—111], которые сопоставили результаты измерения перенапряжения водорода на Cu, Sb, Sn, Bi, Ag, Ga (тв.), In, Au, Pt, Rh и ряде сплавов в 2 *N* H₂SO₄ с пнз. Последние определялись по минимуму дифференциальной емкости в разбавленных растворах Na₂SO₄ при pH 3,0. Авторы приходят к выводу, что потенциалы начала излома нижнего тафелевского прямолинейного участка близки к соответствующим пнз металлов и сплавов. Наиболее вероятной причиной спада перенапряжения вблизи пнз авторы считают, однако, не специфическую адсорбцию анионов, а перестройку внешней обкладки двойного электрического слоя при перезарядке поверхности электрода или переориентировку адсорбированных диполей недиссоциированных молекул кислоты.

Спад перенапряжения вблизи пнз по сравнению с его величиной при более отрицательных потенциалах наблюдался и другими авторами, например, в работах [112, 113]. На η , $\lg i$ -зависимости серебра при $\eta \approx 160$ мВ наблюдался неоднократно обсуждавшийся в литературе излом. Излом этот, согласно [114, 115], не имеет отношения к пнз, а связан с переходом от обычного замедленного разряда к безбарьерному. При значениях $\eta \geq 0,7$ в как Килимник и Ротинян, так и Быстров и Кришталек нашли переход к более высоким значениям a .

Еще более высокие значения получил Кабанов [116], который провел измерения при высоких перенапряжениях.

В связанной с серией исследований [108—111] работе [117] сделана дальнейшая попытка установления количественного соотношения между водородным перенапряжением и пнз. Оно было выражено уравнением

$$i = i_{e=0} \exp \left[- \frac{\alpha F (\varphi - \varphi_{e=0})}{RT} \right], \quad (9-21)$$

где величина $i_{e=0}$, т. е. скорость процесса разряда ионов H₃O⁺ при пнз, имеет различные значения в зависимости от того, относится ли она к верхнему или нижнему тафелевскому участку η , $\lg i$ -кривой: в среднем $(2,1 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$ для верхнего и $(1,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}$ а/см² для нижнего участка, но с этой оговоркой почти не зависит от природы металла. Однако в случае ртути, для которой бесспорно имеются наиболее точные значения как η , так и пнз, приведенное в [117] для отрицательно заряженной поверхности значение $i_{e=0}$ более чем на четыре порядка превышает наблюдаемое на опыте. Итоги непосредственного сопоставления величин по-

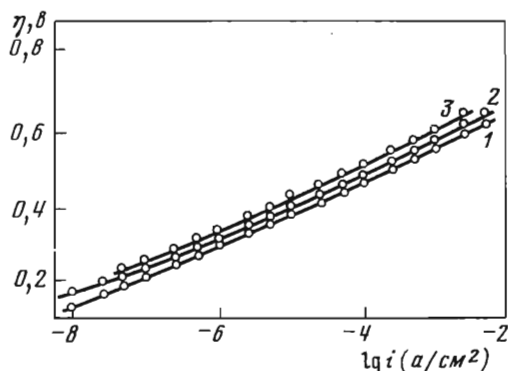
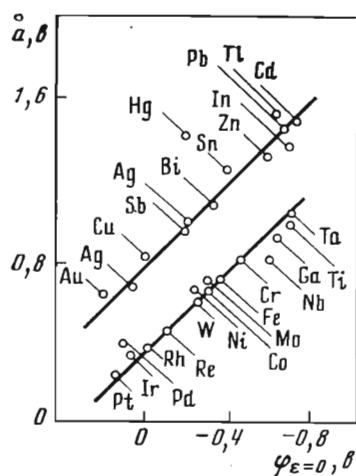


Рис. 9-11. Соотношение между константой a уравнения Тафеля на различных металлах и величиной их пнз по [117]

Рис. 9-12. Поляризационные кривые выделения водорода на висмуте в растворах 1 — $N HClO_4$; 2 — $0,1 N HClO_4$; 3 — $0,1 N HClO_4 + 0,9 N LiClO_4$. По данным [91]

стоянной a в уравнении Тафеля и пнз выражены в [117] в виде графика, воспроизведенного на рис. 9-11. На этом графике для каждого металла (за исключением Ag) приведено лишь одно значение a . Согласно рис. 9-11 величины a в зависимости от пнз располагаются на двух прямых с наклоном в 45° . На верхнюю прямую попадают значения a , относящиеся к отрицательно заряженной, на нижнюю — к положительно заряженной поверхности (в случае Ag к верхней прямой отнесены два значения a). Предполагается, что стадией, определяющей скорость выделения H_2 в случае металлов, отнесенных к верхней прямой, является замедленный разряд, а в случае металлов, отнесенных к нижней, — замедленная электрохимическая десорбция. Выбор значений пнз для тех металлов, для которых имеются достоверные данные, не вызывает особых возражений, за исключением Ag, в случае которого оба использованных в [117] значения ошибочны. Большинство значений пнз металлов нижней прямой основаны на ненадежных результатах измерений или вычислены из значений работ выхода по уравнению (7-15).

Казалось бы, накопленный экспериментальный материал не оставляет сомнений в скачкообразном изменении постоянной a в уравнении Тафеля для перенапряжения водорода вблизи пнз. Некоторые новые данные заставляют, однако, усомниться по крайней мере в общности этого вывода. Выделение водорода на висмуте было подробно изучено Тенно и Пальмом [91]. Полученная η , $\lg i$ -зависимость для $1 N HClO_4$ после исправления на ψ_1 -эффект прямолинейна в широком интервале потенциалов и не обнаруживает аномалий при пнз, соответствующем $\eta \approx 0,39$ в (рис. 9-12). Зависимость η от концентраций кислоты и фона следует выводам из теории замедленного разряда с точностью до 3—4 мв во всем исследованном интервале потенциалов. Однако, для того чтобы получить такие резуль-

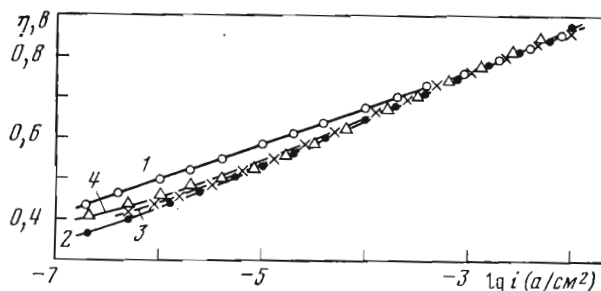


Рис. 9-13. Поляризационные кривые выделения водорода на висмуте в 1 *M* растворах
1 — HClO_4 ; 2 — HCl ; 3 — HBr ; 4 — HJ . По данным [91]

таты, потребовалась высокая тщательность проведения опытов: предварительное оплавление поверхности висмута в сухом водороде, очистка воды активированным углем, катодная очистка растворов на Bi -электроде в течение 80–100 час., обескислороживание 20–25-часовым про-

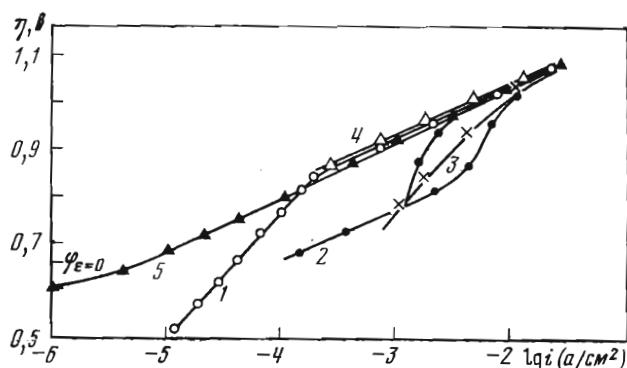


Рис. 9-14. Поляризационные кривые выделения водорода на индии в растворе 1 *N* H_2SO_4
1 — по данным [123]; 2 — [111]; 3 — [121]; 4 — [142]; 5 — по данным Н. Б. Грягорьева и Т. В. Анфимовой

пусканьем водорода. Согласно [91], достаточно было ничтожных отклонений от принятой методики, чтобы при $i \sim 10^{-6} \div 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ появлялось скачкообразное снижение перенапряжения. Тенно и Пальм исследовали также влияние адсорбции анионов. Как и в случае ртути, ионы Cl^- , Br^- и J^- снижают водородное перенапряжение на Bi (рис. 9-13), причем, хотя последовательность их действия и отлична от наблюдаемой на ртути, как и в случае ртути, снижение η исчезает не при пнз, а при потенциале значительно более отрицательном (на 0,3 e).

Исследование выделения водорода на Sn также не подтверждает результатов, полученных в [108]. В работах [118, 119], в которых использовалось застывшее в атмосфере водорода после расплавления олово,

η , $\lg i$ -кривые, хотя и не были доведены до пнз (в [118] на 0,1 ϵ), но, во всяком случае, были доведены до потенциалов более положительных, чем те, при которых наблюдалось начало спада η в [108]. Однако никаких отклонений от прямолинейности не было обнаружено. В случае In Григорьев также не мог воспроизвести спад η при пнз (рис. 9-14).

Было бы, однако, неправильно сделать из этих результатов вывод, что наблюдавшиеся рядом авторов спады η были, как правило, вызваны побочными причинами. Весьма возможно, что поведение разных металлов в этом смысле различно. Естественно предположить, что как адсорбция-десорбция анионов, так и изменение ориентации адсорбированных молекул воды отражаются на ходе η , $\lg i$ -кривой. Однако в обоих случаях изменение величины a в уравнении Тафеля следовало бы ожидать не при пнз, а при более отрицательном потенциале. Трудно также понять, почему установление равновесия адсорбции анионов фона или ориентации диполей воды может быть столь замедлено. Авторы, наблюдавшие спад перенапряжения вблизи пнз, указывают, что в этом интервале потенциалов окончательные значения перенапряжения устанавливаются часами. На медленность установления равновесия указывает также гистерезис, наблюдающийся при переходе от одной ветви η , $\lg i$ -кривой к другой¹⁴. Повторение измерений η на различных электродах является необходимым с учетом всех мер предосторожности, которые нужно соблюдать, чтобы сохранить при длительном соприкосновении с раствором чистоту незаряженной или слабо положительно заряженной поверхности электрода, т. е. в условиях, максимально благоприятных для адсорбции загрязнений.

Значительное число работ, которым положил начало Бокрис [121, 122], было посвящено сопоставлению водородного перенапряжения с работой выхода электрона [123, 124]. Они представляют для нас интерес из-за тесной связи между работой выхода и пнз. Остановимся поэтому подробнее на последней сделанной в этом направлении работе Трасатти [125, 126].

Трасатти сопоставляет работы выхода не с тафелевской постоянной a , а с током обмена при равновесном потенциале i_0 . В случае sp -металлов он различает, следуя изложенным выше работам советских авторов, два значения тока обмена, относящихся соответственно к положительно и отрицательно заряженным поверхностям металла. Согласно Трасатти, существуют линейные соотношения между логарифмом тока обмена и работой выхода:

$$\lg i_0 = 6,7W_e - 36,6 \quad (9-22a)$$

для переходных и положительно заряженных sp -металлов (группа «а») и

$$\lg i_0 = 6,7W_e - 39,3 \quad (9-22b)$$

для отрицательно заряженных sp -металлов (группа «б»). Ртуть в эти соотношения не укладывается. Значение i_0 для ртути, как и в [117], более чем на три порядка отличается от вычисленного по уравнению (9-22б). Различие между значениями $\lg i_0$ при постоянном W_e , вычисленными по

¹⁴ Гистерезис, наблюдавшийся при снятии η , $\lg i$ -кривых на Hg в растворах иодидов, сходил на нет по мере увеличения продолжительности предварительного электролиза [120].

уравнениям (9-22а) и (9-22б), соответствует различию в величине W_e на 0,4 эв. Трасатти объясняет это в духе представлений, развитых им ранее при сопоставлении работ выхода и пнз (см. гл. 7), т. е. различием в скачке потенциала, определяемым ориентацией молекул воды: полной ориентацией отрицательным концом диполя к металлу в случае переходных и положительно заряженных *sp*-металлов и отсутствием такой ориентации в случае отрицательно заряженных *sp*-металлов. Однако, как было показано в гл. 7, потенциал, при котором, по-видимому, происходит изменение ориентации адсорбированных молекул воды, не совпадает с пнз и отличается на величину, зависящую от степени гидрофильности металла.

Как указывает Трасатти, выводы этой части его работы имеют общие черты с результатами, полученными в [117], где для положительно и отрицательно заряженных металлов приведены два различных соотношения между величиной водородного перенапряжения и пнз. Согласно Трасатти, если заменить в правой части уравнений (9-22а) и (9-22б) работы выхода на пнз, используя предложенные им ранее соотношения между W_e и пнз, то для двух групп металлов получаются две прямолинейные зависимости между $\lg i_0$ и пнз. Однако их наклоны существенно отличны от равного единице наклона, полученного в [117]: наклоны равны 0,8 для положительно заряженных и 0,6 для отрицательно заряженных *sp*-металлов соответственно. Причина этого расхождения, которое Трасатти связывает с различиями в отборе и обработке опытных данных, остается неясной.

Согласно Трасатти, металлы подчиняются соотношениям (9-22а) и (9-22б) независимо от механизма процесса выделения водорода и от того, какая стадия определяет его скорость. Таким образом, после исправления работы выхода на падение потенциала в слое адсорбированных молекул воды получается универсальная зависимость водородного перенапряжения от работы выхода электрона. Остается, однако, неясным, каким образом такая зависимость может возникнуть. Трасатти не оспаривает обоснованности вывода, согласно которому работа выхода электрона в вакуум не может входить в количественные соотношения, выражающие скорость электрохимических процессов (см. ниже). Однако он полагает, что работа выхода, т. е. энергия, с которой электроны вблизи уровня Ферми связаны с металлом, является величиной, которая «в принципе может объяснить любое другое свойство металла» [125]. Эта формулировка непонятна.

Действительно, сама работа выхода однозначно определяется только в том случае, если выбрать уровень, от которого мы отсчитываем энергию электрона на уровне Ферми. Измеряемые на опыте работы выхода соответствуют отсчету от энергии электрона в точке на расстоянии, малом по сравнению с геометрическими размерами близлежащей грани монокристалла, но большем по сравнению с радиусом действия молекулярных сил. Работа выхода зависит от выбора ориентации этой грани и от состояния ее поверхности и не может рассматриваться как параметр, определяющий объемные свойства металла. Поэтому естественны предпринимавшиеся ранее попытки [122] объяснить связь между работой выхода и водородным перенапряжением существованием некоторой зависимости между W_e и прочностью связи $Me-H$, которая уже непосредственно влияет на скорость реакции с участием адсорбированного водорода. По-

следний вопрос неоднократно рассматривался в литературе [122, 127—129] и подробно обсужден в [115].

Несмотря на различия в деталях между результатами разных авторов, вызванных в первую очередь ненадежностью многих опытных данных для величины энергии связи $\text{Me}-\text{H}$, можно считать установленным, что зависимость i_0 от энергии адсорбции водорода выражается «вулканообразной кривой» (по терминологии Баландина [130]), т. е. состоит из восходящей и нисходящей ветвей [127]¹⁵. На восходящую ветвь попадают металлы, для которых медленной стадией является разряд иона водорода, на нисходящую — металлы с медленным удалением адсорбированного атома H путем рекомбинации или электрохимической десорбции [125]. В первом случае заполнение поверхности адсорбированным водородом при равновесном потенциале θ_{H} пренебрежимо мало, во втором значительно и в некоторых случаях приближается к единице¹⁶. Таким образом, между i_0 и энергией адсорбции водорода нет такой простой зависимости, которая существует, по Трасатти, между i_0 и работой выхода, что и заставляет его приписать работе выхода основное значение. Для оценки однозначности этого фундаментального вывода следует иметь в виду, что, согласно авторам [132], которые также сделали попытку широко использовать имеющиеся экспериментальные данные, наблюдаемые корреляции между i_0 и физическими свойствами металлов «в большей мере определяются общностью зависимости электрокаталитических и физических свойств (к которым авторы работы [132] относят и W_e) от положения в периодической системе, чем прямой зависимостью одних от других».

Действительно, трудно представить себе, каким образом работа выхода электрона в вакуум может оказывать непосредственное влияние на кинетику электродного процесса. Вопрос этот с более общей точки зрения был впервые рассмотрен в примечании к известной работе Хориути и Поляни [133]. Авторы последней указывают: «Касаясь отличающихся взглядов, которые фигурируют в литературе, а именно, что в этом случае (т. е. при сопоставлении скоростей разряда иона H^+ на двух разных металлах — *Прим. авт.*) должна быть учтена еще разность работ выхода, Фрумкин замечает следующее. Если два металла, между которыми установлено проводящее соединение, находятся в вакууме, то между двумя точками, лежащими вблизи их поверхности, существует разность потенциалов (Вольта-потенциал), которая, как известно, в точности равняется разности работ выхода. В растворах электролитов эта разность потенциалов компенсируется образованием двойных слоев, и поэтому энергетически безразлично, из какого металла приходит электрон, нейтрализующий положительный заряд иона H^+ »¹⁷. Этот вывод можно было бы сформулировать следующим образом: в выражение для скорости электрохимической реакции, если последняя определяется стадией, протекающей за пределами двойного электрического слоя, может входить только

¹⁵ В одной из недавних работ Трасатти [131] высказал сомнение в применимости этого вывода к водным растворам.

¹⁶ Трасатти, однако, не учитывает то обстоятельство, что поверхность многих металлов второй группы в этих условиях покрыта прочной окисной пленкой.

¹⁷ См. также [134], где, однако, причина исчезновения W_e из уравнений электрохимической кинетики сформулирована неправильно.

работа выхода электрона в объем раствора. Потенциалы двух накоротко замкнутых электродов по отношению к электроду сравнения равны между собой. Исчезновение Вольта-потенциала при помещении электродов в раствор электролита означает, что работа выхода электрона в объем раствора при заданном потенциале электрода, измеренном против постоянного электрода сравнения, не зависит от природы электрода.

Вывод этот является, в сущности, тривиальным, так как два электрода при одинаковом потенциале против постоянного электрода сравнения должны находиться в равновесии между собой. Учитывая, что всякому растворителю можно приписать некоторую, хотя бы малую электронную проводимость, такое равновесие было бы невозможно, если бы работы выхода электрона в объем раствора были бы различны¹⁸ [135]. Удивительно, что обязательность этого элементарного вывода сделалась очевидной лишь сравнительно недавно, хотя в [136] было к тому же показано, что различие в теплотах разряда иона водорода на различных металлах при одинаковом потенциале относительно электрода сравнения определяется только разностью в энергиях связи между атомом H и этими металлами и не зависит от разности работ выхода (в [137] защищалась противоположная точка зрения). Наконец, определение красного порога фотоэмиссии электронов из металлов в растворы электролитов (см. гл. 5) дало прямое экспериментальное доказательство независимости работы выхода электрона в раствор от природы металла при заданном измеренном потенциале электрода против постоянного электрода сравнения.

С рассматриваемым вопросом тесно связан другой, привлечший к себе внимание ряда авторов, а именно вопрос о выборе потенциала, к которому следует относить потенциал электрода при сравнении скоростей электрохимического процесса на различных электродах. Согласно Бокрису и Поттеру [138], скорости процессов на различных электродах должны сравниваться при пнз или при потенциалах, равноотстоящих от пнз, т. е. при условии $\varphi - \varphi_{e=0} = \text{const}$ (одинаковые потенциалы в приведенной шкале по Антропову), так как выполнение этого условия обеспечивает сопоставимые состояния поверхности электродов. Аналогичные предложения были сделаны в [139, 140]. Однако при одинаковых потенциалах в приведенной шкале работы выхода электрона из обоих металлов различны. Чтобы обойти эту трудность, Дамс и Бокрис [141] ввели в выражение зависимости плотности тока от потенциала, вытекающее из теории замедленного разряда, поправочный множитель, содержащий в показателе величину W_e . Фактически это эквивалентно переходу к сравнению при постоянном потенциале в обычной шкале. В самом деле,

$$\exp \left[-\frac{\alpha F}{RT} (\varphi - \varphi_{e=0}) \right] \exp \left(-\frac{\alpha F W_e}{RT} \right) \approx \text{const} \cdot \exp \left(-\frac{\alpha F}{RT} \varphi \right), \quad (9-23)$$

поскольку, как показано в гл. 7, $\varphi_{e=0} - W_e \approx \text{const}$.

При трактовке Дамса и Бокриса влияние положения пнз на кинетику процесса компенсируется зависимостью работы выхода электрона

¹⁸ Однако вывод этот делается уже неправильным, если рассматривать работу выхода не в объем раствора, а в точку, находящуюся в пределах двойного электрического слоя, которая отличается от работы выхода в объем раствора на величину, обозначенную нами через φ_x (x — расстояние от физической границы раздела). Это и приводит к возникновению ψ_1 -поправки в уравнениях электрохимической кинетики.

в вакуум от природы металла [135]. На такую компенсацию указывалось и другими авторами [142]¹⁹. Однако, как было подробно рассмотрено в гл. 7, соотношение между работой выхода и пнз имеет приближенный характер и выполняется лишь в том случае, если зависимости ориентации молекул воды и распределения электронной плотности у поверхности металла от природы металла не влияют на относительные величины пнз. Поэтому при решении вопроса о возможности влияния величины W_e на элементарный акт электрохимического процесса следует исходить из более общих представлений, как это и было сделано выше.

При поверхностном рассмотрении вывода уравнений электрохимической кинетики может показаться, что величина входящего в них потенциала электрода ϕ выражает не потенциал, отнесенный к постоянному электроду сравнения, а Гальвани-потенциал на границе металл/раствор. Отсюда можно было бы при некоторых допущениях перейти и к потенциалу, отнесенному к пнз. Покажем ошибочность такого предположения на конкретном примере вывода выражения для скорости разряда иона водорода. Как показал Парсонс [144], выражение для скорости разряда может быть получено, если предположить, что в переходном состоянии нейтрализована доля α от положительного заряда иона H_3O^+ . В разницу стандартных свободных энергий переходного и начального состояний реакции, определяющую скорость разряда, входит величина $\alpha F\phi$. Казалось бы, это ϕ — Гальвани-потенциал металл/раствор. Однако если мы хотим сравнить скорости реакций на двух различных металлах, то это можно сделать только при какой-то доступной измерению одинаковой для обоих электродов величине потенциала. Для этого между обоими электродами нужно установить проводящий контакт или, что то же самое, соединить каждый из электродов с тем же электродом сравнения, например, с помощью платиновой проволоки с обратимым водородным электродом из платинированной платины. Так как на границе исследуемый металл/платина устанавливается электронное равновесие, то при протекании реакции сопоставление энергий начального и конечного состояний можно производить, считая, что электроны черпаются из платинового электрода, и их энергетический уровень, следовательно, фиксируется его потенциалом по отношению к раствору.

Таким образом, положение пнз влияет на кинетику электрохимических процессов при постоянном ϕ , измеренном относительно одного и того же электрода сравнения, через ψ_1 -поправку и через влияние заряда на адсорбцию и ориентацию молекул растворителя или других компонентов раствора, но не непосредственно. Иллюстрацией к этому выводу может служить исследованная Парсонсом реакция одноэлектронного восстановления *n*-бензохинона в диметилформамиде [145]. Благодаря применению органического растворителя ψ_1 - и адсорбционные эффекты в этом случае, по-видимому, снижены (по терминологии Парсонса, процесс протекает в условиях слабого взаимодействия), так что скорость процесса оказывается практически независимой от материала электрода (Pt, Rh, Ir, Pd, Au и Hg). К выводу о целесообразности сопоставления электрохимического поведения различных электродов в обычной шкале,

¹⁹ Следует указать, что в более поздних работах Бокрис уже определенно рекомендует относить потенциал электрода к постоянному электроду сравнения [143].

привлекая приведенную шкалу лишь для учета ψ_1 -поправки и влияния адсорбции компонентов раствора, приходит и Парсонс [146]. Аналогичные представления были также развиты автором в [147].

Нам кажется, что этот вывод отнюдь не умаляет значения исследования строения границ раздела и, в частности, определения пнз для решения проблем электрохимической кинетики. Вопрос об опытных данных, свидетельствующих о связях между водородным перенапряжением, с одной стороны, пнз и работой выхода — с другой (см. также [148]), остается пока открытым. По нашему мнению, в первую очередь следовало бы возобновить работу по пути, намеченному Ротиняном и Килимником, и проверить характер взаимосвязи между η и пнз, ограничиваясь теми металлами, для которых имеются вполне надежные данные по пнз и безукоризненные измерения водородного перенапряжения. В случае твердых металлов желательно, чтобы оба ряда данных относились к граням монокристаллов, которые подверглись идентичной подготовке. Окончательное решение вопроса о связи между работой выхода электрона и величиной водородного перенапряжения пока упирается в недостаточную воспроизводимость определений работы выхода и неизбежное различие между состоянием поверхности при определении значений η и W_e .

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Frumkin. — Z. phys. Chem. (A), 164, 121 (1933).
2. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, Э. А. Иофа, Б. Н. Кабанов. Кинетика электродных процессов. М., Изд-во МГУ, 1952.
3. Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий. Введение в электрохимическую кинетику. Под ред. А. Н. Фрумкина. М., «Высшая школа», 1975.
4. A. Frumkin. — Advances in Electrochem. and Electrochemical Engineering, vol. 1. P. Delahay (Ed.). N. Y., Intersci. Publ., 1961, p. 65.
5. R. Parsons. — Ibid., p. 2.
6. P. Delahay. Double-layer and electrode kinetics. New York, Intersci., 1965; П. Делашей. Двойной слой и кинетика электродных процессов. М., «Мир», 1967.
7. L. Gierst. These. Universite Libre de Bruxelles, 1958; Trans. Symp. Electrode Processes. E. Yeager (Ed.). Philadelphia, 1959, N. Y., J. Wiley, 1961, p. 109.
8. Р. Р. Догонадзе, А. М. Кузнецов. — В кн.: Итоги науки. Электрохимия, 1967. М., ВИНТИ, 1969; R. Dogonadze. — In: Reactions of molecules at electrodes. N. Hush (Ed.). London—New York—Sidney—Toronto, Wiley, 1971, p. 135; Р. Р. Догонадзе, А. М. Кузнецов, В. Г. Левич. — Электрохимия, 3, 739 (1967); Electrochim. acta, 13, 1025 (1968).
9. В. С. Багоцкий, И. Е. Яблокова. — Ж. физ. химии, 23, 413 (1949).
10. L. Gierst, E. Nicolas, L. Tytgat-Vandenberghen. — In: The Chemistry of solid/liquid interfaces. B. Težak, V. Pravdič (Eds). Zagreb, 1971; Croat. chim. acta, 42, 117 (1970).
11. C. de Kreuk, M. Sluyters-Rehbach, J. Sluyters. — J. Electroanal. Chem., 33, 267 (1971); 28, 391 (1970); A. Verkoost, M. Sluyters-Rehbach, J. H. Sluyters. — J. Electroanal. Chem., 39, 147 (1972); M. Sluyters-Rehbach, J. Breukel, J. Sluyters. — J. Electroanal. Chem., 48, 411 (1973); M. Sluyters-Rehbach, J. Sluyters. — Electroanal. Chem., vol. 4. A. Bard (Ed.). N. Y., M. Dekker, 1970, p. 3. B. Timmer, M. Sluyters-Rehbach, J. Sluyters. — Surface Sci., 18, 44 (1969).
12. M. Breiter, M. Kleinerman, P. Delahay. — J. Amer. Chem. Soc., 80, 5111 (1958).
13. R. Parsons. — J. Electroanal. Chem., 21, 35 (1969).
14. Л. И. Кришталик. — Электрохимия, 6, 1165 (1970); J. Electroanal. Chem., 35, 157 (1972).
15. L. Gierst, P. Cornelissen. — Coll. Czech. Chem. Comm., 25, 3004 (1960).
16. Е. В. Яковлева, Х. Э. Кейс, Н. В. Николаева-Федорович. Электрохимия, 4, 563 (1968).
17. Т. А. Крюкова. — ДАН СССР, 65, 517 (1949).

18. А. Н. Фрумкин, Г. М. Флорианович.— ДАН СССР, 80, 907 (1951); Ж. физ. химии, 29, 1827 (1955).
19. Н. В. Николаева, В. Н. Преснякова.— ДАН СССР, 87, 61 (1952).
20. A. Frumkin, N. Nikolaeva-Fedorovich.— In: Progress in polarography. N. Y., Intersci., 1962, p. 223.
21. А. Н. Фрумкин, О. А. Петрий, Н. В. Николаева-Федорович.— ДАН СССР, 128, 1006 (1959).
22. О. А. Петрий, Н. В. Николаева-Федорович.— Ж. физ. химии, 35, 1999 (1961).
23. Н. В. Николаева-Федорович, О. А. Петрий.— Там же, с. 1270.
24. Б. Н. Рыбаков, Н. В. Николаева-Федорович.— ДАН СССР, 151, 135 (1963).
25. Н. В. Николаева-Федорович, С. М. Иконописов, Б. Н. Рыбаков.— Ж. физ. химии, 38, 1347 (1964).
26. Н. В. Николаева-Федорович, Н. П. Березина, И. Е. Барбашева.— Электрохимия, 3, 1182 (1967).
27. Н. В. Николаева-Федорович, Б. Н. Рыбаков, К. А. Радюшкина.— Там же, 1086.
28. Н. В. Николаева-Федорович, Е. В. Яковлева-Стенина, К. В. Рыбалка.— Там же, с. 1502.
29. Н. В. Федорович. Докт. дис. МГУ, 1968.
30. Н. В. Николаева-Федорович, Х. Э. Кейс, Е. В. Стенина.— Вестник МГУ. Химия, № 1, 3 (1969).
31. Н. В. Федорович, А. Н. Фрумкин, Х. Э. Кейс.— Coll. Czech. Chem. Commun., 36, 722 (1971); Двойной слой и адсорбция на твердых электродах, II. Изд. Тартуского ун-та, 1970, с. 258, 262; III, 1972, с. 187.
32. Н. В. Федорович, Э. И. Мизайлова.— Электрохимия, 13, 613 (1977).
33. J. Zeřula.— Chem. Listy, 47, 492, 1303 (1953); Coll. Czech. Chem. Commun., 33, 18 (1968).
34. S. Siekierski.— Roczn. chem., 30, 1083 (1956).
35. P. Delahay, M. Kleinerman.— J. Amer. Chem. Soc., 82, 4509 (1960).
36. A. Giacomelli, A. Indelli.— Trans. Faraday Soc., 64, 2160 (1968).
37. D. Gozzi, M. Foresti, M. Guidelli.— J. Electroanal. Chem., 42, App. 31 (1973).
38. S. Wawzonek, J. Runner.— J. Electrochem. Soc., 99, 457 (1952).
39. W. Fawcett, M. Mackey.— J. Electroanal. Chem., 27, 219 (1970).
40. Д. И. Джапаридзе, В. В. Шавгулидзе.— Электрохимия, 8, 1857 (1972); 9, 1390 (1973).
41. D. Bieman, W. Fawcett.— J. Electroanal. Chem., 34, 27 (1972).
42. W. Fawcett, D. Bieman, M. Mackey.— Coll. Czech. Chem. Commun., 36, 503 (1971).
43. Н. В. Федорович, М. Д. Леви, Б. Б. Дамаскин, А. В. Шлепаков.— ДАН СССР, 225, 148 (1975).
44. A. Frumkin.— Trans. Faraday Soc., 55, 156 (1959).
45. Н. П. Березина. Канд. дис. МГУ, 1967.
46. A. Frumkin, N. Nikolaeva-Fedorovich, N. Berezina, Kh. Keis.— J. Electroanal. Chem., 58, 189 (1975).
47. А. Н. Фрумкин, О. А. Петрий.— ДАН СССР, 147, 418 (1962).
48. A. Frumkin, O. Petry, N. Nikolaeva-Fedorovich.— Electrochim. acta, 8, 177 (1962); О. А. Петрий, А. Н. Фрумкин.— ДАН СССР, 146, 1121 (1962).
49. D. Grahame.— Chem. Revs., 41, 441 (1947).
50. А. Н. Фрумкин, О. А. Петрий, Н. В. Николаева-Федорович.— ДАН СССР, 147, 878 (1962).
51. Н. В. Николаева-Федорович, И. Е. Барбашева, Н. П. Березина.— Электрохимия, 3, 836 (1967).
52. О. А. Петрий, Б. Б. Дамаскин.— Электрохимия, 10, 756 (1974).
53. В. Г. Левич.— ДАН СССР, 67, 309 (1949); 124, 869 (1959).
54. A. Frumkin.— Z. Elektrochem., 59, 807 (1955); Усп. химии, 24, 933 (1955).
55. В. С. Крылов.— Электрохимия, 12, 331 (1976).
56. В. С. Крылов, В. А. Кирьянов.— Там же, с. 536, 1071.
57. В. С. Крылов, В. Р. Фосетт, В. А. Кирьянов.— Там же, с. 424, 543.
58. K. Asada, P. Delahay, A. Sundaram.— J. Amer. Chem. Soc., 83, 3396 (1961); P. Delahay, A. Aramata.— J. Phys. Chem., 66, 1194 (1962).
59. B. Damaskin.— J. Electroanal. Chem., 65, 799 (1975).
60. Е. В. Яковлева, Н. В. Николаева-Федорович.— Электрохимия, 6, 35 (1970).
61. Н. В. Николаева-Федорович, Б. Б. Дамаскин.— Труды 4-го Совещания по электрохимии. М., Изд-во АН СССР, 1959, с. 150.
62. А. Н. Фрумкин, Б. Б. Дамаскин, Н. В. Николаева-Федорович.— ДАН СССР, 115, 571 (1957); 121, 129 (1958).

63. Б. Б. Дамаскин, Н. В. Николаева-Федорович. — Электрохимия, 11, 999 (1975).
64. А. Н. Фрумкин, Н. В. Николаева-Федорович. — Вестник МГУ. Химия, № 4, 169 (1957); А. Frumkin, N. Nikolaeva-Fedorovich, R. Ivanova. — Canad. J. Chem., 37, 253 (1959); A. Frumkin, N. Nikolaeva. — J. Chem. Phys., 26, 1552 (1957).
65. J. Hindman. — J. Chem. Phys., 36, 1000 (1962).
66. Н. В. Николаева-Федорович, О. А. Петрий, Б. Б. Дамаскин, Г. А. Фуражкова. — Вестник МГУ. Химия, № 3, 40 (1962).
67. A. Froumkin. — In: Couche double. Electrocapillarité. Surtension (Actualités scientifiques et industrielles N 373). Paris, Hermann et Cie, 1936, p. 35.
68. R. Guidelli, M. Foresti. — Electrochim. acta, 18, 301 (1973).
69. W. Fawcett, S. Levine. — J. Electroanal. Chem., 43, 175 (1973).
70. S. Levine. — J. Coll. Interf. Sci., 37, 619 (1971); S. Levine, J. Mingens, G. Bell. — J. Electroanal. Chem., 13, 280 (1967).
71. Р. Р. Догондзе, Е. Ульstrup, Ю. И. Харкац. — ДАН СССР, 207, 640 (1972); R. Dogonadze, J. Ulstrup, Yu. Kharkats. — J. Electroanal. Chem., 39, 47 (1972); 43, 161 (1973).
72. В. В. Малев. — Электрохимия, 6, 676, 862, 1817 (1970).
73. W. Fawcett. — J. Electroanal. Chem., 22, 19 (1969).
74. Т. В. Калиш, А. Н. Фрумкин. — Ж. физ. химии, 28, 801 (1954).
75. А. Н. Фрумкин, Н. В. Федорович, С. И. Кулаковская, М. Д. Леви. — Электрохимия, 10, 130 (1974).
76. Н. В. Николаева, А. А. Гроссман. — ДАН СССР, 95, 1013 (1951).
77. Н. В. Николаева, Н. С. Шапиро, А. Н. Фрумкин. — ДАН СССР, 86, 581 (1952).
78. А. А. Дьяков. — ДАН СССР, 93, 685 (1953); А. И. Левин, Е. А. Укше, Н. С. Брылина. — ДАН СССР, 88, 697 (1953).
79. Б. Н. Рыбаков, Н. В. Николаева-Федорович, Г. В. Жутаева. — Ж. физ. химии, 38, 500 (1964).
80. А. Н. Фрумкин, С. И. Кулаковская, Н. В. Федорович. — Электрохимия, 10, 837 (1974).
81. А. Н. Фрумкин, Н. В. Федорович, С. И. Кулаковская. — Электрохимия, 10, 330 (1974).
82. Н. В. Николаева-Федорович. — В кн.: Двойной слой и адсорбция на твердых электродах, IV. Изд. Тартуского ун-та, 1975, с. 197.
83. Н. В. Николаева-Федорович, М. Д. Леви, С. И. Кулаковская. — Электрохимия, 13, 904 (1977).
84. T. Vitapov, A. Porov. — Trans. SAEST, 10, 5 (1975).
85. Н. М. Мейман. — Ж. физ. химии, 22, 1466 (1948).
86. У. В. Пальм, В. Э. Паст, Р. Я. Пуллеритс. — Электрохимия, 2, 604 (1966).
87. В. Я. Бартечев, Э. С. Севастьянов, Д. И. Лейкус. — Электрохимия, 4, 745 (1968).
88. К. В. Рыбалка, Д. И. Лейкус. — Электрохимия, 3, 383 (1967).
89. G. Valette, A. Hamelin. — J. Electroanal. Chem., 45, 301 (1973).
90. R. de Levie, M. Nemes. — J. Electroanal. Chem., 58, 123 (1975).
91. Т. Т. Темно, У. В. Пальм. — Электрохимия, 8, 1381 (1972); 9, 1545 (1973); U. Palm, T. Tempo. — J. Electroanal. Chem., 42, 457 (1973).
92. Л. И. Антропов. — Укр. хим. ж., 29, 555 (1963); Приведенная или ф-шкала потенциалов и ее использование при изучении кинетики электрохимических реакций. Л., «Знание», 1965.
93. Л. И. Антропов. — Вопросы химии и хим. технол., вып. 17, 75 (1971).
94. L. Antropov. Kinetics of electrode processes and null points of metals. New Delhi, CSIR, 1960.
95. D. Gozzi, S. Vivarelli. — Z. Elektrochem., 57, 408 (1953); 55, 907 (1954).
96. Х. З. Брайнина. — ДАН СССР, 130, 797 (1960); А. Г. Стромберг, Х. З. Брайнина. — Ж. физ. химии, 35, 2016 (1961).
97. П. И. Заботин, С. П. Бухман, Г. З. Кирьяков. — Труды 4-го Совещания по электрохимии. М., Изд-во АН СССР, 1959, с. 179.
98. R. de Levie, A. Husovsky. — J. Electroanal. Chem., 22, 29 (1969).
99. E. Eriksrud. — J. Electroanal. Chem., 49, 77 (1974).
100. J. Heyrovsky. — Actual. sci. et ind., 1930, p. 90; M. Tokuoaka, J. Rusicka. — Coll. Czech. Chem. Commun., 6, 339 (1934); A. Rylich. — Coll. Czech. Chem. Commun., 7, 288 (1935).
101. F. Anson, D. Barelay. — Anal. Chem., 40, 1791 (1968).
102. D. Kowalski, D. Barelay. — J. Electrochem. Soc., 116, 1208 (1969).
103. R. Rodgers F. Anson. — J. Electroanal. Chem., 42, 381 (1973).

104. Я. М. Колотыркин, Н. Я. Бунэ.— Ж. физ. химии, 14, 1620 (1940).
105. Я. М. Колотыркин, Л. А. Медведева.— Труды Совещания по электрохимии. М., Изд-во АН СССР, 1953, с. 369; Ж. физ. химии, 25, 1365 (1951); ДАН СССР, 140, 168 (1961).
106. Я. М. Колотыркин.— В кн.: Проблемы физической химии, вып. 2. М., Изд-во АН СССР, 1959, с. 50.
107. Л. А. Медведева, Я. М. Колотыркин.— Ж. физ. химии, 31, 266 (1957).
108. А. Б. Климиник, А. Л. Ротинян.— Электрохимия, 5, 1234 (1969); 6, 330 (1970); А. Л. Ротинян, А. Б. Климиник.— Ж. прикл. химии, 55, 673 (1971).
109. А. Л. Ротинян, Е. Д. Левин.— В кн.: Двойной слой и адсорбция на твердых электродах, II. Изд. Тартуского ун-та, 1970, с. 321.
110. А. Б. Климиник. Канд. дис. ЛТИ, 1970; Е. Д. Левин. Канд. дис. ЛТИ, 1970.
111. А. Л. Ротинян, Е. Д. Левин.— Электрохимия, 6, 328 (1970); Е. Д. Левин, А. Л. Ротинян.— Ж. прикл. химии, 43, 2757 (1970).
112. О. Л. Кабанова, А. Н. Доронин.— В кн.: Двойной слой и адсорбция на твердых электродах, II. Изд. Тартуского ун-та, 1970, с. 180.
113. А. К. Авдеев, Г. В. Александров, Я. В. Дурдин. Там же, с. 58.
114. В. И. Быстров, Л. И. Кристаллик.— Электрохимия, 3, 1499 (1967); 4, 233 (1968).
115. L. Krishalik.— Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, P. Delahay (Ed.). London — New York — Sidney — Toronto, J. Wiley, vol. 7, 1970, p. 283.
116. Б. Н. Кабанов.— Ж. физ. химии, 8, 486 (1936).
117. В. Л. Хейфец, Б. С. Красилов, А. Л. Ротинян.— Электрохимия, 6, 916 (1970).
118. G. Nagym, M. Quintin.— Compt. rend., 256, 1744 (1963); J. chim. et phys., 61, 541 (1964).
119. Ю. А. Кукк, С. И. Суурман, В. Э. Паст.— В кн.: Двойной слой и адсорбция на твердых электродах, III. Изд. Тартуского ун-та, 1972, с. 143.
120. Э. А. Иофа, А. Н. Фрумкин.— Ж. физ. химии, 18, 268 (1944).
121. J. Bockris.— Trans. Faraday Soc., 43, 417 (1947); Некоторые проблемы современной электрохимии. М., «Мир», 1958, с. 209.
122. B. Conway, J. Bockris.— J. Chem. Phys., 26, 532 (1957).
123. А. Т. Петренко.— Ж. физ. химии, 39, 1097 (1965); Электрохимия, 1, 839 (1965).
124. H. Kita.— J. Electrochem. Soc., 113, 1095 (1966).
125. S. Trasatti.— J. Electroanal. Chem., 39, 163 (1972).
126. S. Trasatti.— J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1, 68, 229 (1972).
127. R. Parsons.— Trans. Faraday Soc., 54, 1053 (1958).
128. J. Thomas.— Trans. Faraday Soc., 57, 1603 (1961).
129. H. Gerischer.— Bull. Soc. chim. belg., 67, 506 (1958).
130. А. А. Баландин.— В кн.: Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности. Под ред. Н. Н. Семенова. М., Изд-во АН СССР, 1955, с. 461.
131. S. Trasatti.— Z. phys. Chem., N. F., 98, 75 (1975).
132. A. Kuhn et al.— J. Electroanal. Chem., 34, 1 (1972).
133. А. Н. Фрумкин. Примечание к статье: J. Horiuti, M. Polanyi. Acta physicochim. URSS, 2, 524 (1935).
134. N. Adam. Physics and chemistry of surfaces. London. Oxford Univ. Press, 1938, p. 305; Н. К. Адам. Физика и химия поверхностей. М.— Л., Гостехиздат, 1947.
135. А. Н. Фрумкин.— Электрохимия, 1, 394 (1965); J. Electroanal. Chem., 9, 173 (1965).
136. М. И. Темкин, А. Н. Фрумкин.— Ж. физ. химии, 29, 1515 (1955); 30, 1162 (1956).
137. О. М. Полторах.— Ж. физ. химии, 28, 1845 (1954); 29, 2249 (1955).
138. J. Bockris, E. Potter.— J. Electrochem. Soc., 99, 169 (1952).
139. В. Л. Хейфец, Н. Е. Полякова.— Ж. прикл. химии, 22, 801 (1949).
140. Р. М. Васенин.— Ж. физ. химии, 30, 629 (1956).
141. H. Dahms, J. Bockris.— J. Electrochem. Soc., 111, 728 (1964).
142. J. Butler, A. Makrides.— Trans. Faraday Soc., 52, 1573 (1956); 60, 1664 (1964).
143. J. Bockris, A. Mannan, A. Damjanovic.— J. Chem. Phys., 48, 1898 (1968).
144. R. Parsons.— Trans. Faraday Soc., 47, 1332 (1951).
145. A. Capon, R. Parsons.— J. Electroanal. Chem., 46, 215 (1973).
146. R. Parsons.— Surface Sci., 2, 418 (1964).
147. А. Фрумкин.— Sven. kem. tidskr., 77, 300 (1965).
148. А. Беланжер, А. К. Вух.— Электрохимия, 10, 1854 (1974).

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Глава 1. Историческое развитие понятия о заряде электрода	5
Литература	26
Глава 2. Потенциалы нулевого заряда и электрокапиллярные явления	30
Литература	49
Глава 3. Прямое определение заряда электрода и создание электродов с нулевым зарядом	52
3.1. Прямое определение плотности или знака заряда	52
3.2. Создание электродов с нулевым зарядом поверхности	55
Литература	65
Глава 4. Адсорбция ионов и ее связь с потенциалами нулевого заряда	67
Литература	111
Глава 5. Определение потенциалов нулевого заряда на основе явлений, отражающих свойства диффузной части двойного электрического слоя	115
5.1. Минимум дифференциальной емкости	115
5.2. Электрокинетические явления	133
5.3. Фотоэмиссия электронов из металла в раствор	137
5.4. Взаимодействие двух двойных слоев (метод скрещенных нитей и внешнее трение)	143
Литература	148
Глава 6. Адсорбция органических веществ и ее связь с потенциалами нулевого заряда	153
Литература	173
Глава 7. Потенциалы нулевого заряда и работа выхода электрона	177
Литература	198
Глава 8. Потенциалы нулевого заряда и природа среды	201
8.1. Потенциалы нулевого заряда в неводных растворителях	201
8.2. Потенциалы нулевого заряда на границе металлов с расплавленными электролитами	205
Литература	222
Глава 9. Потенциалы нулевого заряда и электрохимическая кинетика	227
Литература	255

**Александр Наумович
ФРУМКИН**

**ПОТЕНЦИАЛЫ
НУЛЕВОГО ЗАРЯДА**

Утверждено к печати
Институтом электрохимии
Академии наук СССР

Редактор Л. И. Кришталик
Редактор издательства И. Д. Казаринова
Художник А. Г. Кобрин
Художественный редактор С. А. Литвак
Технический редактор С. Г. Тихомирова
Корректор П. А. Пирязев

ИБ № 7031

Сдано в набор 06.08.79.
Подписано к печати 12.12.79.
Т-22207. Формат 70×100¹/₁₆.
Бумага типографская № 1.
Гарнитура обыкновенная.

Печать высокая
Усл. печ. л. 21,71. Уч.-изд. л. 22,7.
Тираж 2400 экз. Тип. зак. 2161.
Цена 2 р. 70 к.

Издательство «Наука»
117864 ГСП-7, Москва, В-485, Профсоюзная ул., 90
2-я типография издательства «Наука»
121099, Москва, Г-99, Шубинский пер., 10

ОПЕЧАТКИ И ИСПРАВЛЕНИЯ

Страница	Строка	Напечатано	Должно быть
17	3 стр.	полного	свободного
29	18 стр.	81	8
43	5 стр.	НСЮ	НСЮ ₄
49	13 стр.	в 1931 г.	1971
59	2 стр.	скольжения	скобления
156	7 стр.	17,0	16,0
225	15 стр.	Электрохимия	Укр. хим. ж.
256	1 стр.	571	751
258	29 стр.	1097	2097

Зак. 2161. А. Н. Фрумкин