

УДК 541.13—541.183.2

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ  
ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ  
НА ПЛАТИНЕ МЕТОДОМ РАДИОАКТИВНЫХ ИНДИКАТОРОВ**

*Н. А. Балашова и В. Е. Казаринов*

При погружении металла в раствор электролита на границе фаз возникает слой, строение которого оказывает существенное влияние на протекание электрохимических процессов, на что впервые указал А. Н. Фрумкин.

При образовании поверхностного слоя первичным процессом является адсорбция ионов, атомов и молекул, определяемая действующими на границе электрическими и химическими силами, а также свойствами адсорбирующихся частиц. Сложность происходящих процессов и их специфичность для каждой данной системы требует детального исследования с применением весьма точных и высокочувствительных методов.

Для изучения строения поверхностного слоя применяется ряд электрохимических методов, позволяющих исследовать, в частности, весьма важную зависимость первичного процесса от скачка потенциала на границе электрод/электролит. Число таких исследований, в особенности на жидком ртутном электроде, весьма велико.

Электрохимические методы не дают, однако, возможности прямых определений качественного и количественного состава поверхностного слоя. Для таких определений необходимы методы аналитической химии. С помощью химического метода Эйлером впервые была изучена адсорбция ионов серебра на серебре<sup>1</sup>. Путем химического титрования Фрумкиным и Обручевой впервые была установлена связь между адсорбцией ионов и возникновением двойного электрического слоя на платине<sup>2</sup>. Аналогичными методами изучалась адсорбция электролитов в работе Кольтгофа и Камеда<sup>3</sup>. Вследствие больших трудностей, а во многих случаях даже невозможности использования химических определений адсорбированных количеств из-за малой величины последних или отсутствия необходимой аналитической методики — химические методы не получили развития для решения этих вопросов.

Весьма плодотворным для этих целей оказался метод радиоактивных индикаторов, в котором исследуемый элемент помечается своим радиоактивным изотопом в растворе или в твердой фазе. Изменения радиоактивности изучаемой системы дают возможность быстро, точно, с большой степенью надежности регистрировать процессы перехода частиц через границу фаз. Этот метод является наиболее чувствительным из всех существующих методов наблюдения за поведением компонентов системы металл — электролит и в последние годы приобретает все большее значение в электрохимических исследованиях. Начало применения этого метода к изучению процессов адсорбции, обмена и разряда ионов металлов было положено Хевеши, Панетом<sup>4—7</sup> и Вл. Спицыным<sup>8</sup>, использовавшими естественные радиоактивные изотопы, а позже Жолио-Кюри<sup>9</sup>, Гайссинским<sup>10</sup>, Эрбахером<sup>11—13</sup>, применявшими и искусственные радиоактивные изотопы. В последние годы число работ по

адсорбции ионов на металлах с применением радиоактивных индикаторов быстро возрастают. Можно отметить работы Хакермана<sup>14</sup>, исследовавшего адсорбцию ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  на железе, Хейслера и Картледжа<sup>15</sup> и Иофа и Рождественской<sup>16</sup> по адсорбции иода на железе, Колотыркина с сотрудниками по адсорбции иода на свинце и серебре<sup>17, 18</sup>, Швабе с сотрудниками по адсорбции различных ионов на платине<sup>19-23</sup> и некоторых других<sup>24, 26</sup>.

Все цитированные выше работы, проводились в основном без измерения потенциала исследуемых адсорбентов, что не дает возможности использовать их результаты для выводов о связи между адсорбционным и электрохимическим поведением системы металл — электролит. Единственной работой, восполнившей пробел в этой области, была работа Фрумкина с сотрудниками<sup>27</sup>, в которой методом химического титрования изучалась адсорбция ионов на платине по изменению концентрации водородных ионов в растворе, происходящих в результате адсорбции катионов и анионов при различных потенциалах. Эти изменения, однако, характеризуют лишь разность адсорбции анионов и катионов.

В настоящем обзоре излагаются основные результаты работ по исследованию строения двойного электрического слоя и адсорбции ионов на платине, проведенных в лаборатории А. Н. Фрумкина с помощью радиоактивных изотопов как индикаторов поведения изучаемых ионов. Эти работы проводились по методикам, отличающимся в радиохимическом отношении большой простотой и универсальностью, но применяемым совместно с электрохимическими измерениями, что является характерной особенностью советских работ в этой области.

Параллельное измерение адсорбированного количества и электрохимических параметров электрода позволяет выяснить детальное строение поверхностного слоя и непосредственную связь между его адсорбционным и электрохимическим поведением. Радиохимические методы идентификации и определения адсорбированных количеств благодаря своей высокой чувствительности, простоте, быстроте и специфичности измерений — наиболее удобные, а в большинстве случаев и единственно возможные прямые методы исследования зависимости электрохимического поведения металла от строения границы его с электролитом.

Эта зависимость является, как будет показано дальше, весьма существенной и в ряде случаев определяет основное количество ионов, адсорбированных на поверхности металла не только за счет электростатических, но и за счет других сил, действующих на границе с раствором. Кроме изучения зависимости адсорбции от потенциала, была исследована также кинетика адсорбции ионов, зависимость ее от концентрации ионов в растворе, степень необратимости адсорбции путем десорбции в различных условиях и обмена адсорбированных ионов с ионами электролита, зависимость адсорбции от предварительной обработки металлов и возможность проникновения адсорбирующихся ионов в глубь металла.

В зависимости от поставленной задачи разрабатывались и применялись различные варианты методик, которые сводились либо к измерению радиоактивности раствора, либо — радиоактивности электрода со смачивающим слоем раствора или после отмывания его в заданных условиях.

В опытах строго соблюдались условия, определяющие в каждом отдельном случае возможность получения правильных результатов. Этими условиями являются: стандартная подготовка поверхности электродов, радиохимическая и химическая чистота применяемых индикаторов,

а также правильный выбор соотношения между величиной адсорбирующей поверхности и объемом раствора и между концентрацией стабильных и радиоактивных ионов в растворе.

В настоящее время имеется ряд новых методик для измерения адсорбированного количества в разных вариантах по изменению радиоактивности образца металла без удаления его из раствора, в котором происходит адсорбция. Многие из них являются развитием метода Фредерика Жолио-Кюри, предложенного им еще в 1930 г. Обзор всех современных методов измерения адсорбции с помощью радиоактивных индикаторов дан в работах<sup>28, 29</sup>. В большинстве исследований, результаты которых излагаются здесь, применялся развитый в Институте электрохимии АН СССР метод измерения адсорбции по изменению радиоактивности электрода, вынутого в определенный момент опыта из раствора вместе со смачивающим слоем, на радиоактивность которого делается поправка.

Исследование поверхностного слоя на границе металла с раствором может быть осложнено в случае растворения металла. Платиновый электрод — удобный объект для таких исследований, поскольку на нем не происходит заметного обмена между ионами раствора и металлом, а также потому, что имеется возможность сравнить его электрохимическое поведение, изученное довольно подробно, с адсорбционным поведением. Электрохимическое поведение платинового электрода исследовали разными методами Фрумкин и ряд его учеников — Шлыгин, Эршлер, Веселовский, а также многие зарубежные ученые — Брайтер, Кнорр, Вике и Веблус, Вибе и Винклер и др. На основании экспериментальных данных работ<sup>27</sup> А. Н. Фрумкиным была дана теория платинового электрода.

Результаты исследований показывают, что в интервале потенциалов от водородного до кислородного платина изменяет свое электрохимическое поведение, что объяснено адсорбцией на ней водорода, ионов раствора и кислорода. Опыты с меченными ионами на платине, поляризованной до определенного потенциала, дали возможность количественно изучить тонкие детали процесса адсорбции ионов.

Согласно простейшим представлениям о строении двойного электрического слоя на металлах в отсутствие специфической адсорбции, в области отрицательных зарядов должна наблюдаться преимущественная адсорбция катионов, а в области положительных — анионов. При потенциале нулевого заряда адсорбция обоих видов ионов должна равняться нулю. При наличии адсорбции ионов, не определяемой только зарядом поверхности, адсорбция их может происходить на одновременно заряженной поверхности металла, а также при потенциале нулевого заряда. Сильно специфически адсорбирующиеся ионы сдвигают точку нулевого заряда металла. Эти положения теории были многократно подтверждены опытами на ртути. На твердых металлах таких данных почти не было до применения радиоактивных индикаторов.

По адсорбционному поведению на ртути все ионы разделяются на две группы: поверхностно-активных и поверхностно-неактивных ионов.

Здесь излагаются результаты, полученные по адсорбции анионов серной и фосфорной кислот, считающихся поверхностно-неактивными, и адсорбции анионов хлора, брома и иода, принадлежащих к типичным поверхностно-активным анионам. Адсорбцию анионов изучали раздельно или совместно с адсорбцией поверхностно-неактивных катионов натрия, цезия, кальция и бария в кислых и щелочных растворах, и поверхностно-активных катионов кадмия — в кислых растворах.

Рассмотрение данных по совместной адсорбции катионов и анионов позволяет получить полную картину о строении двойного электрического слоя и о положении точки нулевого заряда металла, представление о которой было введено Фрумкиным и развито его школой.

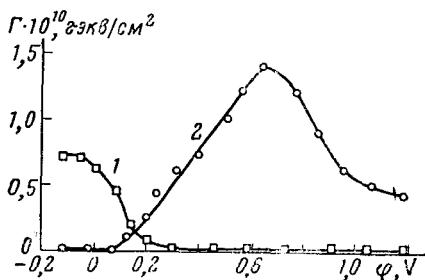


Рис. 1. Зависимость адсорбции анионов  $\text{SO}_4^{2-}$  (2) и катионов  $\text{Cs}^+$  (1) от потенциала платины из  $10^{-2} \text{ M} \text{ Cs}_2\text{SO}_4 + 10^{-2} \text{ M} \text{ H}_2\text{SO}_4$ . По <sup>30</sup>

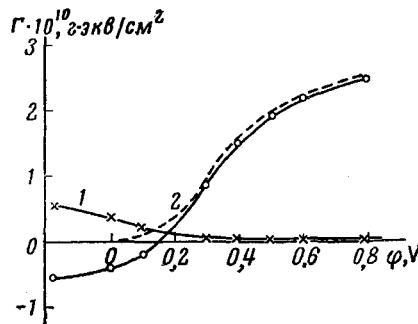


Рис. 2. Зависимость величин  $\Gamma_{\text{Na}^+}$  (1),  $\Gamma_{\text{Cl}^-}$  (2) и  $\Gamma_{\text{H}^+}$  (3) от потенциала. Исходный раствор  $1 \cdot 10^{-3} \text{ M} \text{ NaCl} + 1 \cdot 10^{-3} \text{ M} \text{ HCl}$

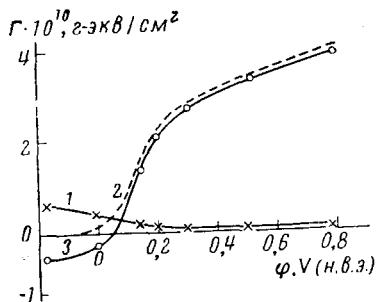


Рис. 3. Зависимость величин  $\Gamma_{\text{Na}^+}$  (1),  $\Gamma_{\text{Br}^-}$  (2) и  $\Gamma_{\text{H}^+}$  (3) от потенциала. Исходный раствор  $1 \cdot 10^{-3} \text{ M} \text{ NaBr} + 1 \cdot 10^{-3} \text{ M} \text{ H}_2\text{SO}_4$

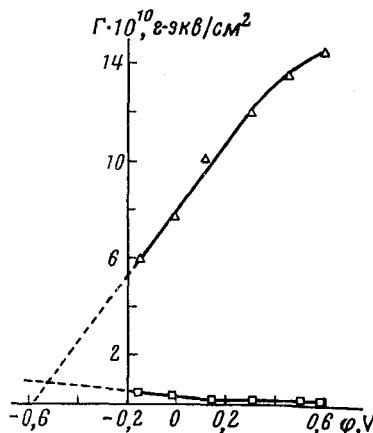


Рис. 4. Зависимость величин  $\Gamma_{\text{I}^-}$  (Δ),  $\Gamma_{\text{Na}^+}$  (□) от потенциала. Исходный раствор  $5 \cdot 10^{-3} \text{ M} \text{ NaI} + 5 \cdot 10^{-3} \text{ M} \text{ H}_2\text{SO}_4$

При равных значениях потенциала величины адсорбции различны для анионов, имеющих различную природу. На рис. 1—6 представлены кривые зависимости адсорбции анионов и катионов от потенциала платинированной платины в кислых и щелочных растворах их солей. В ряде опытов параллельно с радиохимическими измерениями адсорбции анионов или катионов измеряли также изменение концентрации водородных ионов в растворе, что соответствует разности величин адсорбции анионов и катионов. На рис. 2—4 оно обозначено как  $\Gamma_{\text{H}^+}$  и отнесено к  $\text{cm}^2$  истинной поверхности. Увеличение концентрации ионов  $\text{H}^+$  свидетельствует о преимущественной адсорбции катионов ( $-\Gamma_{\text{H}^+}$ ), а ее снижение — о преимущественной адсорбции анионов ( $+\Gamma_{\text{H}^+}$ ).

На рис. 2—3<sup>31</sup> кривые для анионов, полученные из измерений концентрации водородных ионов, обозначены пунктирными линиями (кривая 2). Точка пересечения этих кривых с адсорбционной кривой для катионов  $\text{Na}^+$  (кривые 1) соответствует точному значению потенциала нулевого заряда платины. В отсутствие специфической адсорбции ионов

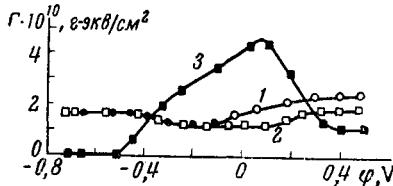


Рис. 5. Зависимость адсорбции анионов  $\text{Br}^-$  и катионов  $\text{Na}^+$  от потенциала платины. Раствор  $10^{-2} \text{ N NaBr} + 10^{-2} \text{ N NaOH}$  (кривая 2 для  $\text{Na}^+$  и 3 для  $\text{Br}^-$ ). Кривая 1 для раствора  $10^{-2} \text{ N NaOH}$ .  
По <sup>32</sup>

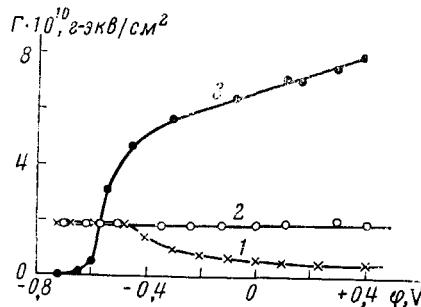


Рис. 6. Зависимость адсорбции анионов  $\text{I}^-$  и катионов  $\text{Cs}^+$  от потенциала в щелочном растворе. Кривая 1 для  $\text{Cs}^+$  и 3 для  $\text{I}^-$  в  $10^{-2} \text{ N CsI} + 10^{-2} \text{ N CsOH}$ , 2 — для  $\text{Cs}^-$  в  $10^{-2} \text{ N CsOH}$ .  
По <sup>32</sup>

заряд ионного двойного слоя должен быть равен нулю. Из таблицы и представленных рисунков можно легко видеть, что этого не наблюдается даже в растворе серной кислоты и сульфата цезия. В этом случае  $1,50 \cdot 10^{-11} \text{ г-ион/см}^2$  адсорбировано при нулевом заряде платины, что составляет  $1/6$  от максимального количества, или соответствует 0,01 от

ТАБЛИЦА \*

| Раствор   | Потенциал нулевого заряда $\Phi_0$ , V (н. в. э.) | Сдвиг $\Phi_0$ , V | Адсорбция при $\Phi_0 \cdot 10^{11} \text{ г-ион/см}^2$ |
|---|---|--------------------|---|
| $10^{-2} \text{ N Cs}_2\text{SO}_4 + 10^{-2} \text{ N H}_2\text{SO}_4$                  | 0,17  | —                  | 1,5   |
| $10^{-3} \text{ N NaCl} + 10^{-3} \text{ N HCl}$  | 0,10  | -0,07              | 1,6   |
| $10^{-3} \text{ N NaBr} + 10^{-3} \text{ N H}_2\text{SO}_4$                             | 0,04  | -0,13              | 3,5   |
| $5 \cdot 10^{-3} \text{ N NaI} + 5 \cdot 10^{-3} \text{ N H}_2\text{SO}_4$              | -0,50   | -0,70              | $\sim 10,0$   |
| $10^{-2} \text{ N NaBr} + 10^{-2} \text{ N NaOH}$                                       | -0,38   |                    | 15,5  |
| $10^{-2} \text{ N CsI} + 10^{-2} \text{ N CsOH}$  | -0,58   |                    | 20,0  |
| $10^{-2} \text{ N CdSO}_4 + 10^{-2} \text{ N H}_2\text{SO}_4$                           | $\sim 0,9$  | 0,7                | 3,0   |
| $10^{-2} \text{ N CdSO}_4 + 10^{-2} \text{ N H}_2\text{SO}_4^+ + 10^{-2} \text{ N KBr}$ | 0,5   | 0,3                | 20,0  |
| $10^{-2} \text{ N CdSO}_4 + 10^{-2} \text{ N H}_2\text{SO}_4^+ + 10^{-2} \text{ N KI}$  | 0,04  | -0,05              | 80,0  |

\* Все значения потенциалов даны против нормального водородного электрода.

монослоя. Данные таблицы показывают, что с переходом от сульфат-аниона к анионам галоидов возрастает величина сверхэквивалентной адсорбции анионов в ряду  $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$  (так как катион остается один и тот же) и при переходе от кислых к щелочным растворам.

В растворах галоидов, как видно из таблицы и рис. 1—6, потенциал нулевого заряда сдвигается в отрицательную сторону по отношению к

положению его в растворе сульфата. Сдвиг этот выражен тем сильнее, чем выше поверхностная активность аниона, т. е. возрастает в ряду  $\text{Cl}^- < \text{Br}^- \ll \text{I}^-$ . В растворе иодида в области потенциалов от  $-0,2$  до  $0,06$  В, в которой поверхность платины несет положительный заряд, совместно с анионами иода адсорбированы и катионы  $\text{Na}^+$  (рис. 4). Это означает, что в этом случае на положительно заряженной поверхности анионы иода адсорбированы в большем, чем соответствует заряду, количестве. Сверхэквивалентная адсорбция анионов обусловливает адсорбцию катионов. Следовательно, при адсорбции анионов иода из кислого раствора поверхность платины перезаряжается.

Значения потенциала нулевого заряда, полученные для растворов, содержащих анионы  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Br}^-$  в кислых растворах, хорошо согласуются с результатами работ, выполненных другими методами<sup>27, 33</sup>, что является подтверждением применимости радиохимической методики в этих случаях. Для остальных значений потенциала нулевого заряда сравнительных данных в литературе не имеется.

Как показывает рис. 1, в кислом растворе сульфата цезия вблизи водородного потенциала величина адсорбции катионов мало меняется. Это объясняется тем, что количество адсорбированных катионов зависит от количества адсорбированных атомов водорода, также участвующих в создании скачка потенциала в этой области.

С переходом к положительным зарядам поверхности платины в кислом растворе возрастает адсорбция анионов и падает адсорбция катионов, в соответствии с теорией, до потенциалов, при которых, как показывают кривые заряжения, начинается адсорбция кислорода. Кислород образует с платиной диполи, направленные отрицательным концом к раствору<sup>27</sup>. До начала окисления поведение анионов различается по величине адсорбции, влиянию на положение потенциала нулевого заряда и степени необратимости адсорбции. Эти различия тем больше, чем сильнее выражены различия в поверхностной активности анионов. Наименее поверхностно-активными анионами на платине являются анионы  $\text{SO}_4^{2-}$ , а далее поверхностная активность их возрастает от фосфат-анионов к анионам хлора, брома и иода. Эти различия, связанные с природой аниона, определяют все поведение платины по отношению к кислороду. Если поверхностная активность аниона значительно меньше, чем кислорода, то кислород легко адсорбируется на платине и вытесняет ранее адсорбированные анионы в раствор. Это наблюдалось в равновесных условиях только для анионов сульфата. В этом случае при изменении потенциала от водородного в положительную сторону получается адсорбционная кривая с максимумом при потенциале начала адсорбции кислорода. В максимуме адсорбция анионов серной кислоты составляет  $\sim 18\%$  от количества, при котором вся поверхность была бы покрыта этими анионами. Следовательно, хотя  $\sim 80\%$  поверхности остается не занятой анионами  $\text{SO}_4^{2-}$ , кислород, адсорбируясь и образуя диполи с платиной, вытесняет большую часть адсорбированных анионов в раствор. Связанные болееочно (не электростатическими силами) анионы  $\text{SO}_4^{2-}$  могут не полностью десорбироваться в этих условиях, как это видно на кривых рис. 1.

Во всех остальных изученных растворах предварительно адсорбированные анионы стольочно прочно связываются с платиной, что процесс адсорбции кислорода затрудняется тем сильнее, чем больше прочность связи анионов с металлом, т. е. чем больше наблюдаемая необратимость адсорбции. Возникающие для адсорбции кислорода затруднения проявляются в повышении потенциала адсорбции, что видно из кривых

заряжения. Этот эффект для анионов  $\text{Cl}^-$  впервые отмечен Эршлером<sup>34</sup>, а позже для  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Br}^-$  — Обручевой<sup>35</sup>. В связи с этим, кривые зависимости адсорбции от потенциала для анионов  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  и  $\text{I}^-$  на предварительно неокисленной платине не имеют максимума.

В щелочных растворах в случае адсорбции анионов брома (рис. 5) наблюдается максимум адсорбции, появление которого можно объяснить следующим образом: в области потенциалов от  $-0,2$  В и до потенциала максимума адсорбции, все количество электричества расходуется в основном на адсорбцию брома, так как рассчитанная из адсорбционных кривых и кривых заряжения емкость электрода одинакова и равна  $70 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ . Следовательно, адсорбции кислорода здесь не происходит. Как видно из кривой заряжения, она начинается при потенциале максимума адсорбционной кривой. Адсорбирующийся кислород вытесняет большую часть брома с поверхности платины. Оставшееся небольшое количество хемосорбированного брома входит, по-видимому, в состав окисной пленки, образующейся на платине. Таким образом, поведение сильно поверхностно-активных анионов брома в щелочном растворе напоминает поведение слабо поверхностно-активных анионов  $\text{SO}_4^{2-}$  в кислом растворе.

Интересно отметить, что такой же ход адсорбционных кривых наблюдается при адсорбции катионов, в частности катионов кальция и бария на предварительно неокисленной платине в щелочных растворах (рис. 7), хотя природа максимума, по-видимому, совершенно иная<sup>36</sup>. В случае адсорбции этих катионов рост адсорбции с потенциалом до достижения максимума может быть связан именно с адсорбцией кислорода. На это указывает, во-первых, тот факт, что на платине, предварительно не восстановленной, максимума адсорбции катионов не наблюдается. Во-вторых, опытами доказано, что полная десорбция катионов кальция и бария достигается только в условиях разрушения окисной пленки (что осуществляется или длительным воздействием кислоты или быстрее при катодной поляризации в ней электрода). Радиохимические определения обмена адсорбированных катионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  с теми же ионами раствора показали, что прочность связи адсорбированных катионов с платиной зависит от потенциала адсорбции. Если адсорбция происходила из щелочного раствора при водородном потенциале, то обмен в атмосфере водорода в растворе  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  или  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  происходит на 26% за одну минуту, а после адсорбции при потенциале максимума и при еще более положительных потенциалах обмен сильно замедляется. Так, при потенциале адсорбции 0,48 В он составляет за то же время лишь  $\sim 6\%$ . По-видимому, во всей исследованной области потенциалов катионы входят в состав окисной пленки, однако при более положительных потенциалах, чем потенциал максимума, связь катионов с адсорбированным кислородом слабее, чем при менее положительных потенциалах и поэтому часть катионов переходит обратно в раствор. Возможно, что это связано с различной степенью гидратации окислов, образующихся при разных потенциалах в щелочном растворе.

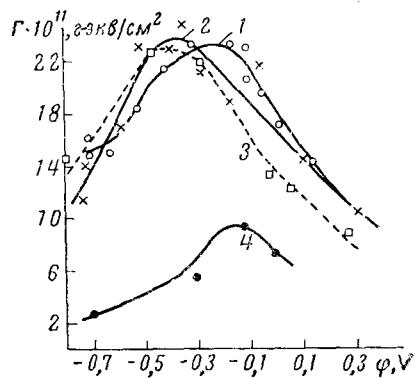


Рис. 7. Зависимость адсорбции катионов из щелочного раствора от потенциала. 1 — для  $\text{Ca}^{2+}$  из  $10^{-3} \text{N} \text{Ca}(\text{OH})_2$ , 2 — для  $\text{Ba}^{2+}$  из  $10^{-3} \text{N} \text{Ba}(\text{OH})_2$ , 3 — для  $\text{Ba}^{2+}$  из  $10^{-3} \text{N} \text{Ba}(\text{OH})_2 + 1 \text{N} \text{NaOH}$ , 4 — для  $\text{Ca}^{2+}$  из  $10^{-3} \text{N} \text{Ca}(\text{OH})_2 + 1 \text{N} \text{NaOH}$

Двухзарядные катионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$ , адсорбированные из кислого раствора, связаны во всей области потенциалов менее прочно с платиной, чем в случае щелочного раствора. Так, адсорбированные из кислого раствора при водородном потенциале, при котором платина не окислена,  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  обмениваются со своими ионами в растворе практически полностью (за одну минуту  $\sim 96\text{--}100\%$ ). На предварительно специально не восстановленной платине обмен происходит лишь на 70—80%. При потенциале, устанавливающемся на платине в атмосфере воздуха, обмена адсорбированных катионов практически не наблюдается или он сравнительно мал.

Все эти результаты показывают, что катионы после адсорбции прочно связываются с окисной пленкой на платине. Эти исследования дают возможность объяснить механизм влияния двухзарядных катионов на процесс восстановления кислорода на платине в кислых и щелочных растворах. Это влияние наблюдалось при проведении электрохимического восстановления кислорода на платиновом электроде<sup>37, 38</sup>. Было замечено, что добавки малого количества ( $10^{-3} \text{ N}$  и  $1 \text{ N}$   $\text{NaOH}$ ) солей кальция, стронция или бария снижают в том же ряду выход по току перекиси водорода, образующейся в процессе восстановления кислорода.

В<sup>36</sup> было показано, что в условиях проведения электролиза эти катионы адсорбируются, образуя с кислородом и платиной более прочные адсорбционные соединения, чем соединения, образующиеся в их отсутствие. Присутствие тысячекратного избытка катионов натрия снижает адсорбцию  $\text{Ca}^{2+}$  (кривая 4, рис. 7), но почти не изменяет величины адсорбции  $\text{Ba}^{2+}$  (кривая 3, рис. 7), чем и объясняется его большее влияние.

В кислых растворах зависимость адсорбции двухзарядных катионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  от потенциала аналогична таковой для однозарядных катионов (рис. 8); при потенциалах начала электровосстановления кислорода величина адсорбции катионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  мала и поэтому они не могут оказывать заметного влияния на этот процесс.

К выводу об упрочнении окисной пленки катионами кальция, стронция и бария пришли также Мюллер и Соболь<sup>38</sup>, изучавшие влияние этих катионов на поляризационные кривые, получаемые на вращающемся дисковом платиновом электроде с кольцом. Эти авторы показали при помощи применяемой тонкой методики особенности отдельных стадий реакции восстановления кислорода в присутствии двухзарядных катионов.

Радиохимические и электрохимические измерения адсорбции анионов на предварительно окисленной платине показали, что чем больше количество адсорбированного кислорода и чем прочнее он связан с платиной, тем медленнее происходит адсорбция анионов, даже если они обладают значительной поверхностной активностью. Так, например, анионы брома на платине, окисленной до потенциала 1,2 V, адсорбируются очень медленно за счет вытеснения предварительно адсорбированного кислорода. Однако, когда часть адсорбированного кислорода

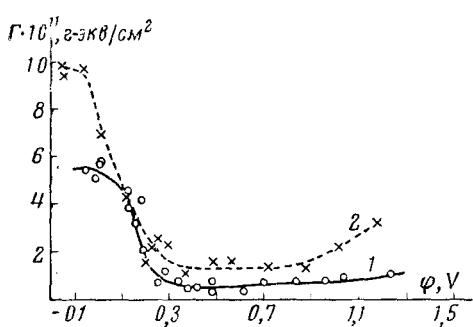


Рис. 8. Зависимость адсорбции катионов  $\text{Ca}^{2+}$  (1) и  $\text{Ba}^{2+}$  (2) из кислого раствора от потенциала. Растворы  $10^{-3} \text{ N}$   $\text{HClO}_4 + 10^{-3} \text{ N}$   $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$  или  $10^{-3} \text{ N}$   $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$  соответственно

да удаляется путем катодной поляризации, то начинается быстрая адсорбция аниона, которая продолжается до полного удаления кислорода<sup>39</sup>. Десорбция анионов начинается при потенциалах, при которых водород уже сообщает поверхности отрицательный заряд. Поэтому в случаях адсорбции поверхностно-активного аниона на предварительно окисленной платине на кривых зависимости адсорбции от потенциала получается максимум.

Затруднения адсорбции анионов предварительно адсорбированным кислородом легко проследить путем радиохимических измерений величин адсорбции на платине, окисленной на воздухе в течение различного времени. Результаты таких измерений показали, что адсорбция анионов  $\text{Br}^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  и других происходит тем медленнее, чем выше адсорбированное количество кислорода и прочность его связи с поверхностью металла<sup>39, 40</sup>. Различие во времени адсорбции различных анионов на предварительно окисленной платине показывает, насколько прочнее может быть связь аниона с платиной по сравнению с кислородом. Медленность адсорбции анионов на платине наблюдается только при наличии на ней адсорбированного кислорода. Как показал Швабе с сотрудниками<sup>20</sup>, на напыленной в вакууме платине достижение конечной величины адсорбции поверхностно-активных анионов происходит весьма быстро (менее чем за одну минуту), в то время как на предварительно окисленной — в течение многих часов.

Весьма интересны результаты, полученные радиохимическим методом по кинетике совместной адсорбции анионов иода и катионов цезия из щелочного раствора на платинированной платине (рис. 9). Кривые 1—1' показывают кинетику адсорбции обоих видов ионов на платине, окисленной предварительно на воздухе в течение 30 мин., а кривые 2—2' — на платине, окисленной в течение 16 час. В начальном периоде процесса адсорбции величина адсорбции катионов заметно больше, чем анионов иода. Последние адсорбируются медленно по причине трудностей вытеснения предварительно адсорбированного кислорода, а катионы непосредственно связываются с окисной пленкой. Однако во времени адсорбция анионов возрастает, а катионов — падает. Уменьшение адсорбции катионов наступает тем позже, чем длительнее производилось предварительное окисление платины. Наклон кинетических кривых для анионов изменяется во времени, что указывает на изменение скорости адсорбции их в связи с вытеснением сначала менееочно связанного кислорода, а затем болееочно связанного благодаря включению катионов. После разрушения связи  $\text{Pt}-\text{O}-\text{Cs}$  вступает в силу прочная связь  $\text{Pt}-\text{I}$ .

В последнее время\* были получены результаты по адсорбции поверхностно-активных катионов  $\text{Cd}^{2+}$  на платинированной платине, показавшие, что между адсорбцией катионов и анионов при наличии

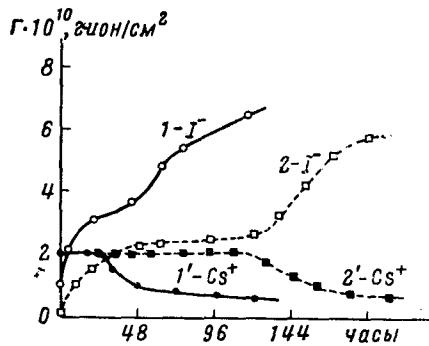


Рис. 9. Кинетика адсорбции анионов 1—1' и катионов  $\text{Cs}^+$  на предварительно окисленной платине. Кривые 1—1' — 30 мин. окисления, кривые 2—2' — окисление 16 час.

\* С участием Г. Мансурова.

достаточно высокой поверхностной активности имеется значительное сходство в их поведении и влиянии на строение поверхностного слоя на границе платина — раствор. Доказательство поверхностной активности катионов кадмия было дано Фрумкиным с сотрудниками в ряде работ, проведенных различными методами<sup>41-45</sup>. В настоящей работе с помощью радиоактивного изотопа Cd<sup>115</sup> было установлено, что адсорбция двухзарядных катионов Cd<sup>2+</sup> сильно зависит от потенциала и тесно связана с адсорбцией водорода и кислорода на платине.

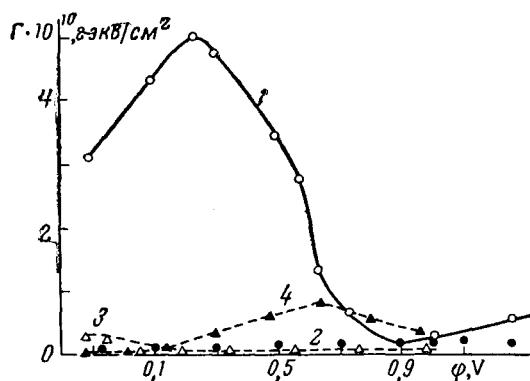


Рис. 10. Зависимость адсорбции катионов и анионов от потенциала в кислом растворе. Растворы:  $10^{-2} N \text{CdSO}_4 + 10^{-2} N \text{H}_2\text{SO}_4$  (1, 2);  $10^{-2} N \text{Na}_2\text{SO}_4 + 10^{-2} N \text{H}_2\text{SO}_4$  (3, 4)

Как видно из рис. 10, на котором представлена зависимость адсорбции Cd<sup>2+</sup> от потенциала, вблизи обратимого водородного потенциала имеется на адсорбционной кривой большой максимум, происхождение которого не совсем ясно, но, по-видимому, связано с адсорбцией атомов водорода.

Наиболее интересным явлением при адсорбции катионов Cd<sup>2+</sup> является сдвиг точки нулевого заряда в положительную сторону на 700 мВ по сравнению с положением ее в растворе Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Величина адсорбции Cd<sup>2+</sup> при всех потенциалах сильно превышает величины адсорбции катионов Na<sup>+</sup>. При водородном потенциале адсорбция катионов Cd<sup>2+</sup> составляет величину  $3 \cdot 10^{-10} \text{ г.ион/см}^2$  истинной поверхности, т. е. примерно в 10 раз превышает величину адсорбции катионов Na<sup>+</sup>. Для ионной адсорбции такое значение очень велико. Оно соответствует соотношению — 1 ион кадмия на 6 атомов платины, в то время как при адсорбции Na<sup>+</sup> 1 однозарядный ион приходится на 36 атомов платины.

Из кривых заряжения, полученных в тех же условиях, в которых изучалась адсорбция ионов, видно, что катионы кадмия уменьшают количества адсорбированных на платине водорода и кислорода в условиях снятия кривых заряжения. Катионы Cd<sup>2+</sup> являются конкурентами при адсорбции этих газов на платине, аналогично тому, как это наблюдается при адсорбции поверхностно-активных анионов Br<sup>-</sup> и I<sup>-</sup>. Большая величина адсорбции катионов Cd<sup>2+</sup>, высокая прочность связи их с платиной и большой сдвиг нулевой точки платины свидетельствуют о хемосорбционной природе адсорбции этих катионов. Ионы Cd<sup>2+</sup> обра-

зуют с атомами платины диполи, направленные положительным концом к раствору, в результате чего на границе металл — раствор должен создаваться отрицательный скачок потенциала. Однако адсорбированные сверхэквивалентно заряду ионы  $Cd^{2+}$  при потенциалах, лежащих отрицательнее точки нулевого заряда в растворе  $CdSO_4$ , притягивают анионы  $SO_4^{2-}$ , в результате чего создается положительный скачок потенциала.

В присутствии в электролите поверхностно-активных катионов  $Cd^{2+}$  и поверхностно-активных анионов  $Br^-$  и  $I^-$  наблюдается весьма сложное влияние их на строение поверхностного слоя. В этих случаях катионы и анионы конкурируют в процессе адсорбции на платине, причем результирующее влияние их друг на друга сильно зависит от поверхностной активности, скорости установления адсорбционного равновесия и предварительного состояния поверхности.

В таблице приведены для примера значения потенциалов нулевого заряда платины, получающиеся при одновременной адсорбции поверхностно-активных катионов  $Cd^{2+}$  и анионов  $Br^-$  и  $I^-$ . Из этих данных видно, что в тех же условиях опытов, которые описаны выше, влияние анионов  $Br^-$  и  $I^-$  на положение потенциала нулевого заряда оказывается больше, чем катионов  $Cd^{2+}$ . В результате этого потенциал нулевого заряда сдвигается в отрицательную сторону по отношению к положению его в растворе сульфата кадмия в обоих случаях, причем особенно сильно в случае  $I^-$ . Влияние адсорбированных катионов кадмия оказывается, однако, весьма заметным, так как потенциал нулевого заряда как в растворе бромида, так и в растворе иодида кадмия оказывается более положительным, чем в растворах бромида и иодида натрия.

Таким образом, все приведенные результаты по адсорбции катионов и анионов на платинированной платине из кислых и щелочных растворов свидетельствуют о большой сложности и специфичности явлений, происходящих на границе платина — электролит. Подробное рассмотрение этих данных в сравнении с аналогичными данными, полученными на ртути, показывает, что строение двойного электрического слоя на платине имеет свои особенности. По этой причине представления о строении двойного слоя на жидкой ртути не во всех случаях могут применяться при использовании твердых металлических электродов.

Влияние адсорбции катионов и анионов электролитов и строение поверхностного слоя на границе платина — электролит должно учитываться при исследованиях кинетики электродных процессов с платиновыми электродами, что рассмотрено недавно Фрумкиным<sup>46</sup>.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. H. V. Euler, *Ztschr. Electroch.*, **28**, 446 (1922).
2. A. N. Frumkin, A. D. Obrutcheva, *Ztschr. anorg. Chem.*, **158**, 84 (1926).
3. I. M. Kolthoff, T. Kameda, *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, 2888 (1929).
4. G. Hevesy, *Ztschr. Electroch.*, **16**, 672 (1910).
5. G. Hevesy, *Phil. Mag.*, **23**, 628 (1912).
6. G. Hevesy, F. Paneth, *Ztschr. anorg. Chem.*, **82**, 323 (1913).
7. G. Hevesy, M. Bieltz, *Zschr. Phys. Chem.*, **3**, 27 (1929).
8. Вл. Спицын, *ЖРФХО*, **49**, 357 (1917).
9. F. Joliot, *J. Chim. Phys.*, **27**, 119 (1930).
10. М. Г. Гайсинский, *Ядерная химия*, ИЛ, М., 1961.
11. O. Erbacher, *Ztschr. phys. chem.*, **164**, 135 (1933).
12. O. Erbacher, *Там же*, **A-156**, 142 (1931).
13. O. Erbacher, *Там же*, **182**, 256 (1938).
14. N. Hackerman, S. Stephans, *J. Phys. Chem.*, **58**, 904 (1954).
15. K. E. Heusler, G. H. Cartledge, *J. Electroch. Soc.*, **108**, 732 (1961).

16. З. А. Иофа, Г. В. Рождественская, ДАН, **41**, 1159 (1953).
17. Л. А. Медведева, Я. М. Колотыркин, ЖФХ, **31**, 2668 (1957).
18. Я. М. Колотыркин, Л. А. Медведева, ДАН, **140**, 168 (1961); **143**, 1384 (1962).
19. K. Schwabe, K. Wagner, Ch. Weissmantel, Ztschr. phys. Chem., **206**, 309 (1957).
20. K. Schwabe, Chem. Technik, **10**, 469 (1958).
21. K. Schwabe, Там же, **13**, Н5 (1961).
22. K. Schwabe, Isotopentechnik, **1**, 175 (1960—1961).
23. K. Schwabe, W. Schwenke, Electrochim. Acta, **9**, 1003 (1964).
24. I. A. Kafalos, H. V. Gatos, Rev. Sci. Instr., **29**, 47 (1958).
25. I. O'M. Bockris, Ztschr. phys. Chem., **214**, 1 (1960).
26. E. Blombergren, I. O'M. Bockris, Nature, **186**, 305 (1960).
27. A. Slygin, A. Frumkin, W. Medwedowsky, Acta phys. chim. URSS, **4**, 911 (1936); **3**, 791 (1935).
28. Н. А. Балашова, Н. С. Меркулова, Сб. Нов. методы физ. хим. иссл. Тр. ИФХ АН СССР, Изд. АН СССР, М., 1957, вып. 6.
29. В. Е. Казаринов, Н. А. Балашова, Перед. науч. тех. опыт, № 17—63—883/7, 7, ГОСИНТИ, 1963, М., стр. 18.
30. В. Е. Казаринов, Н. А. Балашова, ДАН, **157**, 1173 (1964).
31. В. Е. Казаринов, Кандид. диссертация, Ин-т электрохимии, АН СССР, М., 1962.
32. W. E. Kasagipov, Ztschr. phys. Chem., **226**, 167 (1964).
33. Н. А. Балашова, А. Н. Фрумкин, ДАН, **20**, 449 (1938).
34. В. Егшлер, Acta phys. chim. URSS, **7**, 327 (1937).
35. А. Д. Обручева, ЖФХ, **32**, 2155 (1958).
36. Н. А. Балашова, М. И. Кулезнева, Электрохимия, **1**, 155 (1965).
37. Akija Kasawa, J. Electroch. Soc., **110**, 174 (1963); J. Electroanalyt. Chem., **8**, 20 (1964).
38. Л. Мюллер, В. В. Соболь, Электрохимия, **1**, 111 (1965).
39. В. Е. Казаринов, Н. А. Балашова, ДАН, **139**, 640 (1961).
40. N. A. Balashova, Wissenschaft. Zeitschr. T. U. Dresden, **12**, 1177 (1963).
41. А. Фрумкин, А. Титиевская, ЖФХ, **31**, 485 (1957).
42. А. Фрумкин и Н. Поляновская, ЖФХ, **32**, 157 (1958).
43. Surface Phenomena in Chemistry and Biology, 1958. Pergamon Press, London — N. Y. — Paris — Los Angeles, стр. 189.
44. А. Д. Обручева, ДАН, **120**, 1072 (1958).
45. А. Д. Обручева, ДАН, **142**, 859 (1962).
46. A. N. Frumkin, Advan. Elektrochem., **3**, 287 (1963).

Институт электрохимии  
АН СССР