

УДК 541.135.52—183

АДСОРБИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ НА ЭЛЕКТРОДАХ ИЗ МЕТАЛЛОВ ГРУППЫ ПЛАТИНЫ

O. A. Петрий

Рассмотрены некоторые основные понятия и определения термодинамической теории платинового электрода. Обсуждены понятия потенциала нулевого полного заряда и нулевого свободного заряда, методы определения этих величин. Анализируются данные, свидетельствующие о переносе заряда в хемосорбционных процессах, и обсуждается термодинамический подход к анализу этого явления. Рассмотрено влияние pH раствора на строение границы раздела платиновые металлы — растворы электролитов.

Библиография — 186 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2048
II. Некоторые понятия и соотношения термодинамической теории платинового электрода	2049
III. Кривые заряжения 1-го и 2-го рода	2050
IV. Потенциалы нулевого полного и нулевого свободного зарядов	2051
V. Формальные коэффициенты переноса заряда в хемосорбционных процессах	2054
VI. Влияние pH раствора на структуру границы раздела электрод — раствор	2054

1. ВВЕДЕНИЕ

Начало исследованию структуры границы раздела платиновые металлы — растворы электролитов было положено работами А. Н. Фрумкина и сотр. в конце 20-х — начале 30-х годов¹⁻⁸. В этих работах были развиты методы измерения кривых заряжения и адсорбционных кривых, заложены основы термодинамической теории поверхностных явлений на платиновых металлах и сформулировано фундаментальное представление о тесной взаимосвязи между адсорбцией ионов раствора и атомов водорода и кислорода. В дальнейшем советская электрохимическая школа внесла существенный вклад в исследование рассматриваемой границы раздела, что нашло отражение в обзорах⁹⁻¹³. В данном обзоре обсуждены некоторые основные результаты, полученные за последние 10—15 лет. Значительное внимание к адсорбционным свойствам платиновых металлов в этот период обусловлено попытками создания топливных элементов и широким развитием работ по изучению реакций каталитического гидрирования и окисления в жидкой фазе и процессов электросинтеза.

Одной из характерных особенностей развития исследований в последние годы является расширение числа объектов изучения. Наряду с дальнейшим углубленным изучением адсорбционных свойств платинового электрода проведены измерения также на других платиновых металлах, их сплавах (на гладких поли- и монокристаллических электродах, электролитических осадках платиновых металлов, на чернях, на нанесенных катализаторах).

В качестве второй особенности следует отметить широкий арсенал экспериментальных методов, которые были использованы при исследо-

вании адсорбционных явлений на металлах группы платины. Так, был существенно усовершенствован метод радиоактивных индикаторов¹⁴⁻¹⁶, что позволило повысить точность и надежность получаемых этим методом результатов и расширило возможности метода, в частности для изучения кинетики адсорбции и обмена адсорбированных ионов с ионами раствора. Значительное распространение и развитие получили потенциодинамический и импульсные потенциостатические методы изучения адсорбции¹⁷⁻²³. Целый цикл адсорбционных исследований выполнен двухэлектродным тонкослойным методом²⁴⁻⁴⁸. Новую информацию о состоянии поверхностного слоя платиновых металлов предоставил метод измерения эстанса⁴⁹⁻⁶⁶. Для изучения адсорбции и анодного удаления адсорбированных частиц применен метод вращающегося дискового электрода с кольцом⁶⁷⁻⁷⁸. Предприняты попытки прецизионного исследования поверхностных свойств платиновых металлов с помощью оптических (эллипсометрия, электроотражение) методов⁷⁹⁻⁸⁶ и по измерению электрического сопротивления тонких металлических пленок, напыленных в вакууме на непроводящую основу⁸⁷⁻⁹⁵.

II. НЕКОТОРЫЕ ПОНЯТИЯ И СООТНОШЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ПЛАТИНОВОГО ЭЛЕКТРОДА

Третья характерная особенность рассматриваемого периода — применение термодинамической теории обратимого электрода к описанию поведения платиновых металлов в растворах электролитов. Эта теория была намечена в⁷⁻⁹, впервые изложена в⁹⁶ и развита в⁹⁷⁻¹²⁴. Непосредственным толчком к последнему циклу работ послужил вывод в⁹⁷ уравнения, позволяющего сравнительно просто выполнить экспериментальную проверку применимости адсорбционного уравнения Гиббса к платиновым металлам. Такая проверка для тридцати различных систем на электродах из Pt^{98, 99, 101, 105, 109, 110, 112, 125}, Pd¹²⁶, Rh^{100, 101, 104, 111}, Ir^{108, 111, 115}, Ru и Pt—Ru^{101, 103} показала, что термодинамическая теория применима не только при потенциалах водородной и «двойнослоиной» областей, но и на начальном участке области адсорбции кислорода на электродах. Сильно выраженные явления хемосорбции ионов раствора приводят к сужению области практической применимости теории.

На основе термодинамической теории был развит метод изоэлектрических сдвигов потенциала^{98, 99} (первые измерения сдвигов потенциала изолированного электрода при изменении pH раствора предпринимались еще в^{7, 8}). В последнее время был разработан метод потенциометрического титрования при постоянном полном заряде поверхности¹²⁷, который позволил изучить адсорбционные свойства платины и родия в средней области pH, ранее недоступной экспериментальному исследованию¹²⁸⁻¹³¹.

При экспериментальной проверке термодинамической теории в растворах кислот НА с избытком нейтральной соли СА ($[HA] \ll [CA]$) было использовано соотношение

$$(\partial\varphi_r/\partial\mu_{H^+})_{\Gamma_H, \mu_{CA}} = (\partial\Gamma_{H^+}/\partial\varphi_r)_{\mu_{H^+}, \mu_{CA}}/(\partial\Gamma_H/\partial\varphi_r)_{\mu_{H^+}, \mu_{CA}}, \quad (1)$$

где φ_r — потенциал по отношению к обратимому водородному электроду в том же растворе; μ_{H^+} и μ_{CA} — химические потенциалы ионов водорода и соли; Γ_H и Γ_{H^+} — гиббсовские адсорбции атомов и ионов водорода соответственно. Все величины в соотношении (1) выражены в электрических единицах. Это уравнение справедливо также для подщелоченных растворов нейтральных солей. Для величины $(\partial\varphi_r/\partial\mu_{H^+})_{\Gamma_H, \mu_{CA}}$ было

предложено название «изоэлектрический сдвиг потенциала» (этот термин был впервые использован в ¹³²). Гиббсовские адсорбции Γ_h и Γ_{h+} — это количества соответствующих компонентов, которые необходимо ввести в систему, чтобы при увеличении поверхности электрода на 1 cm^2 без подвода электричества извне химические потенциалы этих компонентов оставались неизменными. Очевидно, при этом потенциал электрода также сохраняет свое постоянное значение. Гиббсовские адсорбции следует отличать от поверхностных избытков, которые обозначаются соответственно через A_h и A_{h+} . Связь между величинами Γ_h и A_h , а также Γ_{h+} и A_{h+} выражается соотношениями

$$\Gamma_h = A_h - \varepsilon, \quad (2)$$

и

$$\Gamma_{h+} = \varepsilon + A_{h+}, \quad (3)$$

где ε — заряд металлической обкладки двойного электрического слоя.

В то время как Γ_h и Γ_{h+} являются термодинамическими величинами, принципиально доступными непосредственному определению на опыте, введение величин A_h , A_{h+} и ε связано с определенными модельными допущениями. В частности, при определении A и ε не учитывается частичный перенос заряда по Лоренцу ¹³³ для всех ионов, находящихся в двойном слое. В случае сильно хемосорбирующихся ионов произвести однозначное определение величины ε практически невозможно. При наличии избытка соли в растворе ионы водорода оказываются вытесненными из диффузной части двойного слоя катионами соли ¹¹³, ¹³⁴, ¹³⁵, так что $A_{h+} = 0$ и $\Gamma_{h+} = \varepsilon$.

Как показано в ¹¹⁷⁻¹¹⁹, $\Gamma = -Q'$ и $\Gamma_{h+} = Q''$, где Q' и Q'' — полные заряды поверхности, т. е. количества электричества, которые необходимо ввести соответственно при $\mu_{h+} = \text{const}$ или $\mu_h = \text{const}$ для того, чтобы при увеличении поверхности электрода на 1 cm^2 состав объемной фазы не изменился, если убыль вещества компенсируется введением $\Gamma_h + \Gamma_{h+} = A_h + A_{h+}$ (в первом случае в виде H , а во втором — в виде H^+). В дальнейшем для Q' будет сохранен символ Q , и эта величина будет называться полным зарядом (условие $\mu_{h+} = \text{const}$ для краткости опускается). Вместо Q'' будет использован символ Γ_{h+} ; для того чтобы отличать этот полный заряд от Q , условимся называть Γ_{h+} свободным зарядом.

III. КРИВЫЕ ЗАРЯЖЕНИЯ 1-ГО И 2-ГО РОДА

В соответствии с обобщенным понятием о заряде электрода, для платиновых металлов должно существовать два типа кривых заряжения. Обычные кривые заряжения, характеризующие зависимость между полным зарядом Q и потенциалом φ при постоянном химическом потенциале ионов водорода ($\mu_{h+} = \text{const}$), можно назвать кривыми заряжения 1-го рода. Так как, согласно ¹¹⁷, ¹¹⁹,

$$(\partial\sigma/\partial\varphi)_{\mu_{HA}, \mu_{CA}} = \Gamma_h = -Q, \quad (4)$$

где σ — обратимая поверхностная работа; φ_A — потенциал, отнесенный к электрому, обратному по аниону, то интегрирование кривых заряжения 1-го рода позволяет найти электрокапиллярные кривые 1-го рода (с точностью до константы интегрирования). Соответственно производную $(\partial Q/\partial\varphi)_{\mu_{h+}, \mu_{CA}} = -(\partial\Gamma_h/\partial\varphi)_{\mu_{h+}, \mu_{CA}} = C$ можно назвать дифференциальной емкостью 1-го рода. В литературе эта величина обычно называется поляризационной или полной емкостью электрода.

Кривые заряжения 2-го рода представляют собой зависимость между полным зарядом Γ_{H^+} и потенциалом при постоянном химическом потенциале водорода $\mu_{\text{H}} = \text{const}$ ($\varphi_r = \text{const}$).

Так как

$$(\partial\sigma/\partial\varphi_r)_{\mu_{\text{H}}, \mu_{\text{CA}}} = -\Gamma_{\text{H}^+}, \quad (5)$$

то интегрирование кривых заряжения 2-го рода приводит к электрокапиллярным кривым 2-го рода. Величину $(\partial\Gamma_{\text{H}^+}/\partial\varphi_r)_{\mu_{\text{H}}, \mu_{\text{CA}}}$ можно назвать дифференциальной емкостью 2-го рода. В растворе с избытком постороннего неактивного электролита она может быть приравнена равновесной емкости двойного электрического слоя.

Методы измерения обычных кривых заряжения общеизвестны⁹. Для нахождения кривых заряжения 2-го рода, отвечающих $\varphi_r = 0$, был использован метод потенциометрического титрования с большим индикаторным электродом^{7, 8, 136, 137}. Кривые заряжения 2-го рода для анодных φ_r были получены сечением семейства кривых $\Gamma_{\text{H}^+}, \varphi_r$, найденных методом потенциометрического титрования в изоэлектрических условиях, вертикальными прямыми $\varphi_r = \text{const}$ ^{130, 138}. Эти кривые имеют более простую форму, чем обычные кривые заряжения, отвечающие условию $\mu_{\text{H}^+} = \text{const}$, поскольку при $\varphi_r = \text{const}$ изменения адсорбированных количеств водорода и кислорода относительно невелики. Уменьшение наклона кривых с ростом φ_r обусловлено переходом из области адсорбции катионов в область адсорбции анионов.

IV. ПОТЕНЦИАЛЫ НУЛЕВОГО ПОЛНОГО И НУЛЕВОГО СВОБОДНОГО ЗАРЯДОВ

Из обобщенного понятия о заряде электрода следует, что для платиновых металлов должны существовать потенциалы нулевого полного и нулевого свободного зарядов. Потенциал, при котором обращается в нуль величина $-\Gamma_{\text{H}^+} = Q = e - A_{\text{H}}$, называется потенциалом нулевого полного заряда $\varphi_{Q=0}$ (п. н. п. з.). Потенциал, при котором в растворе с избытком нейтральной соли обращается в нуль полный заряд Γ_{H^+} , называется потенциалом нулевого свободного заряда $\varphi_{\Gamma_{\text{H}^+}=0}$ (п. н. с. з.).

Метод определения п. н. п. з. на основе нетермодинамического уравнения $Q = e - A_{\text{H}}$ описан в^{7, 8, 116}, а результаты определения $\varphi_{Q=0}$ платиновых металлов этим методом приведены в табл. 1. Палладию и платине соответствуют наиболее анодные значения $\varphi_{Q=0}$. Величины $\varphi_{Q=0}$ смещаются в отрицательную сторону при увеличении адсорбируемости анионов раствора и в положительную сторону — при увеличении адсорбируемости катионов. В^{115, 124} показано, что метод соскабливания поверхности электрода в растворе^{139—142} в принципе должен приводить к $\varphi_{Q=0}$, если в ходе соскабливания устанавливается равновесие между электродом и раствором и сохраняется постоянным pH раствора.

Наиболее надежные значения п. н. с. з. получены из непосредственных измерений зависимости Γ_{H^+} от φ_r , либо из измерений зависимости адсорбции анионов Γ_{A^-} и катионов Γ_{C^+} от φ_r в растворах с избытком соли. Во втором методе, впервые использованном в¹⁴³, п. н. с. з. представляет собой потенциал, при котором $\Gamma_{\text{A}^-} = \Gamma_{\text{C}^+}$, так как по условию электронейтральности $\Gamma_{\text{H}^+} = \Gamma_{\text{A}^-} - \Gamma_{\text{C}^+}$. П. н. с. з., найденные указанными методами, представлены в табл. 2. П. н. с. з. смещаются в отрицательную сторону при переходе по ряду $\text{Pt} > \text{Pd} > \text{Rh} > \text{Ir} > \text{Ru}$ и менее положительны, чем п. н. п. з. Как и п. н. п. з., п. н. с. з. смещаются в отрицательную сторону в присутствии специфически адсорбирующихся анионов

ТАБЛИЦА 1

Потенциалы нулевых полных зарядов платиновых металлов

Раствор	$\Phi_{Q=0, \sigma}$ (н. в. э.)	Ссылки на литературу
Платина		
0,3 N HF + 0,12 N KF (pH 2,4)	0,235	149
1 N Na_2SO_4 + 0,01 N H_2SO_4 (pH 2,4)	0,20	120
1 N KCl + 0,01 N HCl	0,14	99
1 N KBr + 0,01 N HBr	0,06	120
1 N Na_2SO_4 + 0,01 N NaOH	-0,25	120
1 N KCl + 0,01 N KOH	-0,30	120
1 N KBr + 0,01 N KOH	-0,33	120
1 N KI + 0,01 N KOH	-0,48	120
0,01 N H_2SO_4 + 0,1 N Na_2SO_4 + 0,01 N ZnSO ₄	0,29	166
Палладий		
0,1 N Na_2SO_4 + 0,002 N H_2SO_4	0,26	126
Родий		
0,3 N HF + 0,12 N KF (pH 2,4)	0,085	149
1 N Na_2SO_4 + 0,01 N H_2SO_4	0,05	120
1 N KCl + 0,01 N HCl	0,02	120
1 N Na_2SO_4 + 0,01 N NaOH	-0,40	120
Иридий		
1 N Na_2SO_4 + 0,01 N H_2SO_4	0,10	115
1 N KCl + 0,01 N HCl	0,06	115
1 N KBr + 0,01 N HBr	-0,03	115

ТАБЛИЦА 2

Потенциалы нулевых свободных зарядов платиновых металлов

Раствор	$\Phi_{\text{H}^+=0, \sigma}$ (н. в. э.)	Ссылки на литературу
Платина		
0,3 N HF + 0,12 N KF (pH 2,4)	0,185	149
0,3 N Li_2SO_4 + 0,01 N H_2SO_4	0,16	113
1 N Na_2SO_4 + 0,01 N H_2SO_4	0,16	109
0,01 N ZnSO ₄ + 0,1 N Na_2SO_4 + 0,01 N H_2SO_4	0,27	166
1 N KCl + 0,01 N HCl	0,05	99
1 N KBr + 0,01 N HBr	-0,03	109
1 N KBr + 0,01 N KOH	-0,39	105
1 N KI + 0,01 N KOH	-0,52	105
$4 \cdot 10^{-3}$ N + Na_2SO_4 pH 3÷6	$0,13 \pm 0,02$	168
Палладий		
0,1 N Na_2SO_4 + 0,002 N H_2SO_4 (pH 3)	0,10	126
Родий		
0,3 N HF + 0,12 N KF (pH 2,4)	-0,005	149
1 N Na_2SO_4 + 0,01 N H_2SO_4	-0,04	104
1 N KCl + 0,01 N HCl	-0,12	100, 101
Иридий		
0,3 N HF + 0,12 N KF (pH 2,4)	-0,01	149
1 N Na_2SO_4 + 0,01 N H_2SO_4	-0,06	108
1 N KCl + 0,01 N HCl	-0,43	108
1 N KI + 0,01 N KOH	-0,59	
	0,06	115
Рутений		
1 N KCl + 0,01 N HCl	0,50	103
Электролитически смешанный осадок Pt + Ru с 10 вес. % Ru		
1 N KCl + 0,01 N HCl	-0,01	103

и в положительную сторону — в присутствии специфически адсорбирующихся катионов.

В растворах поверхностно-неактивного электролита п. н. с. з. является потенциалом нулевого заряда двойного слоя (п. н. з.), и аналогом п. н. з. металлов, не адсорбирующих водород и кислород. Наиболее низкой адсорбируемостью на платиновых металлах обладают катионы Li^+ и Na^+ и анионы F^- ¹⁴⁴⁻¹⁴⁹. Именно в присутствии этих ионов п. н. с. з. можно рассматривать как п. н. з. В других случаях возникают хемосорбционные связи между поверхностью металла и адсорбированными ионами, прочность которых зависит от природы иона и электрода, а также от потенциала и pH раствора. В результате возможен частичный или даже полный перенос заряда адсорбирующегося иона на поверхность металла. В последнее время переход адсорбированных ионов в атомарное адсорбированное состояние при «недонапряжении», т. е. до потенциалов, соответствующих равновесным значениям, например для систем металлы — ионы металла, был изучен разнообразными методами^{24-48, 87-78, 83, 95, 150, 151}. Показательны в этом отношении измерения сверхэквивалентной адсорбции анионов на платине (рис. 1) и родии¹⁵². Эти измерения указывают на возрастание сверхэквивалентной адсорбции анионов на платине в ряду $\text{SO}_4^{2-} < \text{I}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^-$ и на родии в ряду

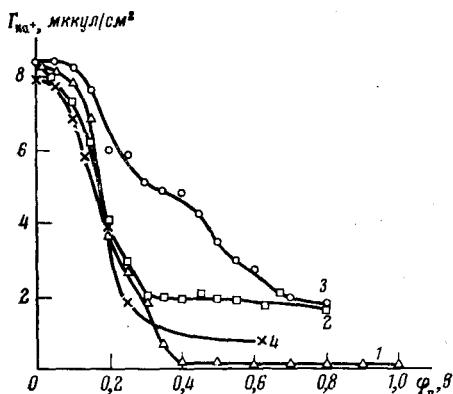


Рис. 1

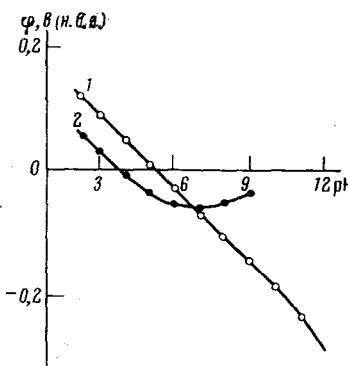


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость адсорбции катионов натрия от потенциала Pt/Pt-электрода в растворах: 1 — $10^{-3} \text{ N H}_2\text{SO}_4 + 3 \cdot 10^{-3} \text{ N Na}_2\text{SO}_4$; 2 — $10^{-3} \text{ N HCl} + 3 \cdot 10^{-3} \text{ N KCl}$; 3 — $10^{-3} \text{ N HBr} + 3 \cdot 10^{-3} \text{ N NaBr}$; 4 — $10^{-3} \text{ N H}_2\text{SO}_4 + 3 \cdot 10^{-3} \text{ N NaI}$ (по данным¹⁵²)

Рис. 2. Зависимости п. н. п. з. (1) и п. н. с. з. (2) от pH раствора для Pt/Pt-электрода в $0,1 \text{ N KCl}$ (по данным¹⁵⁰).

$\text{SO}_4^{2-} < \text{Br}^- < \text{Cl}^-$. Аномальное положение I^- и Br^- в этих рядах, а также характер зависимости адсорбции катионов от потенциала при положительных зарядах поверхности (рис. 1) могут быть истолкованы, если принять, что с ростом адсорбируемости анионов и при сдвиге потенциала в анодную сторону растет перенос заряда анионов на поверхность металла.

Из-за переноса заряда определение величины φ и приравнивание $\Phi_{\text{H}^+=0}$ величине п. н. з. становится условным. Поэтому величину $\Phi_{\text{H}^+=0}$ физический смысл которой не зависит от природы раствора, в системах, содержащих специфически адсорбирующиеся ионы, можно рассматривать лишь условно как п. н. з. Условность понятия п. н. з. при наличии сильной специфической адсорбции была наглядно продемонстрирована в¹⁵³ для Pt-электрода, покрытого адсорбированными ионами ио-

да и таллия. Было показано, что положение п. н. з. зависит от того, причисляются адсорбированные иод и таллий к металлической или ионной обкладке двойного слоя.

V. ФОРМАЛЬНЫЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА В ХЕМОСОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССАХ

В последнее время вопрос о переносе заряда в хемосорбционных процессах был подвергнут подробному обсуждению¹⁵⁴⁻¹⁶⁵. Следует отметить, что термодинамический подход к переносу заряда при адсорбции атомов водорода на поверхности платины был намечен еще в^{7, 8} в терминах вклада атома водорода X и иона двойного слоя Y с соответствующим ему зарядом на металле в скачок потенциала на границе электрод/раствор. Как показано в^{158, 163}, для характеристики хемосорбционных процессов может оказаться полезным использование формальных коэффициентов переноса заряда, названных так потому, что они отражают не только долю заряда, перешедшего с адсорбированной частицы на электрод, но и вызванное процессом адсорбции изменение параметров двойного слоя. Формальный коэффициент переноса заряда n_2 при адсорбции атомов водорода на поверхности электрода может быть рассчитан по уравнению

$$n_2 = (\partial \Gamma_{\text{H}^+} / \partial \Gamma_{\Sigma}) = -X/Y, \quad (6)$$

где $\Gamma_{\Sigma} = \Gamma_{\text{H}} + \Gamma_{\text{H}^+}$. Результаты расчета n_2 указывают на заметную полярность связи Pt и Rh с водородом^{138, 158, 163}. Хемосорбция некоторого иона j на платиновом электроде характеризуется двумя формальными коэффициентами переноса заряда:

$$n_j' = (\partial \Gamma_{\text{H}} / \partial \Gamma_j)_{\Gamma_{\Sigma}, \Phi} \quad (7a)$$

и

$$n_j'' = (\partial \Gamma_{\text{H}^+} / \partial \Gamma_j)_{\Gamma_{\Sigma}, \Phi}, \quad (7b)$$

где Γ_j — гиббсовская адсорбция иона.

VI. ВЛИЯНИЕ РН РАСТВОРА НА СТРУКТУРУ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА ЭЛЕКТРОД — РАСТВОР

Термодинамическая теория позволила получить соотношения для зависимости п. н. п. з. и п. н. с. з. от концентрации нейтральной соли при постоянном pH раствора (а также при постоянной концентрации кислоты или щелочи в растворе)^{101, 123}:

$$(\partial \varphi_r / \partial \mu_{\text{CA}}^{\pm})_{Q, \mu_{\text{H}^+}} = -(\partial \Gamma_{\text{C}^+} / \partial Q)_{\mu_{\text{CA}}^{\pm}, \mu_{\text{H}^+}} - (\partial \Gamma_{\text{A}^-} / \partial Q)_{\mu_{\text{CA}}^{\pm}, \mu_{\text{H}^+}}; \quad (8)$$

$$\begin{aligned} (\partial \varphi_r / \partial \mu_{\text{CA}}^{\pm})_{\Gamma_{\text{H}^+}, \mu_{\text{H}^+}} = & -2(\partial \Gamma_{\text{C}^+} / \partial \Gamma_{\text{H}^+})_{\mu_{\text{CA}}^{\pm}, \mu_{\text{H}^+}} - \\ & - 2(\partial A_{\text{H}} / \partial \mu_{\text{CA}})_{\varphi_r, \mu_{\text{H}^+}} / (\partial \Gamma_{\text{H}^+} / \partial \varphi_r)_{\mu_{\text{H}^+}, \mu_{\text{CA}}^{\pm}}, \end{aligned} \quad (9)$$

где μ_{CA}^{\pm} — средний химический потенциал ионов соли. Эти выражения можно назвать соотношениями для коэффициента Есина — Маркова в случае платиновых металлов. Из-за наличия двух полных зарядов — Q и Γ_{H^+} — для платиновых металлов в отличие от ртути существует два коэффициента Есина — Маркова. При сопоставлении с ртутным электродом следует, очевидно, использовать величину $(\partial \varphi_r / \partial \mu_{\text{CA}}^{\pm})_{\Gamma_{\text{H}^+}, \mu_{\text{H}^+}}$.

Уравнения (8) и (9) совпадают между собой и становятся идентичными

соотношению для ртути, когда поверхность электрода свободна от адсорбированных атомов водорода и кислорода (двойнослоистая область потенциалов). Прямые определения коэффициентов Есина—Маркова в двойнослоистой области¹⁰¹ привели к выводу о равенстве их -1 , т. е. об отсутствии эффекта дискретности при адсорбции анионов на платиновых металлах. Это явление объясняется сильным переносом заряда анионов на поверхность металла.

Особый интерес представляют зависимости п. н. п. з. и п. н. с. з., а также Γ_{H^+} , от рН раствора. Зависимости п. н. п. з. платины и родия от рН во всем интервале рН были найдены непосредственно методом потенциометрического титрования в изоэлектрических условиях^{127—131, 128} (рис. 2). Оказалось, что при более низких рН значение $\varphi_{Q=0}$ смещается в отрицательную сторону на $35—50$ мв (в зависимости от состава раствора и природы металла) с увеличением рН на единицу. Эта зависимость несколько усиливается при более высоких рН и, например, для Rh-электрода в $0,1\text{ N}$ Na_2SO_4 при рН $7—12$ сдвиг $\varphi_{Q=0}$ составляет ~ 58 мв на единицу рН. Согласно термодинамической теории для растворов с избытком соли¹²⁰

$$(\partial\varphi/\partial\mu_{\text{H}^+})_{Q=0} = [1 - (\partial\varepsilon/\partial A_{\text{H}})_{\mu_{\text{H}^+}}]^{-1}. \quad (10)$$

Найденные зависимости $\varphi_{Q=0}$ от рН означают, что при более низких рН $(\partial\varepsilon/\partial A)_{\mu_{\text{H}^+}} < 0$, т. е. свободный заряд растет при сдвиге φ_r в положительную сторону. При рН щелочной области $(\partial\varepsilon/\partial A_{\text{H}})_{\mu_{\text{H}^+}} \simeq 0$, что соответствует относительно небольшой зависимости Γ_{H^+} от φ_r в щелочных растворах.

Зависимости п. н. с. з. и Γ_{H^+} от рН были впервые обнаружены в⁶. В дальнейшем интерес к этой проблеме был вызван работой¹⁶⁷. Влияние рН на п. н. с. з. платиновых металлов изучалось в^{109, 115, 116, 168, 169}. Наиболее полные данные получены методом потенциометрического титрования в изоэлектрических условиях^{130, 131}. На рис. 2 показана зависимость п. н. с. з. от рН для Pt/Pt-электрода в $0,1\text{ N}$ растворе KCl . Подобное изменение п. н. с. з. с ростом рН найдено также для Pt/Pt- и Rh-электролов в $0,1\text{ N}$ Na_2SO_4 . Из рис. 2 следует, что в интервале рН $2,3—5$ п. н. с. з. смещается с ростом рН в катодную сторону на ~ 35 мв при изменении рН на единицу. В интервале рН $5—9$ сдвиг п. н. с. з. мал, причем при $\text{pH} > 7$ п. н. с. з. начинает смещаться с ростом рН в положительную сторону. Сложный ход зависимости $\varphi_{\Gamma_{\text{H}^+}=0}$ от рН вызван тем, что $\varphi_{\Gamma_{\text{H}^+}=0}$ смещается из водородной области в двойнослоистую, а затем и в область посадки адсорбированного кислорода. Для зависимости п. н. с. з. от рН справедливо соотношение^{108, 107, 109}

$$(\partial\varphi/\partial\mu_{\text{H}^+})_{\Gamma_{\text{H}^+}=0} = [1 - (\partial\varepsilon/\partial A_{\text{H}})_{\varphi_r}]^{-1}, \quad (11)$$

из которого видно, что сдвиг п. н. с. з. с ростом рН в отрицательную сторону соответствует $(\partial\varepsilon/\partial A_{\text{H}})_{\varphi_r} < 0$. При $A_{\text{H}} = 0$ получаем $(\partial\varphi/\partial\mu_{\text{H}^+})_{\Gamma_{\text{H}^+}=0} = 0$, а при $(\partial\varepsilon/\partial A_{\text{H}})_{\varphi_r} > 1$ сдвиг п. н. с. з. может происходить в положительную сторону. При $\text{pH} \simeq 7$ $\varphi_{Q=0} = \varphi_{\Gamma_{\text{H}^+}=0}$ (рис. 2). В этом случае $\varphi_{Q=0}$ и $\varphi_{\Gamma_{\text{H}^+}=0}$ приходятся на двойнослоистую область платинового электрода, т. е. на область его идеальной поляризуемости, для которой $Q = \Gamma_{\text{H}^+}$.

Полученные данные позволили построить зависимость п. н. с. з. от A_{H} и найти п. н. с. з. при $A_{\text{H}} = 0$ т. е. для свободной от водорода и кислорода поверхности платины. Это значение п. н. с. з. оказалось равным $-0,06\text{ eV}$.

(по отношению к нормальному водородному электроду). Таким образом, п. н. с. з. свободной от водорода и кислорода поверхности платины лишь на 0,2—0,3 в более положителен, чем п. н. з. ртути. Величина разницы $\varphi_{Pt}^{e=0} - \varphi_{Hg}^{e=0}$ не согласуется с хорошо известным соотношением между работой выхода и п. н. з.^{170—172}, поскольку разница работ выхода Pt и Hg, согласно измерениям в ультравакууме¹⁷³, составляет 0,9—1,0 в. Вопрос о причинах расхождения требует дальнейшего исследования. Возможно, оно связано с различной структурой адсорбированного слоя воды на Pt и Hg и с различием в структуре кристаллитов Pt.

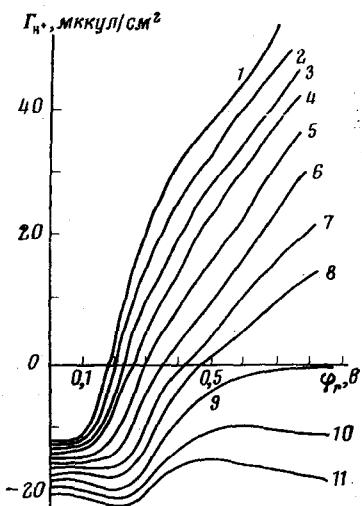


Рис. 3

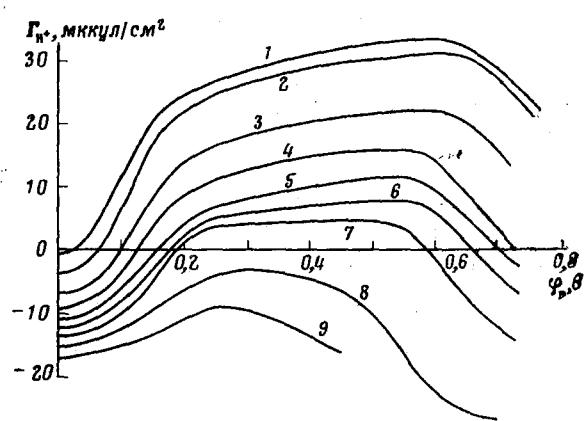


Рис. 4

Рис. 3. Зависимости свободного заряда поверхности Pt/Pt-электрода от φ_r в 0,1 N KCl при 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 данным¹³⁰)

Рис. 4. Зависимости свободного заряда поверхности Rh-электрода от φ_r в 0,1 N KCl при pH: 1 — 3; 2 — 4; 3 — 5; 4 — 6; 5 — 7; 6 — 8; 7 — 9; 8 — 10; 9 — 11 (по данным Р. Нотоя)

выращенных в контакте с водой, или Pt, подвергнутой анодно-катодной активации, с одной стороны, и Pt, обработанной при высокой температуре в ультравакууме, с другой стороны.

На рис. 3 приведены зависимости свободного заряда поверхности Pt/Pt-электрода от потенциала в растворах 0,1 N KCl с различными значениями pH, полученные методом потенциометрического титрования в изоэлектрических условиях¹³⁰. Эти данные позволяют составить представление о постепенном переходе с ростом pH к поверхности электрода, заряженной отрицательно во всем интервале φ_r . Такое явление типично для всех платиновых металлов. Его истолкование основано на учете одновременного действия двух факторов: смещения интервала потенциалов, в котором проводятся измерения, в отрицательную сторону и более сильного перекрывания областей адсорбции водорода и кислорода с ростом pH. Вероятно, гидратированные поверхностные окисные группы имеют слабокислый характер и отщепляют ион водорода в щелочных средах, адсорбируя катионы. Таким образом, в щелочных растворах происходит переход от адсорбции катионов, обусловленной ионизацией адсорбированного водорода и убывающей в некотором интервале значений φ_r , к адсорбции катионов поверхностными окисными группами, возрастающей в некотором интервале φ_r .

Взаимосвязь адсорбции ионов и атомов водорода и кислорода приводит к тому, что в некоторых условиях при постоянном рН раствора можно наблюдать два значения п. н. с. з., отвечающих восстановленному и окисленному электродам. Наличие п. н. с. з. для окисленной платины следовало из измерений, выполненных в¹⁷⁴. В растворе $4 \cdot 10^{-3} N$ Na_2SO_4 с рН 6 методом радиоактивных индикаторов в¹⁶⁸ найдено два п. н. с. з., лежащих соответственно при $0,13 \pm 0,02$ в и $0,47$ в (н. в. э.). Аналогичное явление имеет место в растворе $4 \cdot 10^{-3} N$ Cs_2SO_4 . Два значения п. н. с. з. обнаружено на иридии в растворе $1 N$ $KI + 0,01 N$ KOH ¹¹⁵ (см. табл. 2). В случае рутения¹⁰³ был найден лишь п. н. с. з., лежащий в области адсорбции кислорода, поскольку п. н. с. з. восстановленного электрода лежит в области выделения молекулярного водорода. В принципе из-за перекрывания областей адсорбции водорода и кислорода и их участия в образовании скачка потенциала на платиновых металлах могут реализоваться в относительно широком интервале потенциалов условия, когда поверхность практически несет свободного заряда (см. например, кривую 9 на рис. 3).

Особенно удобной для наблюдения двух п. н. с. з. и изучения закономерностей, которым они подчиняются, оказалась система Rh-электрод — $0,1 N$ KCl . Результаты определения зависимости Γ_{H^+} от φ , для этой системы методом потенциометрического титрования в изоэлектрических условиях изображены на рис. 4. П. н. с. з., отвечающий окисленному родию, смещается в отрицательную сторону на $80—140$ мв с ростом рН на единицу.

При высоких анодных потенциалах окисные слои формируются, вероятно, с участием кислорода, катионов и анионов фона^{175—180}. Измерения методом меченых атомов указывают на немонотонное изменение заряда металлической обкладки ионного двойного слоя с потенциалом в этой области поляризаций^{179, 180}.

На закономерности адсорбции ионов большое влияние оказывает неоднородность поверхности платиновых металлов, что особенно подчеркнуто в^{20—23}. Неоднородность приводит к логарифмической изотерме Темкина для зависимости адсорбции ионов от их концентрации в растворе и к уравнению Рогинского — Зельдовича для кинетики адсорбции ионов^{20—23, 181—184}. В¹⁸⁵ дифференциальными изотопными методами доказано наличие собственной неоднородности поверхности платины. Среди интересных выводов, полученных при изучении обмена адсорбированных на платиновых металлах ионов на ионы растворы, следует отметить вывод о необходимости образования при обмене переходного состояния, включающего адсорбированный ион и ион раствора¹⁸⁶.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. N. Frumkin, A. D. Obrutsheva, Z. anorg. allgem. chem., 158, 84 (1926).
2. A. N. Frumkin, Physic. Z. Sovietunion, 4, 239 (1933).
3. A. N. Фрумкин, ЖФХ, 5, 240 (1934).
4. A. N. Фрумкин, А. И. Шлыгин, ДАН, 2, 133 (1934).
5. A. N. Frumkin, A. I. Shlygin, Acta Physiochim. URSS, 3, 791 (1935).
6. A. I. Shlygin, A. N. Frumkin, V. I. Medvedovsky, Там же, 4, 911 (1935).
7. A. N. Frumkin, A. I. Shlygin, Там же, 5, 819 (1936).
8. A. N. Фрумкин, А. И. Шлыгин, Изв. АН СССР, отд. матем. и естеств. наук, 1936, 773.
9. A. N. Frumkin, Adv. Electrochem. and Electrochem. Eng., v. 3, ed. P. Delahay, Intersc., N. Y., 1963, p. 287.
10. H. A. Балашова, В. Е. Казаринов, Усп. химии, 34, 1721 (1965).
11. N. A. Balashova, V. E. Kazarinov, Electroanal. Chem., v. 3, ed. A. J. Bard, Marcel Dekker, N. Y., 1969, p. 135.
12. Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 16, 605 (1971).
13. Д. В. Сокольский, Г. Д. Закумбаева, Адсорбция и катализ на металлах VIII группы в растворах, «Наука», Каз. ССР, Алма-Ата, 1973.

14. В. Е. Казаринов, Электрохимия, 2, 1170 (1966).
15. В. Е. Казаринов, Там же, 8, 393 (1972).
16. G. Horányi, J. Solt, F. Nagy, J. Electroanal. Chem., 31, 87 (1971).
17. S. Gilman, J. Phys. Chem., 66, 2657 (1962).
18. S. Gilman, Там же, 67, 78 (1963).
19. S. Gilman, Там же, 68, 70 (1964).
20. Я. Вебер, Ю. Б. Васильев, В. С. Багоцкий, Электрохимия, 5, 323 (1969).
21. Я. Вебер, Дж. Пирцхалава, Ю. Б. Васильев, В. С. Багоцкий, Там же, 5, 1037 (1969).
22. V. S. Bagotzky, Yu. B. Vassilyev, J. Weber, J. N. Pirtskhalava, J. Electroanal. Chem., 27, 31 (1970).
23. И. И. Лабковская, В. И. Лукьянчева, В. С. Багоцкий, Электрохимия, 5, 580 (1969).
24. E. Schmidt, H. R. Gygax, Chimia, 16, 165 (1962).
25. E. Schmidt, H. R. Gygax, Helv. Chim. Acta, 48, 1178 (1965).
26. E. Schmidt, H. R. Gygax, Там же, 48, 1584 (1965).
27. E. Schmidt, H. R. Gygax, Там же, 49, 1105 (1966).
28. E. Schmidt, H. R. Gygax, J. Electroanal. Chem., 12, 300 (1966).
29. E. Schmidt, H. R. Gygax, Там же, 13, 378 (1967).
30. E. Schmidt, H. R. Gygax, Там же, 14, 126 (1967).
31. E. Schmidt, P. Moser, W. Riesen, Helv. Chim. Acta, 46, 2285 (1963).
32. E. Schmidt, H. R. Gygax, P. Boehlen, Там же, 49, 733 (1966).
33. E. Schmidt, N. Wüthrich, Там же, 50, 2058 (1967).
34. E. Schmidt, Там же, 52, 1763 (1969).
35. E. Schmidt, Там же, 53, 1 (1970).
36. E. Schmidt, H. Siegenthaler, Там же, 52, 2245 (1969).
37. E. Schmidt, H. Siegenthaler, Там же, 53, 121 (1970).
38. E. Schmidt, H. Siegenthaler, Там же, 53, 321 (1960).
39. E. Schmidt, H. R. Gygax, Y. Cramer, Там же, 52, 649 (1970).
40. E. Schmidt, N. Wüthrich, J. Electroanal. Chem., 28, 349 (1970).
41. E. Schmidt, N. Wüthrich, Там же, 34, 377 (1972).
42. E. Schmidt, N. Wüthrich, Там же, 40, 399 (1972).
43. W. J. Lorenz, I. Mountzis, E. Schmidt, Там же, 33, 121 (1971).
44. E. Schmidt, P. Beutler, W. J. Lorenz, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 75, 71 (1971).
45. E. Schmidt, S. Stucki, J. Electroanal. Chem., 39, 63 (1972); 43, 425 (1973).
46. E. Schmidt, S. Stucki, Там же, 43, 425 (1973).
47. E. Schmidt, H. Christen, P. Beutler, Там же, 42, 275 (1973).
48. E. Schmidt, Там же, 47, 441 (1973).
49. А. Я. Гохштейн, Заводск. лабор., 32, 815 (1966).
50. А. Я. Гохштейн, Электрохимия, 2, 1061 (1966).
51. А. Я. Гохштейн, Там же, 2, 1318 (1966).
52. А. Я. Гохштейн, ДАН, 174, 394 (1967).
53. А. Я. Гохштейн, Физика и техника полупроводников, 1, 1486 (1967).
54. А. Я. Гохштейн, Там же, 1, 1787 (1967).
55. А. Я. Гохштейн, Электрохимия, 4, 248 (1968).
56. А. Я. Гохштейн, Там же, 4, 619 (1968).
57. А. Я. Гохштейн, Там же, 4, 665 (1968).
58. А. Я. Гохштейн, Там же, 4, 886 (1968).
59. А. Я. Гохштейн, Там же, 5, 637 (1969).
60. А. Я. Гохштейн, Там же, 5, 1019 (1969).
61. А. Я. Гохштейн, Там же, 6, 979 (1970).
62. А. Я. Гохштейн, Там же, 7, 3 (1971).
63. А. Я. Гохштейн, Там же, 7, 142 (1971).
64. А. Я. Гохштейн, Там же, 7, 594 (1971).
65. А. Я. Гохштейн, Там же, 8, 1260 (1972).
66. А. Я. Гохштейн, Там же, 9, 285 (1973).
67. D. T. Napp, S. Bruckensteiin, Anal. Chem., 40, 1036 (1968).
68. G. W. Tindall, S. Bruckensteiin, Там же, 40, 1051 (1968).
69. S. H. Cadle, S. Bruckensteiin, Electrochim. Acta, 43, 1858 (1971).
70. G. W. Tindall, S. Bruckensteiin, Там же, 16, 235 (1971).
71. V. A. Vicente, S. Bruckensteiin, Anal. Chem., 44, 297 (1972).
72. V. A. Vicente, S. Bruckensteiin, Там же, 45, 2036 (1973).
73. S. H. Cadle, S. Bruckensteiin, J. Electrochem. Soc., 119, 1116 (1972).
74. S. H. Cadle, S. Bruckensteiin, Anal. Chem., 44, 1993 (1972).
75. S. H. Cadle, S. Bruckensteiin, Там же, 44, 2225 (1972).
76. D. F. Untereker, S. Bruckensteiin, Там же, 44, 1009 (1972).
77. D. F. Untereker, S. Bruckensteiin, J. Electroanal. Chem., 57, 77 (1974).
78. M. Z. Hassan, D. F. Untereker, S. Bruckensteiin, J. Electroanal. Chem., 42, 161 (1973).

79. A. K. N. Reddy, M. A. Genshaw, J. O'M. Bockris, *Electroanal. Chem.*, **8**, 406 (1964).
80. A. K. N. Reddy, M. A. Genshaw, J. O'M. Bockris, *J. Chem. Phys.*, **48**, 671 (1968).
81. Ying-Chech Chin, M. A. Genshaw, *J. Phys. Chem.*, **73**, 3571 (1969).
82. T. Takamura, K. Takamura, W. Nippe, E. Yeager, *J. Electrochem. Soc.*, **117**, 626 (1970).
83. R. Adžić, E. Yager, B. D. Cahan, *J. Electrochem. Soc.*, **121**, 474 (1974).
84. J. D. E. McIntyre, D. M. Kolb, *Symp. Faraday Soc.*, **4**, 99 (1970).
85. D. M. Kolb, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **77**, 891 (1973).
86. J. D. E. McIntyre, W. F. Peck, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **1974**, № 56, p. 122.
87. H. Shimizu, *Electrochim. Acta*, **13**, 27, 45 (1968).
88. H. Shimizu, Там же, **14**, 55 (1969).
89. J. O'M. Bockris, B. D. Cahan, G. E. Stoner, *Chem. Instrum.*, **1**, 273 (1969).
90. W. J. Anderson, W. N. Hansen, *J. Electroanal. Chem.*, **43**, 329 (1973).
91. W. J. Anderson, W. N. Hansen, Там же, **47**, 229 (1973).
92. K. Niki, T. Shirato, Там же, **42**, app. 7 (1973).
93. Г. Н. Мансуров, В. Н. Хмелевский, О. А. Петрий, В. Ф. Стенин, Материалы IV Всесоюзн. конф. по катализитич. реакциям в жидкой фазе, Алма-Ата, ч. 2, 1974, стр. 311.
94. T. Dickinson, P. R. Sutton, *Electrochim. Acta*, **19**, 427 (1974).
95. W. J. Anderson, W. N. Hansen, *J. Electrochem. Soc.*, **121**, 1570 (1974).
96. A. N. Frumkin, N. A. Balashova, V. E. Kazarinov, Там же, **113**, 1011 (1966).
97. А. Н. Фрумкин, Электрохимия, **2**, 387 (1966).
98. A. N. Frumkin, O. A. Petrii, R. V. Marvet, *J. Electroanal. Chem.*, **12**, 504 (1966).
99. О. А. Петрий, Р. В. Марвет, А. Н. Фрумкин, Электрохимия, **3**, 116 (1967).
100. О. А. Петрий, А. М. Коссая-Цыбулевская, Ю. М. Тюрин, Электрохимия, **3**, 617 (1967).
101. A. N. Frumkin, O. A. Petrii, A. M. Kossaya, V. S. Entina, V. V. Topolev, *J. Electroanal. Chem.*, **16**, 175 (1968).
102. A. N. Frumkin, O. A. Petrii, *Abhandlung Sächsische Akad. Wissenschaft*, Leipzig, Math-Naturwiss. Kl., **49**, 17 (1968).
103. В. С. Энтина, О. А. Петрий, Электрохимия, **4**, 457 (1968).
104. А. Н. Фрумкин, О. А. Петрий, А. М. Коссая, Электрохимия, **4**, 475 (1968).
105. О. А. Петрий, Ю. Г. Котлов, Там же, **4**, 774 (1968).
106. О. А. Петрий, Ю. Г. Котлов, Там же, **4**, 1256 (1968).
107. O. A. Petrii, A. N. Frumkin, Yu. Kotlov, *J. Res. Institute Catalysis*, Hokkaido Univ., **16**, 367 (1968).
108. О. А. Петрий, Нгун ван Тье, Электрохимия, **5**, 494 (1969).
109. О. А. Петрий, А. Н. Фрумкин, Ю. Г. Котлов, Там же, **5**, 476, 735 (1969).
110. О. А. Петрий, А. Н. Фрумкин, В. В. Тополев, Там же, **5**, 1104 (1969).
111. О. А. Петрий, Нгун ван Тье, Ю. Г. Котлов, Там же, **5**, 1108 (1969).
112. А. Н. Фрумкин, О. А. Петрий, Ю. Г. Котлов, Там же, **5**, 1214 (1969).
113. О. А. Петрий, А. Н. Фрумкин, И. Г. Щигорев, Там же, **6**, 400 (1970).
114. О. А. Петрий, Ю. Г. Котлов, Там же, **6**, 404 (1970).
115. О. А. Петрий, Нгун ван Тье, Там же, **6**, 408 (1970).
116. A. N. Frumkin, O. A. Petrii, *Electrochim. Acta*, **15**, 391 (1970).
117. A. N. Frumkin, O. A. Petrii, B. B. Damaskin, *J. Electroanal. Chem.*, **27**, 81 (1970).
118. А. Н. Фрумкин, О. А. Петрий, Б. Б. Дамаскин, Электрохимия, **6**, 614 (1970).
119. А. Н. Фрумкин, О. А. Петрий, Б. Б. Дамаскин, в сб. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах, Изд-во Тартуского гос. ун-та, II, 5 (1930).
120. О. А. Петрий, А. Н. Фрумкин, Ю. Г. Котлов, Электрохимия, **6**, 725 (1970).
121. О. А. Петрий, В. Е. Казаринов, И. Г. Щигорев, Там же, **6**, 1565 (1970).
122. А. Н. Фрумкин, О. А. Петрий, ДАН, **196**, 1387 (1971).
123. О. А. Петрий, Б. М. Графов, Электрохимия, **9**, 852 (1973).
124. A. N. Frumkin, O. A. Petrii, *Electrochim. Acta*, **25**, 347 (1975).
125. В. Е. Казаринов, С. Я. Васина, О. А. Петрий, В. В. Тополев, Электрохимия, **9**, 1123 (1973).
126. В. В. Тополев, О. А. Петрий, Там же, **6**, 1726 (1970).
127. А. Н. Фрумкин, О. А. Петрий, Т. Я. Колотыркина, Там же, **10**, 1741 (1974).
128. О. А. Петрий, Т. Я. Колотыркина, Материалы IV Всесоюзн. конф. по катализитич. реакциям в жидкой фазе, ч. 2, Алма-Ата, 1974, стр. 249.
129. О. А. Петрий, Т. Я. Колотыркина, Тезисы докладов на 5-м Всесоюзн. совещании по электрохимии, т. 1, М., 1975, стр. 271.
130. А. Н. Фрумкин, О. А. Петрий, Т. Я. Колотыркина-Сафонова, ДАН, **222**, 151 (1975).
131. О. А. Петрий, Т. Я. Сафонова, Сб. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах, Изд-во Тартуского гос. ун-та, IV, 234 (1975).
132. Е. Пономаренко, А. Фрумкин, Р. Бурштейн, Изв. АН СССР, сер. хим., **1963**, 1549.
133. W. Lorenz, *Z. Phys. Chem.*, **219**, 421 (1962).
134. Н. А. Балашова, В. Е. Казаринов, М. И. Кулезнева, Электрохимия, **6**, 398 (1970).
135. О. А. Петрий, В. Е. Казаринов, С. Я. Васина, Там же, **6**, 729 (1970).

136. Р. Нотоя, О. А. Петрий, С. Я. Васина, А. Н. Фрумкин, Там же, 8, 904 (1972).
137. О. А. Петрий, Т. Я. Колотыркина, Там же, 9, 254 (1973).
138. Т. Я. Сафонова, Кандид. диссерт., МГУ, 1975.
139. T. N. Andersen, R. S. Perkins, H. Eyring, J. Amer. Chem. Soc., 86, 4496 (1964).
140. T. N. Andersen, J. L. Anderson, D. D. Bode, H. Eyring, J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univers., 16, 449 (1968).
141. T. N. Andersen, J. L. Anderson, H. Eyring, J. Phys. Chem., 73, 3562 (1969).
142. D. J. Clark, T. N. Andersen, R. S. Valentine, H. Eyring, J. Electrochem. Soc., 121, 618 (1974).
143. Н. А. Балашова, Н. А. Меркулова, Новые методы физических и химических исследований, Тр. ИФХ, АН СССР, т. 6, 1957, стр. 12.
144. Б. И. Подловченко, Н. А. Эпштейн, Электрохимия, 8, 613 (1972).
145. Б. И. Подловченко, Н. А. Эпштейн, Там же, 8, 1522 (1972).
146. Б. И. Подловченко, Н. А. Эпштейн, Там же, 9, 779 (1973).
147. Б. И. Подловченко, Н. А. Эпштейн, Там же, 9, 1194 (1973).
148. Б. И. Подловченко, Н. А. Эпштейн, Там же, 9, 1864 (1973).
149. B. I. Podlovchenko, N. A. Epstein, A. N. Frumkin, J. Electroanal. Chem., 53, 95 (1974).
150. D. M. Kolb, M. Przasnyski, H. Gerischer, J. Electroanal. Chem., 54, 25 (1974).
151. W. J. Lorenz, H. D. Hermann, N. Wütrich, F. Hilbert, J. Electrochem. Soc., 121, 1167 (1974).
152. В. Е. Казаринов, О. А. Петрий, В. В. Тополев, А. В. Лосев, Электрохимия, 7, 1365 (1971).
153. А. Н. Фрумкин, Ж. Н. Малышева, О. А. Петрий, В. Е. Казаринов, Там же, 8, 599 (1972).
154. Б. Б. Дамаскин, Там же, 5, 771 (1969).
155. R. Parsons, Adv. Electrochem. and Electrochem. Eng., ed. P. Delahay, Intersc., N. Y., 1970, p. 188.
156. W. Lorenz, Z. Phys. Chem. (Leipzig), 248, 1161 (1971).
157. W. Lorenz, Z. Phys. Chem. (Leipzig), 252, 374 (1973).
158. B. M. Grafov, E. A. Pekar, O. A. Petrii, J. Electroanal. Chem., 40, 149 (1972).
159. K. J. Vetter, J. W. Schultze, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 76, 920 (1972).
160. K. J. Vetter, J. W. Schultze, Там же, 76, 927 (1972).
161. J. W. Schultze, K. J. Vetter, J. Electroanal. Chem., 44, 63 (1973).
162. Б. М. Графов, Е. А. Укисе, Электрохимические цепи переменного тока, «Наука», М., 1973.
163. A. N. Frumkin, B. B. Damaskin, O. A. Petrii. J. Electroanal. Chem., 53, 57 (1974).
164. K. J. Vetter, J. W. Schultze, Там же, 53, 67 (1974).
165. J. W. Schultze, K. J. Vetter, Electrochim. Acta, 19, 913 (1974).
166. О. А. Петрий, Ж. Н. Малышева, В. Е. Казаринов, Электрохимия, 7, 1754 (1971).
167. В. Л. Хейфец, Б. С. Красиков, ЖФХ, 31, 1992 (1957).
168. Т. Я. Колотыркина, О. А. Петрий, В. Е. Казаринов, Электрохимия, 10, 1352 (1974).
169. Н. А. Балашова, Н. Т. Горохова, М. И. Кулезнева, Там же, 4, 871 (1968).
170. A. Frumkin, A. Gorodetskaya, Z. Phys. Chem., 136, 215 (1928).
171. A. Frumkin, Svensk Kem. Tidskr., 77, 300 (1965).
172. A. Frumkin, B. Damaskin, N. Grigoriev, I. Bagotzkaya, Electrochim. Acta, 19, 75 (1974).
173. Л. А. Ларин, Г. Ф. Воронина, Т. В. Калиш, Тезисы докладов на V Всесоюзном освещ. по электрохимии, М., 1975, стр. 225.
174. Н. А. Балашова, А. Н. Фрумкин, ДАН, 20, 449 (1938).
175. A. N. Frumkin, Electrochim. Acta, 5, 265 (1961).
176. М. Я. Фиошин, Итоги науки, Электрохимия — 1965 г. Изд-во ВИНИТИ, М., 1967, стр. 169.
177. В. И. Веселовский, А. А. Раков, Э. В. Касаткин, А. А. Яковлева, Сб. Адсорбция и двойной электрический слой в электрохимии, «Наука», М., 1972, стр. 132.
178. Л. А. Миркинд, Ю. М. Тюрина, Сб. Электросинтез и механизм органических реакций, «Наука», М., 1973, стр. 181.
179. В. И. Наумов, В. Е. Казаринов, Ю. М. Тюрина, Электрохимия, 9, 1412 (1973).
180. Ю. М. Тюрина, Ю. В. Батталова, В. И. Наумов, Л. А. Смирнова, Тезисы докладов на V Всесоюзн. совещ. по электрохимии, 1975, М., стр. 330.
181. Б. Д. Курников, А. И. Журин, Ю. Б. Васильев, В. С. Багоцкий, Электрохимия, 8, 1649 (1972).
182. О. А. Петрий, Ж. Н. Малышева, В. Е. Казаринов, В. Н. Андреев, Там же, 7, 1689 (1971).
183. В. С. Вилинская, М. Р. Тарасевич, Там же, 7, 1515 (1971).
184. М. С. Чемерис, А. Г. Стромберг, Ю. Б. Васильев, Там же, 11, 560 (1975).
185. В. Е. Казаринов, В. Н. Андреев, Там же, 10, 196 (1974).
186. В. Е. Казаринов, О. А. Петрий, Ж. Н. Малышева, Там же, 8, 924 (1972).