

А. Н. ФРУМКИН

О НЕКОТОРЫХ ОБЩИХ ВОПРОСАХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ И ТЕОРИИ ИОННЫХ РЕАКЦИЙ

*Доклад на сессии Отделения химических наук Академии наук СССР
31 октября 1957 г.*

В развитии современной электрохимии можно отметить три этапа, каждый из которых оказал и продолжает оказывать влияние на химическую науку в целом. Я лишь совсем кратко упомяну о первых двух, так как значение их общеизвестно. Экспериментальное исследование закономерностей электропроводности растворов солей и кислот привело к выводу о существовании свободных ионов в растворах, который получил затем блистательное развитие благодаря рентгеноструктурному исследованию солевых кристаллов. Установление связи между свободной энергией образования химических соединений и э. д. с. обратимых цепей позволило сделать из измерений равновесных потенциалов наиболее эффективный метод исследования состояния растворов, использование которого продолжает непрерывно расти.

Третий этап в истории электрохимии, который начался примерно четверть века назад, характеризуется развитием электрохимической кинетики. Предпосылкой последнего явилось углубленное изучение строения границы металл — электролит с применением ряда новых физических методов исследования. В своем докладе я хотел бы показать на нескольких мне более близких примерах, что и это направление развития электрохимии позволяет установить тесные связи со смежными областями физической химии. Достигнутые при этом результаты являются еще скромными и по своей значимости, конечно, не могут идти в сравнение с упомянутыми выше, однако, как мне кажется, представляют определенный научный интерес.

1. Адсорбция газов на поверхности твердых металлов

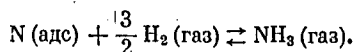
Расчет зависимости скорости гетерогенного химического процесса от давления участвующих в реакции газов требует знания их изотерм адсорбции на поверхности катализатора. На первоначальной стадии развития теории гетерогенного катализа использовалась с этой целью в большинстве случаев изотерма адсорбции Ленгмюра. Снятие кривых заряджения, т. е. измерение зависимости потенциала электрода от пропущенного количества электричества, в условиях, когда последнее тратится целиком на удаление или высаживание на поверхность адсорбированных частиц, эквивалентно определению зависимости адсорбированного количества от давления. Плотность тока при этом должна быть настолько мала, чтобы потенциал электрода можно было рассматривать как равновесный. Эти измерения, впервые проведенные Шлыгиным, Эршлером и автором [1—3], привели к неожиданному выводу, согласно которому количество водорода, адсорбированного на платине в первом приближении линейно изменяется с логарифмом давления в широком интервале давлений, который может составлять, например, десять порядков. В последнее время результаты эти

были подтверждены измерениями Кнорра и его сотрудников [4]. Теория логарифмической изотермы была дана Темкиным [5], который показал, что наблюдаемую зависимость можно ожидать в том случае, когда энергия адсорбции линейно убывает по мере заволаживания поверхности адсорбированными частицами. Причиной этой убыли могут быть как отталкивательные силы между адсорбированными частицами, так и неоднородность поверхности*. В дальнейшем удалось, применяя переменные токи различной частоты, измерить не только зависимость равновесного количества адсорбированного водорода от потенциала, но и скорость, с которой это равновесие нарушается при сдвиге потенциала вследствие пропускания электричества; последняя в некотором интервале потенциалов оказалась приближенно независимой от потенциала [7]. Для объяснения этого необходимо предположить, что подобно энергии адсорбции энергия активации реакции ионизации адсорбированного водорода при постоянном потенциале линейно убывает при увеличении заполнения поверхности адсорбированным водородом и при этом на величину, которая составляет дробную часть изменения энергии адсорбции. Таким образом, электрохимическое исследование привело к выводу о существовании адсорбционных слоев с определенной зависимостью энергии адсорбции и энергии активации от заполнения. Это представление было широко использовано Темкиным и его сотрудниками для истолкования явлений гетерогенного катализа. Предполагая, что такими свойствами обладают адсорбционные слои азота на железе и что стадией, определяющей скорость процесса в целом, является стадия хемосорбции молекулы N_2 , Темкину [8] удалось вывести для скорости синтеза аммиака уравнение

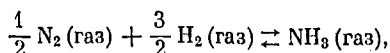
$$w = k_1 p_{N_2} \left(\frac{p_{H_2}^3}{p_{NH_3}^2} \right)^\alpha - k_2 \left(\frac{p_{NH_3}^2}{p_{H_2}^3} \right)^{1-\alpha}$$

где $0 < \alpha < 1$, наиболее удовлетворительно из всех до сих пор предложенных передающее опытные данные по этой важной реакции. Тот же подход был использован Темкиным и его сотрудниками для определения механизма конверсии CO и других гетерогенных процессов [9].

Впоследствии Темкиным и его сотрудниками была разработана методика изучения поверхностных слоев, в известном смысле аналогичная методу кривых заряжения [10]. В основе этой методики лежит изучение равновесий, устанавливающихся в результате обратимого химического взаимодействия адсорбированных частиц с компонентами газовой фазы (для таких равновесий было предложено название «адсорбционно-химические равновесия»). Так, например, непосредственно наблюдалось равновесие азота, адсорбированного на железном катализаторе синтеза аммиака, с газообразными водородом и аммиаком:

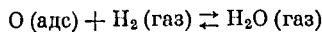


По мере роста степени покрытия поверхности азотом растет отношение $\frac{p_{NH_3}}{p_{H_2}}$. Комбинируя эти данные с известным значением константы равновесия



* Считая поверхность однородной, логарифмическую изотерму можно истолковать, если принять, что электроны, связывающие адсорбированные атомы с поверхностью, коллективизированы и двигаются по орбитам, охватывающим всю поверхность. В таком случае каждый следующий электрон должен быть поднят на более высокий энергетический уровень, вследствие чего энергия адсорбции падает с заполнением поверхности [6].

получаем изотерму адсорбции азота. Подобным образом, используя равновесие



были изучены свойства поверхностного кислорода окислов (Fe_3O_4 и др.).

Как и определение кривых заряжения, эта методика позволяет охватить измерениями широкую область изменения равновесных давлений адсорбированного газа, включающую при этом значения, недоступные прямым измерениям. Опытные данные как для азота на железе, так и для поверхностных окислов отвечают логарифмической изотерме адсорбции.

2. Электрокапиллярные явления и аномальные свойства тонких слоев жидкостей

До недавнего времени различались два основных случая перехода от адсорбированного слоя к новой фазе. При конденсации паров на какой-либо поверхности принималось, что в случае полного смачивания при приближении давления пара к давлению насыщенного пара происходит постепенное и неограниченное возрастание толщины адсорбированного слоя, т. е. переход от адсорбированного слоя к новой фазе осуществляется непрерывно. Напротив, при неполном смачивании находящийся в равновесии с насыщенным паром адсорбированный слой существенно отличается от объемной фазы и является мономолекулярным или во всяком случае состоит из очень малого числа молекул. Если на границе между ртутью и электролитом посадить пузырек водорода или азота, он садится на нее с конечным краевым углом, который в случае незаряженной поверхности ртути составляет примерно 100° (плохая смачиваемость ртути). Из величины этого угла, который зависит от потенциала электрода, можно вычислить пограничное натяжение на границе ртуть—пузырек, на которой находится равновесный по отношению к насыщенному водяному пару адсорбционный слой [11]. Оказалось, что это пограничное натяжение также зависит от потенциала, следуя некоторой электрокапиллярной кривой. Отсюда вытекало, что этот слой содержит не только молекулы растворителя, но и ионы электролита, и, следовательно, должен обладать значительной толщиной. В слое, толщина которого составляла бы всего 1—2 молекулы, энергия сольватации ионов была бы настолько снижена, что концентрация их в равновесии с раствором должна была бы сделаться исчезающе малой. Таким образом, в равновесии с насыщенным паром оказывается находиться относительно толстые слои, толщина которых, вероятно, может доходить до десятков молекул и которые тем не менее не могут непрерывно перейти в объемную фазу.

Позже эти измерения были повторены с водно-спиртовыми смесями [12]. Добавка спирта, смачивающего ртуть лучше, чем вода, еще более увеличивает толщину равновесного слоя. В 90%-ном спиртовом растворе получаются слои, электрокапиллярная кривая которых практически не отличается от обычной электрокапиллярной кривой, хотя поверхностное натяжение ртути в присутствии этих слоев на вполне ощутимую величину (порядка десятой абс. ед.) отлично от натяжения в присутствии жидкости в виде объемной фазы*. Я говорю об этих результатах потому, что в последнее время Дерягину и его сотрудникам удалось показать оптическими измерениями, что при приближении к точке насыщения толщина адсорбированных слоев полярных жидкостей, как, например, воды и спиртов, на гладкой поверхности стекол действительно достигает десятков

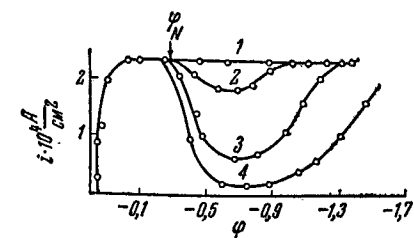
* Точнее говоря, сравнению подлежат суммы натяжений на границе ртуть — раствор и раствор — газ для случаев, когда раствор представлен в виде полимолекулярного слоя и в виде объемной фазы.

молекул (до 100 Å), стремясь при этом все же к конечному пределу, т. е. не возрастая непрерывно до перехода в объемную фазу; появление же объемной фазы происходит скачкообразно [13]. Такого рода аномалии тонких, но не молекулярно тонких слоев, обнаруженные и исследованные Дерягиным и его сотрудниками рядом других независимых и весьма оригинальных методов, являются, несомненно, удивительной особенностью жидкого состояния, полного объяснения которой пока еще не удается дать.

Эти примеры можно было бы значительно умножить. Я здесь только еще упомяну об открытии Ребиндером электрокапиллярного эффекта изменения твердости с поляризацией и о получении Балашовой и Бах положительно заряженных зольей платины, сделавшиеся

возможным после того, как зависимость знака заряда поверхности платины от потенциала была определена адсорбционно-электрохимическими методами.

Подробнее я хочу остановиться на соотношениях, которые мне кажутся особенно важными и изучение которых в настоящее время является наиболее перспективным, а именно на соотношениях между электродными процессами и ионными реакциями в растворах. Я постараюсь показать, что сопоставление электрохимических данных с результатами исследования ионных реакций может существенно помочь разобратся в их механизме. При этом сопоставлении следует, однако, иметь в виду,



Фиг. 1. Зависимость плотности тока от потенциала в $10^{-3}N$ $K_2S_2O_8$ в присутствии Na_2SO_4 , определенная при помощи амальгамированного вращающегося дискового электрода. Потенциалы по н. в. э. ϕ_N - потенциал нулевого заряда. Концентрация Na_2SO_4 : 1 — 1N; 2 — 0,1N; 3 — 0,008 N; 4 — 0

что скорость электродного процесса определяется концентрацией частиц вблизи поверхности электрода, которая может быть существенно отличной от концентрации их в объеме. Последнее обстоятельство лучше всего иллюстрируется поведением ряда анионов, например аниона персульфата $S_2O_8^{2-}$, при электровосстановлении на поверхности ртутного и других электродов [14]. Анион персульфата легко восстанавливается на ртути уже при слабых катодных поляризациях (фиг. 1). Однако при переходе к более отрицательным потенциалам, при которых поверхность ртути приобретает отрицательный заряд, скорость восстановления резко падает и может дойти при достаточно низкой концентрации фона почти до нуля. Это падение скорости реакции вызвано тем, что электростатическое отталкивание аниона отрицательно заряженной поверхностью снижает его концентрацию в поверхностном слое. Отталкивание прекращается или по крайней мере ослабляется, если, повысив общую концентрацию фона, экранировать электрическое поле зарядов поверхности и уменьшить таким образом радиус действия кулоновских сил. Количественно различие между концентрацией в поверхностном слое и в объеме раствора можно учесть в случае небольших ионов, введя представление о локальном значении потенциала (ψ -потенциале) в точке, где находится центр заряда реагирующей частицы [15]. В случае больших органических ионов и особенно нейтральных молекул основное значение приобретают эффекты, зависящие от квадрата силы поля, хорошо известные из теории высаливания растворенных веществ сильными электролитами [16].

Сохраняя в памяти указанное различие между объемной и эффективной концентрацией частиц в случае электродных процессов, рассмотрим каталитическое действие ионов на электродные процессы. Как показали Иофа, Кабанов и сотрудники [17], водородное перенапряжение на ртутном катоде резко снижается в присутствии адсорбирующихся анионов, как, например, брома и йода, иначе говоря, эти анионы ускоряют реакцию элект-

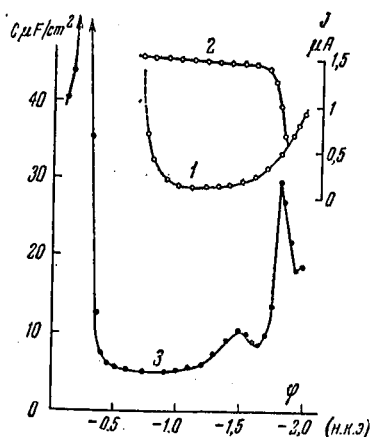
тровоcтановления иона водорода. Это явление, которое является основной причиной относительно низкого перенапряжения в концентрированных растворах галоидоводородных кислот, значительно увеличивающего их агрессивное действие на металлы, как нашли ряд авторов (Гейровский [18], Рандлес [19], Пионтелли [20]), не ограничивается случаем иона водорода, а характерно для многих реакций электровосстановления катионов. Так, присутствие адсорбированного слоя амилового спирта резко затормаживает электровосстановление ионов Cd^{2+} или Cu^{2+} . Однако, согласно Мартиросяну и Крюковой, анионы хлора или брома настолько ускоряют этот процесс, что ингибирующее действие амилового спирта перестает быть заметным [21].

Антропов высказал даже, вероятно, слишком далеко идущее предположение [22], что основной причиной, от которой зависит высокое значение токов обмена на ряде металлов, является их способность адсорбировать анионы. Каталитическое действие анионов исчезает или ослабевает при сильно отрицательных потенциалах, при которых они перестают адсорбироваться. Наиболее элементарное объяснение действия анионов, приведенное в работе Иофа и Кабанова, состоит в предположении, что адсорбция аниона вызывает смещение потенциала в двойном слое (ψ -потенциала) в отрицательную сторону, чем повышается поверхностная концентрация реагирующих катионов и скорость реакции восстановления. Возможно, однако, что анионы могут и непосредственно участвовать в электродном процессе, являясь передатчиком электрона от электрода к восстанавливаемому катиону, на что указывал впервые Гейровский.

Независимо от того, как мы себе представляем участие адсорбированных анионов в элементарном акте, несомненно, что они образуют мостики, связывающие поверхность электрода с восстанавливаемым катионом. Позже к представлению об образовании анионных мостиков пришли зарубежные исследователи, изучавшие механизм окислительно-восстановительных процессов и изотопного обмена в объеме раствора с применением меченых атомов [23]. Анионы, например F^- , Cl^- , OH^- , резко ускоряют процессы, протекающие между катионами в растворе. Сам механизм действия анионов можно представить себе по-разному. В случае окисления ионов Cr^{2+} ионами $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}$, используя меченый хлор, удалось показать, что эта реакция протекает через образование активированного комплекса $[\text{Cr} - \text{Cl} - \text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ с передачей атома хлора от кобальта к хрому. Можно предполагать, что роль аниона в других случаях сводится к облегчению сближения между катионами, реакция же осуществляется прямым электронным переходом.

Значение образования анионных мостиков при реакциях с участием катионов не вызывает сомнений. Возникает вопрос о возможности образования аналогичных катионных мостиков при реакции с участием анионов. Применением меченых атомов можно показать, что между высокозаряженными анионами, как FeCu_6^{4-} и FeCu_6^{3-} или MoCu_8^{4-} и MoCu_8^{3-} , происходит быстрый обмен зарядами [24]. Между тем одноименные высокие заряды этих анионов должны были бы служить известным препятствием для их сближения. В связи с этим для объяснения механизма этой реакции высказывалось предположение, согласно которому она происходит за счет туннельного перехода электронов между реагирующими частицами, не требующего их непосредственного сближения [25]. Некоторый ответ на поставленный вопрос может дать исследование механизма электровосстановления анионов на поверхности отрицательно заряженного электрода, во многом аналогичного упомянутой только что реакции. Более медленное убывание электрического поля у плоской поверхности электрода по сравнению с полем вокруг иона приводит к тому, что электростатические эффекты отталкивания в случае электродных процессов должны быть гораздо сильнее выражены. В согласии с этим, как я уже упо-

мянул, при исследовании электровосстановления анионов наблюдается значительное его торможение при переходе к потенциалам, соответствующим отрицательным зарядам поверхности. Однако при еще более отрицательных потенциалах, несмотря на дальнейшее возрастание отрицательного заряда поверхности и, следовательно, отталкивания анионов, реакция вновь приобретает значительную скорость (фиг. 1). Можно привести некоторые аргументы в пользу предположения, что в этих условиях течение реакции обеспечивается туннельными переходами электронов на расстоянии, сравнимые с толщиной двойного электрического слоя. Мы одно время считали это предположение обоснованным [26] и не исключено, что доля



Фиг. 2. Зависимость тока от потенциала при электровосстановлении аниона $S_2O_8^{2-}$ на капельном ртутном электроде: 1— $10^{-3} N$ $K_2S_2O_8$; 2— $10^{-3} N$ $K_2S_2O_8 + 10^{-5} N$ $[N(C_4H_9)_4] SO_4$; 3—дифференциальная емкость ртути в $10^{-2} N$ $Na_2SO_4 + 10^{-5} N$ $[N(C_4H_9)_4] SO_4$

истины в нем имеется. Как будет видно, однако, из дальнейшего, несомненно, что большую роль при электровосстановлении анионов играет образование катионных мостиков. Выше уже было указано, что скорость восстановления аниона персульфата возрастает при увеличении концентрации фона, иначе говоря, при увеличении концентрации катионов в растворе. Этот эффект тем сильнее выражен, чем выше зарядность катиона, на чем я, однако, не буду здесь далее останавливаться, так как выводы, которые я хочу рассмотреть, были основаны на изучении влияния других факторов, а именно адсорбируемости и радиуса катионов.

Приводимые ниже данные заимствованы из работ, проводившихся Николаевой-Федорович и ее сотрудниками на кафедре электрохимии Московского университета. Восстановление персульфата резко ускоряется, если в раствор ввести поверхностно-активный катион, например ион тетрабутиламмония [27]. Как видно из фиг. 2, в концентрации, составляющей

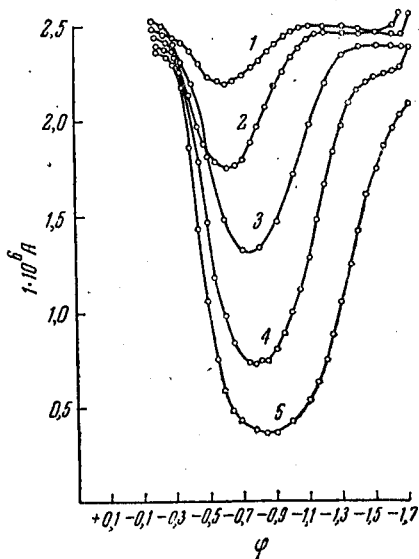
всего $10^{-5} N$, тетрабутиламмоний уже полностью снимает аномалию поляризационной кривой. Аналогично ведут себя другие адсорбирующиеся катионы. Однако при достаточно отрицательных потенциалах действие тетрабутиламмония исчезает и эффект отталкивания аниона поверхностью проявляется так же, как в его отсутствие. Ключ к пониманию этого эффекта дают измерения емкости электрода переменным током (нижняя кривая на фиг. 2). При том же потенциале, при котором прекращается действие органического катиона, на кривой емкости наблюдается острый максимум — пик десорбции, указывающий, что этот потенциал является границей области, в пределах которой происходит адсорбция иона тетрабутиламмония. Таким образом, ион тетрабутиламмония действует только, если он адсорбирован на поверхности электрода. Представление о том, что влияние какого-либо компонента системы на гетерогенный процесс, например на процесс гетерогенного катализа, может проявиться лишь в том случае, если он адсорбируется на соответствующей поверхности раздела, лежит в основе всех теорий этих явлений, однако вряд ли какими-либо другими методами удалось дать столь однозначное доказательство его правильности. Аналогичные данные были получены для случая восстановления иона феррицианида [28] и $HgCu_4^{2+}$ -иона [29].

Для решения вопроса, поставленного в настоящем докладе — о роли образования катионных мостиков — наибольшее значение имеют данные, относящиеся к зависимости эффективности действия катионов от их радиуса. На фиг. 3 представлены поляризационные кривые электровосста-

новления $10^{-3}N$ $K_2S_2O_8$ в присутствии $10^{-2}N$ хлоридов Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ и Cs^+ (снизу вверх) по Николаевой и Дамаскину [26, 30]. Кривые эти получены при помощи капельного электрода; на фиг. 2 дана только часть кривой, соответствующая отрицательным зарядам поверхности, так как при положительных зарядах наблюдается резкое искажение кривой полярографическим максимумом первого рода. Как видно, имеются очень большие различия в скорости реакции в зависимости от радиуса катиона. Если внести поправку в наблюдаемые значения силы тока, учитывающую вызванные прохождением тока изменения концентрации, то оказывается, что скорость реакции в присутствии $10^{-2}N$ Cs^+ примерно в 40 раз больше, чем в присутствии Li^+ в той же концентрации. Аналогичная зависимость скорости процесса от радиуса катиона была обнаружена Жежуля в случае восстановления аниона $S_4O_6^{2-}$ [31]. Как показала Николаева-Федорович, аналогичная зависимость скорости наблюдается и при восстановлении аниона $PtCl_4^{2-}$, протекающего, по-видимому, по несколько иному механизму.

Различие в скорости электродных процессов в присутствии катионов щелочных металлов в зависимости от их радиуса наблюдались и раньше (Герасименко и Шлендиком [32] при электровосстановлении иона водорода, Изгарышевым и Равикович [33], Васениным и Горбачевым [34]—при электровосстановлении катионов некоторых металлов). Эти эффекты имеют знак, обратный знаку эффекта в случае разряда анионов. А именно, скорость разряда иона H^+ уменьшается по мере увеличения радиуса катиона. По абсолютной величине они относительно невелики и значительно отстают от эффектов, наблюдаемых в случае электровосстановления анионов. Измерения электрокапиллярных кривых [35] и особенно выполненные Грэмом [36] прецизионные измерения емкости обнаруживают некоторые различия величины заряда отрицательно заряженной поверхности ртути в зависимости от радиуса катиона, которые должны привести к различиям в величине в ψ_1 -потенциала, а следовательно, и в кинетике протекающих на поверхности процессов. Упомянутые различия в скоростях реакций с участием катионов можно свести к таким изменениям средних значений ψ_1 -потенциала. Однако различия в скоростях в случае электровосстановления анионов слишком велики, чтобы их можно было полностью объяснить, не прибегая к предположению о более тесном взаимодействии между реагирующим анионом и катионом фона, т. е. к идее о катионных мостиках. Легче адсорбирующиеся и слабее гидратированные ионы Cs^+ оказываются при этом более эффективными, чем ионы Li^+ .

Этот вывод подтверждается измерениями температурного коэффициента реакции электровосстановления персульфата [30, 37]. Оказывается, что температурный коэффициент скорости этой реакции, отнесенный к постоянной концентрации реагирующего вещества, убывает при замене катиона фона Na^+ на K^+ и особенно на Cs^+ , что указывает на увеличение прочности связи с анионом в той же последовательности. В случае фона



Фиг. 3. Зависимость силы тока на капельном электроде от потенциала в $10^{-3}N$ растворе $K_2S_2O_8$ в присутствии $10^{-2}N$ хлоридов щелочных металлов: 1 — $CsCl$; 2 — $RbCl$; 3 — KCl ; 4 — $NaCl$; 5 — $LiCl$

Cs^+ температурный коэффициент реакции делается отрицательным. К аналогичным выводам приводит и сопоставление скоростей электровосстановления аниона BrO_3^- на фоне различных катионов [38]. В последнее время вывод об образовании катионных мостиков удалось также подтвердить сопоставлением дифференциальных емкостей электрода в присутствии хлоридов и иодидов натрия и цезия [39].

В докладе 1955 г. на конференции по вопросам химической кинетики мною было высказано сожаление по поводу отсутствия данных по солевым эффектам при объемных реакциях между анионами, которые могли бы пролить свет на вопрос о том, почему электростатическое отталкивание не препятствует быстрому протеканию этих реакций [40]. В 1957 г. появилась работа американских авторов Шеппарда и Валия [41], исследовавших кинетику обмена между MnO_4^{2-} и MnO_4^- и обнаруживших значительную зависимость скорости этого процесса от природы катиона, что заставило их высказывать предположение о роли катионного мостика типа $[\text{MnO}_4 - \text{K} - \text{MnO}_4]^{2-}$ при его протекании, аналогичное развитому нами на основе электрохимических данных*.

Эффективность катионов при образовании катионных мостиков не определяется целиком их адсорбируемостью и энергией гидратации, а зависит, по-видимому, также от соотношений между размерами катиона и расстоянием, на котором должен находиться центр активированного комплекса при переходе электрона с поверхности электрода на восстанавливаемый анион. Большие органические катионы, как $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4^+$, которые чрезвычайно сильно ускоряют реакции восстановления анионов $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ и FeCu_3^{3-} , а также HgCu_4^{2-} , при потенциалах, соответствующих минимуму поляризационной кривой, не ускоряют, а даже замедляют восстановление PtCl_4^{2-} [28]. Возможно, что благодаря плоской конфигурации и, вероятно, высокой адсорбируемости этого аниона переход электрона при его восстановлении происходит на гораздо более близком расстоянии от поверхности электрода, чем при восстановлении ранее перечисленных анионов. и находящийся на относительно большом расстоянии от поверхности электрода положительный заряд катиона оказывается неэффективным. Лишь при более отрицательных потенциалах, при которых, судя по результатам измерений дифференциальной емкости, по-видимому, происходит, некоторое сплющивание катиона тетрабутиламмония у поверхности электрода, наблюдается ускорение процесса, полностью исчезающее при еще более отрицательных потенциалах вследствие десорбции катиона с поверхности.

Я пытался проиллюстрировать взаимоотношения между электрохимической кинетикой и кинетикой ионных реакций в объеме раствора на примере процессов, протекающих с участием анионов. Не меньший интерес представило бы сопоставление явлений кислотноосновного катализа с рядом ионов гидроксония и других доноров протонов на поверхности электродов, что, однако, не может войти в рамки настоящего сообщения.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
1.X.1957

* Авторы упоминают также возможность того, что действие катионов определяется изменениями активности участников реакции и переходного комплекса (аналогично допущению о зависимости наблюдаемых Николаевой-Федорович и Дамаскиным эффектов от изменения среднего значения ψ_1 -потенциала). Во всяком случае роль катиона должна сводиться в основном к облегчению сближения между анионами, так как передача электрона от иона MnO_4^{2-} к иону, например K^+ , представляется мало вероятной. Это относится и к влиянию катионов на реакции электровосстановления, по крайней мере в тех случаях, когда они, как электровосстановление PtCl_4^{2-} , протекают при не очень отрицательных потенциалах, при которых переход адсорбированного катиона в атом энергетически невыгоден. Заметим, что значительно ранее было установлено ускорение реакции между анионами $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и $\text{C}_2\text{H}_2\text{BrO}_2^-$ под влиянием катионов La^{3+} [42].

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Шлыгин и А. Н. Фрумкин, *Acta Phys. Chim. URSS* 3, 791 (1935); А. И. Шлыгин, А. Н. Фрумкин и В. И. Медведовский, *Acta Phys. Chim. URSS* 4, 911 (1936); А. Н. Фрумкин, и А. И. Шлыгин, *Изв. АН СССР, серия хим.* 773 (1936).
2. Б. В. Эршлер, *Acta Phys. Chim. URSS* 7, 327 (1937); Б. В. Эршлер, Г. А. Деборин и А. Н. Фрумкин, *Изв. АН СССР, серия хим.* 1065 (1937); Б. Эршлер, и А. Фрумкин, *Trans. Faraday, Soc.* 35, 1 (1939).
3. А. Н. Фрумкин, *ЖФХ* 14, 1200 (1940); Проблемы кинетик и катализа 6, 85 (1949).
4. M. Breiter, C. A. Knorr, W. Völkl, *Z. Elektrochem.* 59, 681 (1955).
5. М. И. Темкин, *ЖФХ* 15, 296 (1941); М. И. Темкин и В. Г. Левич, *ЖФХ* 20, 1441 (1946).
6. М. И. Темкин, *Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности*, Изд. АН СССР, М., 1955, стр. 484.
7. П. И. Долин и Б. В. Эршлер, *ЖФХ*, 14, 886 (1940); П. И. Долин, Б. В. Эршлер и А. Н. Фрумкин, *ЖФХ* 14, 907 (1940).
8. М. И. Темкин и В. М. Пыжев, *ЖФХ* 13, 851 (1939); М. И. Темкин и С. Л. Киперман, *ЖФХ* 21, 927 (1947); М. И. Темкин, *ЖФХ* 24, 1312 (1950); В. Д. Лившиц и И. П. Сидоров, *ЖФХ* 26, 538 (1952).
9. Н. В. Кулькова и М. И. Темкин, *ЖФХ* 23, 695 (1949); М. И. Темкин, *ЖФХ* 31, 3 (1957).
10. А. Е. Романушкина, С. Л. Киперман и М. И. Темкин, *ЖФХ* 27, 1181 (1953); Н. В. Кулькова и М. И. Темкин, *ЖФХ* (в печати).
11. А. Н. Фрумкин, А. В. Городецкая, Б. Н. Кабанов и Н. И. Некрасов, *ЖФХ* 3, 351 (1932); А. Н. Фрумкин, *ЖФХ* 12, 337 (1938); А. Н. Фрумкин и А. В. Городецкая, *ЖФХ* 12, 511 (1938); Б. Н. Кабанов и Н. Иванищенко, *Изв. АН СССР, Отд. мат. ест. наук*, 756 (1936).
12. И. П. Твердовский и А. Н. Фрумкин, *ЖФХ* 21, 819 (1947).
13. Б. В. Дерягин и З. М. Зорин, *ЖФХ* 29, 1010, 1755 (1955).
14. Т. А. Крюкова, *ДАН* 65, 517 (1949); А. Н. Фрумкин, Г. М. Флорианович, *ДАН* 80, 907 (1951); Т. В. Калиш и А. Н. Фрумкин, *ЖФХ* 28, 473 (1954); Н. В. Николаева, Н. С. Шапиро и А. Н. Фрумкин, *ДАН* 86, 581 (1952); Н. В. Николаева и А. А. Гроссман, *ДАН* 95, 1013 (1954); Г. М. Флорианович и А. Н. Фрумкин, *ЖФХ* 29, 1827 (1955); А. Н. Фрумкин и Н. В. Николаева, *J. Chem. Phys.* 26, 1552 (1957).
15. А. Фрумкин, *Z. Phys. Chem. (A)* 164, 121 (1933).
16. А. Фрумкин, *Z. Phys.* 35, 792 (1926); Е. П. Андреева, *ЖФХ* 29, 699 (1955).
17. З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Е. М. Кучинский и Ф. Чистяков, *ЖФХ* 13, 1105 (1939).
18. J. Heyrovsky, *Disc. Faraday Soc.* 1, 212 (1947).
19. J. Randles K. Somerton, *Trans. Faraday Soc.* 48, 937, 951 (1952).
20. R. Pontelli, *C. r. 2-me Réunion CITCE*, 1951.
21. А. П. Мартиросян и Т. А. Крюкова, *ЖФХ* 27, 851 (1953).
22. Л. И. Антропов, *Усп. хим.* 25, 1043 (1956).
23. W. Libby, *J. Phys. Chem.*, 56, 863 (1952); Н. Таубе, Н. Meyers, R. Rich, *J. Am. Chem. Soc.* 75, 4118 (1953); Н. Таубе, Н. Meyers, *J. Am. Chem. Soc.* 76, 2103 (1954); Н. Таубе, E. L. King, *J. Am. Chem. Soc.* 76, 4053 (1954); R. Murman, Н. Таубе, F. Posey, *J. Am. Chem. Soc.* 79, 262 (1957); B. Zwolinski, R. Marcus, H. Eyring, *Chem. Rev.* 55, 157 (1955); M. Haissinsky, *J. Chim. Phys.* 48, 1 (1951).
24. J. Cobble, A. Adamson, *J. Am. Chem. Soc.* 72, 2276 (1950); R. Wolfgang, *J. Am. Chem. Soc.* 74, 6144 (1952).
25. Н. Таубе, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 4, 290 (1953); R. Marcus, B. Zwolinski, H. Eyring, *J. Phys. Chem.* 58, 432 (1954).
26. А. Н. Фрумкин, *Усп. хим.* 24, 933 (1955).
27. Н. В. Николаева-Федорович и Б. Б. Дамаскин, *Труды совещания по вопросам влияния поверхностно-активных веществ на электроосаждение металлов, Вильнюс, 1957; стр. 33; А. Н. Фрумкин, Труды 4-го совещания по электрохимии (в печати).*
28. Л. А. Фокина, *Дипломная работа, Хим. фак. МГУ, 1957.*
29. J. Siekierski, *Roczniki Chemii* 30, 1083 (1956).
30. Н. В. Николаева-Федорович и Б. Б. Дамаскин, *Труды 4-го совещания по электрохимии (в печати).*
31. J. Zežula, *Chem. Listy* 47, 492, 1303 (1953).
32. P. Nerasymenko, I. Slendyk, *Z. Phys. Chem. (A)* 149, 123 (1930)

33. Н. А. Изгарышев и Х. Н. Равикович, ЖРФХО, часть хим. 62, 255 (1930).
 34. Р. М. Васенин и С. В. Горбачев, ЖФХ 28, 2156 (1954).
 35. M. Gouy, Ann. Chim. et Phys. 29, 145 (1903).
 36. D. C. Grahame, J. Electrochem. Soc. 98, 343 (1951); D. C. Grahame, E. M. Coffin, J. L. Gummings, M. A. Poth, J. Am. Chem. Soc. 74, 1207 (1951); D. C. Grahame, C. r. 3-me Réunion CITCE, Milano, стр. 336.
 37. А. Н. Фрумкин и Н. В. Николаева-Федорович. Вестник МГУ, серия физ.-мат. и хим. наук (в печати).
 38. В. И. Зыков и С. И. Жданов, ЖФХ (в печати).
 39. А. Н. Фрумкин, Б. Б. Дамаскин и Н. В. Николаева-Федорович, ДАН 115, 751 (1957).
 40. А. Н. Фрумкин, Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1955, стр. 402.
 41. J. Sheppard, A. Wahl, J. Am. Chem. Soc. 79, 1020 (1957).
 42. V. La Mer, M. Kamner, J. Am. Chem. Soc. 57, 2662 (1935).
-