

ПРЕДИСЛОВИЕ

В августе 1963 г. в Москве проходило 14-е совещание Международного комитета по электрохимической термодинамике и кинетике (ЦИТЦЕ), в котором принимали участие ученые 22 стран. На совещании было заслушано 140 докладов. Основные проблемы теоретической электрохимии обсуждались на пленарных заседаниях, посвященных элементарному акту электрохимических процессов, строению двойного слоя, явлениям адсорбции на границе металл — электролит и влиянию их на скорость реакций.

Настоящий сборник составлен в основном из докладов, прочитанных на пленарных заседаниях. В него включены также некоторые работы, доложенные на секциях, которые существенно дополняют вопросы, обсуждавшиеся на пленарных заседаниях.

Работы в области элементарного акта электрохимических реакций развиваются уже в течение ряда лет как в нашей стране, так и за рубежом. В сборнике представлены основные направления теоретических исследований в этой области (раздел I). В основе докладов Р. Маркуса (США); В. Г. Левича и Р. Р. Догонадзе (СССР) лежит единое представление о решающей роли сильного взаимодействия между электроном и средой. Р. Маркус, В. Г. Левич и Р. Р. Догонадзе отводят основную роль взаимодействию с растворителем в целом, но пользуются различными методами расчета. В упомянутых выше докладах рассматриваются реакции перехода электрона. Оживленную дискуссию вызвал предложенный С. Христовым (Болгария) способ вычисления вероятности перехода протона.

В раздел I включены также доклады Дж. Баркера (Англия), в первом из которых предлагается новый метод исследования кинетики гомогенных и гетерогенных реакций, осложненных диффузией или миграцией. Наличие подобных стадий или сопутствующ-

щих объемных реакций, как известно, существенно осложняет вычисление фарадеевского импеданса. Предложенный Дж. Баркером метод эквивалентных электрических цепей (метод моделирования), пока не полностью обоснованный, представляется тем не менее весьма перспективным. Работы близкого направления ведутся в Советском Союзе Р. Нигматуллиним, выступление которого, помещенное в сборнике, служит ценным дополнением. В докладе Г. Берга и Г. Швайса изложены данные, касающиеся влияния света на протекание некоторых электродных процессов. Эта работа кладет начало новому направлению в электрохимии — фотополярграфии. Близким вопросам посвящен интересный доклад Дж. Баркера и А. Гарднера «Фототоки, возникающие при облучении ртутных электродов ультрафиолетовым светом».

В разделе II приведены доклады, посвященные строению двойного электрического слоя. В докладе Ф. Баффа и Ф. Стиллинджера (США) изложен метод групповых интегралов, применимый к случаю неоднородных систем, который позволяет получить микропотенциал в двойном слое. В области малых концентраций результаты Ф. Баффа и Ф. Стиллинджера являются обобщением известной формулы Онзагера, описывающей изменение концентрации у поверхности раздела фаз в нулевой точке за счет сил изображений. Тот раздел доклада, который посвящен концентрированным растворам, как отмечают и сами авторы, не свободен от возражений. Поэтому особое значение приобретают поиски новых методов расчета, применимых в области значительных концентраций, а также рассмотрение упрощенных моделей, передающих определенные свойства изучаемой системы. С этой точки зрения представляет интерес доклад В. С. Крылова (СССР), поскольку автору удалось вычислить микропотенциал в плотном слое. В докладе Г. Гурвица (Бельгия) изложен метод расчета свойств двойного слоя, в основе которого лежит термодинамика необратимых процессов.

Особый интерес с точки зрения теории двойного слоя в концентрированных растворах электролитов представляет исследование границы раздела металл — расплавленная соль. В докладе Е. А. Укше (СССР) показано, что между некоторыми явлениями в разбавленных растворах и расплавах имеется удивительный параллелизм. В то же время температурная зависимость емкости

в расплаве является совершенно специфической, что вызывает необходимость пересмотреть представления о структуре двойного слоя в расплавах. Характерны ли эти явления только для расплавов или они распространяются и на случай достаточно концентрированных растворов, пока не ясно. Несколько особняком стоит в этом разделе интересный доклад К. Феттера и Н. Егера, посвященный механизму возникновения разности потенциалов на окисном электроде переменного состава.

В раздел III включены доклады, в которых рассматриваются вопросы адсорбции на границе металл — электролит и ее влияние на кинетику электрохимических реакций. Доклад Р. Парсонса (Англия) представляет собой обзор современного состояния вопроса о влиянии электрического поля на адсорбцию органических соединений. Р. Парсонс высказывает предположение о желательности замены адсорбционной изотермы Лэнгмюра на изотерму нелокализованной адсорбции на поверхности твердого тела, выведенную надавно Гельфандом, Фришем и Лебовицем. В сборник включены выступления А. Н. Фрумкина и Б. Б. Дамаскина, в которых содержатся возражения Р. Парсонсу.

В докладе Б. Б. Дамаскина (СССР) продемонстрировано полное соответствие развитой ранее теории адсорбции органических веществ с опытными данными, полученными методом измерения дифференциальной емкости.

В обзорном докладе А. Н. Фрумкина (СССР) рассмотрено влияние адсорбции как реагирующих частиц, так и молекул, непосредственно не участвующих в реакции, на течение электрохимических реакций при различных заполнениях. Обширный материал по влиянию адсорбции катионов, строения двойного слоя и образования ионных пар на процессы электровосстановления приведен в докладах Л. Гирста (Бельгия) и Я. Кута и Я. Вебера (Чехословакия). Ближе к этому направлению примыкают исследования влияния поля электрода на поляризацию адсорбированных на нем органических молекул, а следовательно, на изменение их реакционной способности (А. Винценц-Ходковска, З. Грабовски, Польша). Вопрос о влиянии ионов хлора на скорость электродных процессов в условиях адсорбции добавок освещен в докладе М. А. Лошкарева, А. А. Крюковой, Ю. М. Лошкарева и Т. Ф. Дьяченко. К этой теме относится и доклад Цу Юн-цао (КНР).

На московском совещании ЦИТЦЕ впервые широко обсуждалась кинетика электродных процессов с участием органических веществ. В этой важной области широко используются представления, развивавшиеся в течение ряда лет советскими электрохимиками, о влиянии строения двойного слоя на кинетику электродных процессов. В докладе С. Г. Майрановского (СССР), основанном на этих представлениях, изложена количественная теория полярографических волн с предшествующей химической реакцией, в которой участвуют адсорбированные на электроде частицы.

В докладе Л. Холлека (ФРГ) указано на роль процессов дегидратации, протекающих на поверхности электрода.

В разделе IV собраны работы по коррозии и пассивности, имеющие большое теоретическое и прикладное значение. В докладах К. Хойслера (ФРГ), [Л. Кавалларо] (Италия) и др. содержатся экспериментальные и теоретические данные, представляющие интерес для специалистов в области коррозии. На совещании этим вопросам было посвящено тридцать пять докладов. Поэтому раздел IV, включающий лишь 4 доклада, не может претендовать на сколько-нибудь полное освещение этой области. Можно, однако, надеяться, что этот раздел послужит ценным дополнением к обширной литературе по коррозии и пассивности, имеющейся на русском языке.

К сожалению, недостаток места не позволил включить в сборник ряд докладов, представляющих несомненный интерес. Однако наиболее важные исследования нашли здесь свое отражение.

В сборник включены работы, представляющие существенный вклад в развитие электрохимической науки. Это позволяет надеяться, что сборник будет полезен широким кругам электрохимиков, физико-химиков, специалистов в области коррозии, аспирантам и студентам соответствующих специальностей.

А. Н. Фрумкин