

ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ ВОДОРОДА НА РТУТНОМ ЭЛЕКТРОДЕ В КИСЛЫХ РАСТВОРАХ, СОДЕРЖАЩИХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА

Е. П. Андреева

Изучение влияния поверхностно-активных органических веществ на перенапряжение водорода представляет большой интерес, так как исследования в этой области могут осветить не только природу перенапряжения, но и механизм действия адсорбирующихся веществ на кинетику электродных процессов вообще.

Впервые изменение (повышение) величины перенапряжения водорода на медном и серебряном электродах при добавлении к электролиту органических веществ (коллоидов) наблюдал Н. А. Изгарышев [1]. Дальнейшие работы русских и иностранных авторов показали, что в присутствии органических веществ имеют место как эффект повышения [2,3], так и эффект понижения перенапряжения водорода [4].

В работах школы А. Н. Фрумкина [3] на основании обширного экспериментального материала была доказана адсорбционная природа действия поверхностно-активных веществ на кинетику электрохимических реакций, и показано, что эффект повышения перенапряжения водорода на ртутном и свинцовом электродах в присутствии ряда органических веществ может быть истолкован на основе теории замедленного разряда.

Теория каталитического выделения водорода из растворов, содержащих добавки органических веществ, была развита в последнее время А. Н. Фрумкиным и Е. П. Андреевой [5].

В настоящей работе изучено влияние азотсодержащих органических веществ на перенапряжение водорода на ртутном электроде в растворах соляной кислоты, и на основании систематического исследования влияния алифатических аминов, выбранных из числа наиболее простых по своему строению и невосстанавливающихся на ртутном электроде, сделана попытка установить связь между химическим строением адсорбирующихся веществ и величиной обусловленного ими эффекта изменения перенапряжения.

Из практики известно, что наиболее сильное изменение кинетики электрохимических реакций наблюдается при добавлении к раствору незначительных количеств поверхностно-активных веществ. В связи с этим в нашей работе исследовалось также и одновременное действие на кинетику разряда иона водорода двух веществ, принадлежащих к различным классам органических соединений.

Измерения перенапряжения водорода выполнялись на стационарном ртутном электроде. Поляризационные кривые снимались в достаточно широком интервале плотностей тока ($1 \cdot 10^{-6}$ — $1 \cdot 10^{-2}$ А/см²) в стеклянном приборе, изображенном на рис. 1. Исследуемый раствор помещался в ячейку *a*, после чего через прибор и находящийся в ячейке *a* раствор в течение 6—8 час. пропускался водород. По истечении этого времени раствор под давлением водорода переводился в центральную ячейку *b*, а из нее в сифоны *d* и *e* до соединительных кранов. Предварительно в ячейку *b* наливалась из сосуда *c* ртуть, служившая катодом. Площадь ртутного катода в опытах равнялась $9,07$ см². Ток к катоду подводился при помощи платиновой проволоочки *f*, вставленной в щели минимального загрязнения ртути, в нижнюю часть ячейки.

Поверхность ртути в ячейке *b*, с целью окончательной очистки раствора от кислорода и других деполяризаторов, подвергалась поляризации током силой $4 \cdot 10^{-4}$ А в течение 14—16 час. За час перед началом опыта ртуть, служащая катодом, сливалась и заменялась свежей.

В случае необходимости концентрированный раствор исследуемого органического вещества мог приливаться непосредственно в ячейку *b* из бюретки *i*.

При изучении влияния на перенапряжение водорода пленок нерастворимых органических веществ нанесение пленки на электрод производилось путем натирания поверхности последнего кристалликом исследуемого вещества, припаянного к концу палочки *h*. Натирание производилось до установления неизменяющейся при данной плотности тока величины перенапряжения.

Каждой серии опытов в растворах с добавками органических веществ предшествовало измерение поляризационной кривой в чистом растворе HCl . Потенциал ртутного электрода измерялся по отношению к равновесному водородному электроду *g* в растворе кислоты той же концентрации, что и в исследуемом растворе, но без добавок органических веществ (во избежание отравления водородного электрода). Воспроизводимость измерений потенциала электрода составляла 2–3 мВ в чистых растворах HCl и 5–6 мВ в растворах с добавками органических соединений. Все опыты проводились при $t = 22 \pm 1^\circ$.

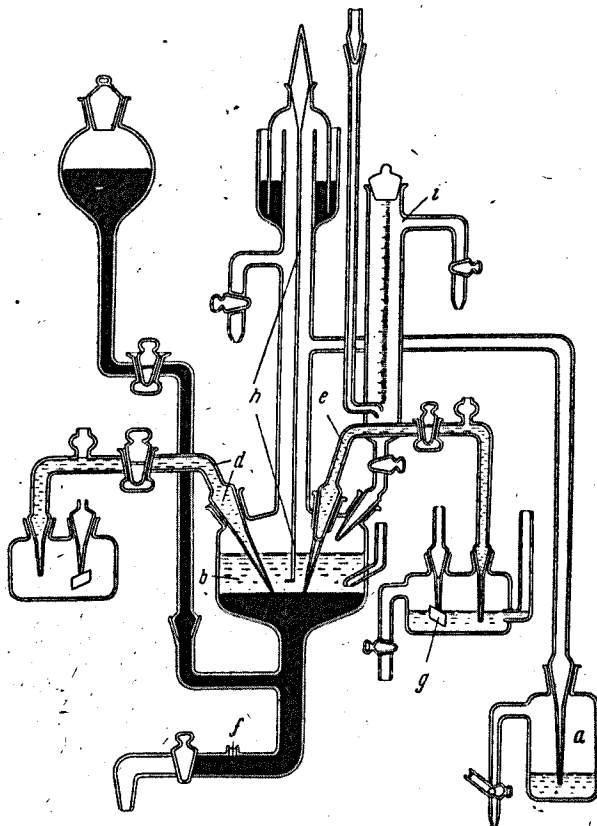


Рис. 1. Прибор для измерений перенапряжения водорода на ртутном электроде

Реактивы, применявшиеся в работе, подвергались тщательной очистке: жидкие органические вещества — путем перегонки в колонке со стеклянной насадкой эффективностью 20 теоретических тарелок, твердые — путем многократной перекристаллизации из дважды перегнанного в стеклянном приборе этилового спирта.

HCl — химически чистая — была дважды перегнана. Все растворы готовились на дважды перегнанной воде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Опыты показали, что моноалкиламины с числом углеродных атомов в алкильном остатке от 1 до 5 (метиламин, этиламин, бутиламин, амилламин), а также ди- и триалкиламины и тетраалкиламмониевые основания с числом углеродных атомов в каждом алкильном остатке, равном единице и двум (диметиламин, диэтиламин, триметиламин, триэтиламин, тетраметиламмонийхлорид и тетраэтиламмонийхлорид), не влияют заметно на перенапряжение водорода в растворах соляной кислоты, взятой в 1 и 6,8 *N* концентрациях. Ди- и триалкиламины и тетраалкиламмониевые

основания с числом углеродных атомов в каждом алкильном остатке, равном трем, четырем и пяти (дипропиламин, дибутиламин, диамиламин, трипропиламин, трибутиламин, триамиламин, тетрапропиламмонийхлорид, тетрабутиламмонийсульфат и тетраизоамиламмонийхлорид), повышают перенапряжение водорода (рис. 2—7).

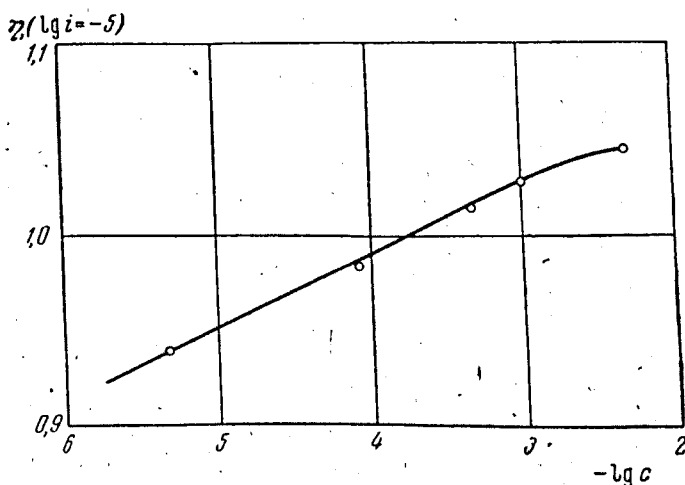


Рис. 2. Зависимость перенапряжения водорода в 1N HCl (при $\lg i = -5$) от концентрации сернокислого тетрабутил-аммония

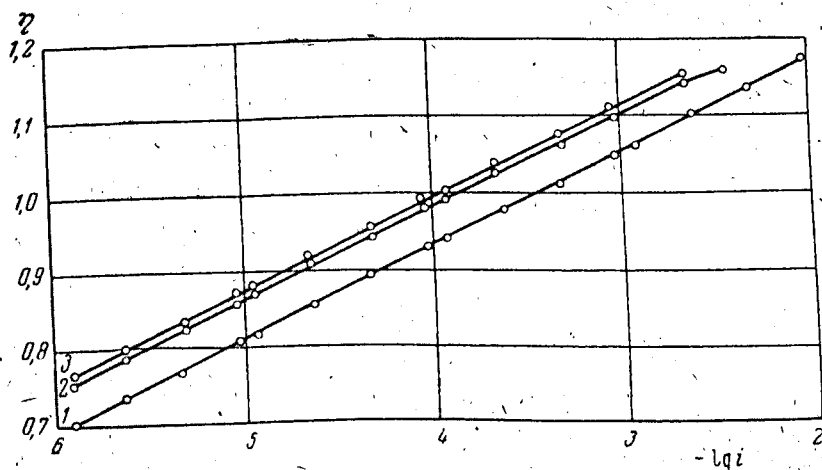


Рис. 3. Перенапряжение водорода в 1N HCl + $x(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$; 1 — $x=0$; 2 — $x=1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; 3 — $x=5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

Перенапряжение водорода при постоянной плотности тока в растворах HCl, содержащих перечисленные вещества, растет линейно с логарифмом концентрации амина (рис. 3) до максимального значения, определяемого природой амина (табл. 1). Увеличение концентрации амина выше той, при которой достигается максимальный эффект, как правило, не ведет к изменению величины последнего. Исключение представляют трибутиламин (рис. 5) и триамиламин. В 1N HCl при увеличении их концентраций соответственно выше $5 \cdot 10^{-3}$ и $6,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ наблюдается уменьшение повышения перенапряжения. В растворе же 6,8 N HCl зависимость величины вызываемого ими эффекта от концентрации носит тот же характер, что

и у других алифатических аминов, а величины максимальных повышений перенапряжения (0,16V для трибутиламина и 0,195 V для триамиламина) больше таковых в 1 N HCl.

Таблица 1

Величины повышений перенапряжения в 1N HCl в присутствии алифатических аминов

Амин	Концентрация амина	$\Delta\eta$ V	Амин	Концентрация амина	$\Delta\eta$ V
$(C_3H_7)_2NH$	$1 \cdot 10^{-1}M$	0,017	$(C_5H_{11})_2NH$	$4 \cdot 10^{-4}M$	0,020
$(C_3H_7)_3N$	$1 \cdot 10^{-2}M$	0,050	$(C_5H_{11})_2NH$	$2 \cdot 10^{-3}M$	0,085
$(C_3H_7)_4NCl$	$5 \cdot 10^{-3}M$	0,030	$(C_5H_{11})_3N$	$1 \cdot 10^{-5}M$	0,050
$(C_3H_7)_4NCl$	$1 \cdot 10^{-3}M$	0,050	$(C_5H_{11})_3N$	$3 \cdot 10^{-5}M$	0,080
$(C_3H_7)_2NH$	$5 \cdot 10^{-3}M$	0,035	$(C_5H_{11})_3N$	$1 \cdot 10^{-4}M$	0,107
$(C_3H_7)_2NH$	$5 \cdot 10^{-2}M$	0,035	$(C_5H_{11})_3N$	$6,5 \cdot 10^{-4}M$	0,150
$(C_3H_7)_3N$	$5 \cdot 10^{-3}M$	0,032	$(C_5H_{11})_3N$	$1 \cdot 10^{-3}M$	0,135
$(C_3H_7)_3N$	$5 \cdot 10^{-4}M$	0,093	$(C_5H_{11})_3N$	$1 \cdot 10^{-2}M$	0,107
$(C_3H_7)_3N$	$5 \cdot 10^{-3}M$	0,135	изо- $(C_5H_{11})_4NCl$	$5 \cdot 10^{-6}M$	0,125
$(C_3H_7)_3N$	$5 \cdot 10^{-2}M$	0,093	изо- $(C_5H_{11})_4NCl$	$5 \cdot 10^{-5}M$	0,170
$\{(C_3H_7)_4N\}_2SO_4$	$1 \cdot 10^{-5}N$	0,030	изо- $(C_5H_{11})_4NCl$	$5 \cdot 10^{-4}M$	0,200
$\{(C_3H_7)_4N\}_2SO_4$	$1 \cdot 10^{-4}N$	0,117	изо- $(C_5H_{11})_4NCl$	$1 \cdot 10^{-3}M$	0,215
$\{(C_3H_7)_4N\}_2SO_4$	$5 \cdot 10^{-4}N$	0,142	изо- $(C_5H_{11})_4NCl$	$5 \cdot 10^{-3}M$	0,230
$\{(C_3H_7)_4N\}_2SO_4$	$1 \cdot 10^{-3}N$	0,160			
$\{(C_3H_7)_4N\}_2SO_4$	$5 \cdot 10^{-3}N$	0,175			
$\{(C_3H_7)_4N\}_2SO_4$	$5 \cdot 10^{-2}N$	0,175			

Величина повышения перенапряжения и, в частности, максимального повышения перенапряжения, резко возрастает при переходе от диалкиламинов к триалкиламинам и незначительно при переходе от последних к тетраалкиламмониевым основаниям. Это можно объяснить тем, что тетраалкиламмониевые основания из-за симметричного строения, исключающего возможность одновременной ориентации всех входящих в состав данной частицы алкильных остатков, обладают меньшей адсорбируемостью, чем это следовало бы ожидать согласно правилу Дюкло — Траубе. По этой же причине повышение перенапряжения в присутствии хлористого тетрапропиламмония меньше, чем в присутствии трибутиламина с тем же числом углеродных атомов в алкильных остатках (табл. 1).

Небольшие изменения активности при переходе от триалкиламинов к тетраалкиламмониевым основаниям наблюдал Мани [6], изучавший влияние алифатических аминов на скорость растворения железа в кислотах, и А. Н. Фрумкин [7], исследовавший влияние веществ этого же класса на величину поверхностного потенциала на границе вода/воздух.

У ди- и триалкиламинов и тетраалкиламмониевых оснований величина эффекта повышения перенапряжения растет с увеличением числа $-CH_2$ групп, входящих в алкильный остаток, т. е. параллельно увеличению их адсорбируемости (табл. 1). Однако в случае тетраалкиламмониевых оснований было найдено, что добавление к раствору 1N HCl хлористого тетрапропиламмония, сернистого тетрабутиламмония и хлористого тетраизоамиламмония в концентрациях, относящихся, как 100 : 10 : 1, вызывает повышение перенапряжения водорода на одну и ту же величину $55 \pm 5mV$. Это говорит о том, что в случае тетраалкиламмониевых оснований адсорбируемость при переходе от одного гомолога к другому возрастает не в $\sim 3^4$ раза, как это следовало бы из правила Дюкло — Траубе, а значительно меньше.

Величина повышения перенапряжения, обусловленная добавлением к раствору алифатических аминов, не остается постоянной во всем исследо-

ванном интервале плотностей тока, как это особенно ясно видно в случае растворов аминов в 1N HCl (рис. 4, 5, 7). При некотором, зависящем от природы вещества и его концентрации значении потенциала $\Delta\eta$ начинает убывать. Для малых концентраций соли тетрабутиламмония и трибутил-

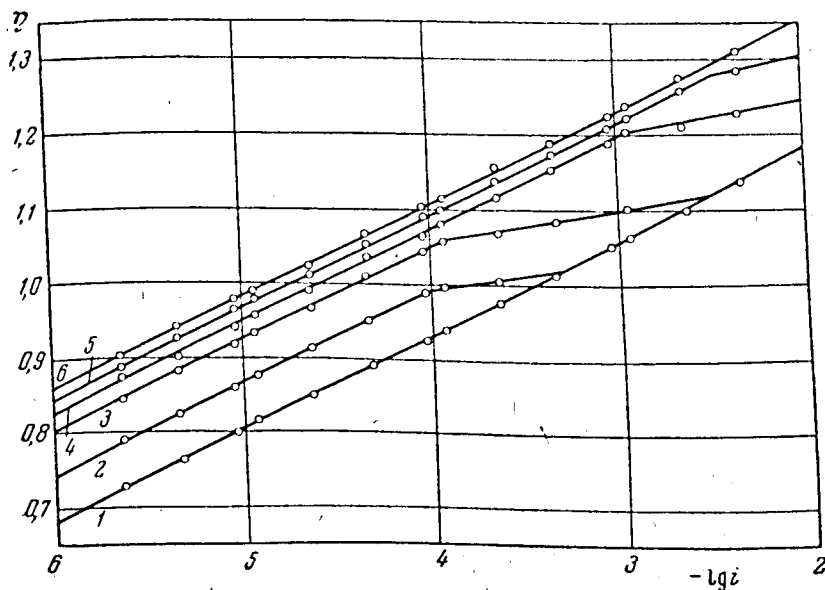


Рис. 4. Перенапряжение водорода в 1N HCl + $x\{(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}\}_2\text{SO}_4$; 1 — $x=0$; 2 — $x=1 \cdot 10^{-5}\text{N}$; 3 — $x=1 \cdot 10^{-4}\text{N}$; 4 — $x=5 \cdot 10^{-4}\text{N}$; 5 — $x=1 \cdot 10^{-3}\text{N}$; 6 — $x=5 \cdot 10^{-3}\text{N}$ или $5 \cdot 10^{-2}\text{N}$

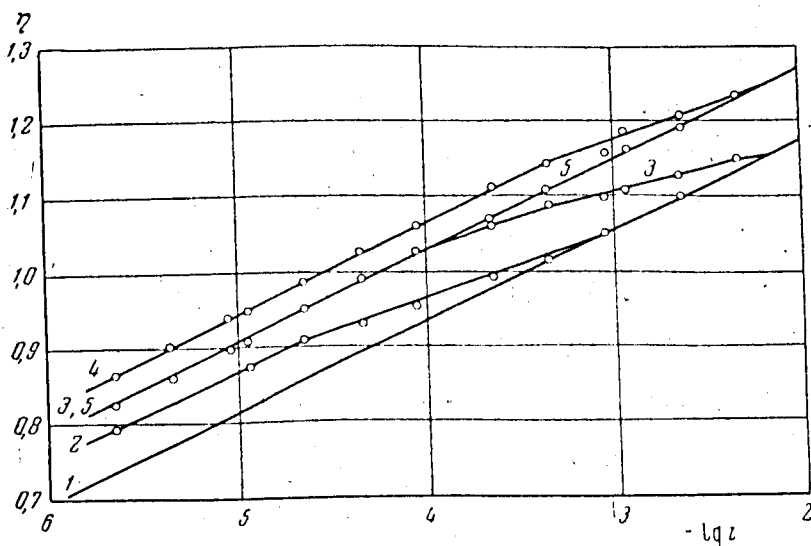


Рис. 5. Перенапряжение водорода в 1N HCl + $x(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{N}$; 1 — $x=0$; 2 — $x=5 \cdot 10^{-5}\text{M}$; 3 — $x=5 \cdot 10^{-4}\text{M}$; 4 — $x=5 \cdot 10^{-3}\text{M}$; 5 — $x=5 \cdot 10^{-2}\text{M}$

амина при достижении некоторого потенциала электрода, повышение перенапряжения совершенно исчезает, и скорость разряда иона водорода приобретает значение, равное скорости в растворе 1N HCl без добавок при том же потенциале. Явление это связано с процессом десорбции органических катионов с поверхности электрода.

Действительно, из сопоставления электрокапиллярных кривых ртути, измеренных в растворе $1N\ HCl$ и в растворе $1N\ HCl$ с добавкой соли тетрабутиламмония, с поляризационными кривыми, измеренными в растворах того же состава (рис. 8), видно, что изменение скорости электрохимической

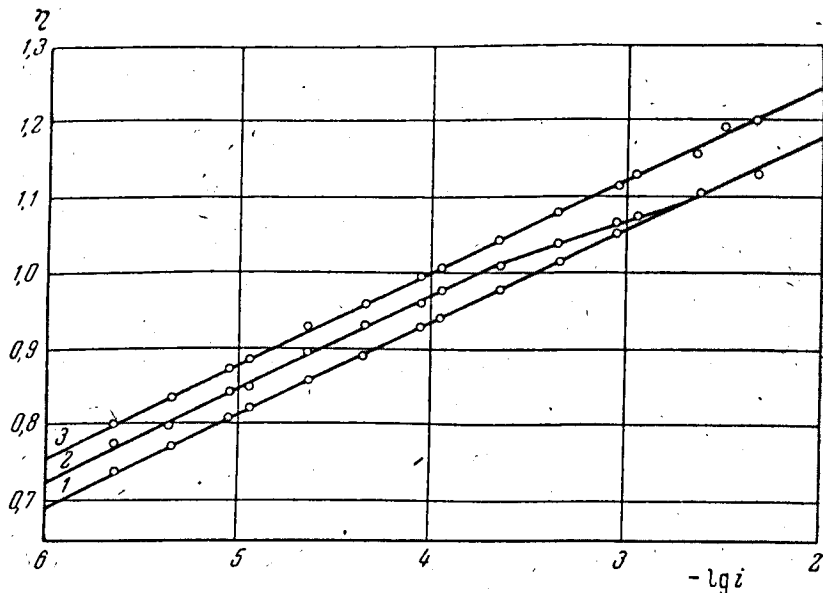


Рис. 6. Перенапряжение водорода в $1N\ HCl + x\ (C_4H_9)_2NH$; 1 — $x=0$; 2 — $x=5 \cdot 10^{-3}M$; 3 — $x=5 \cdot 10^{-2}M$

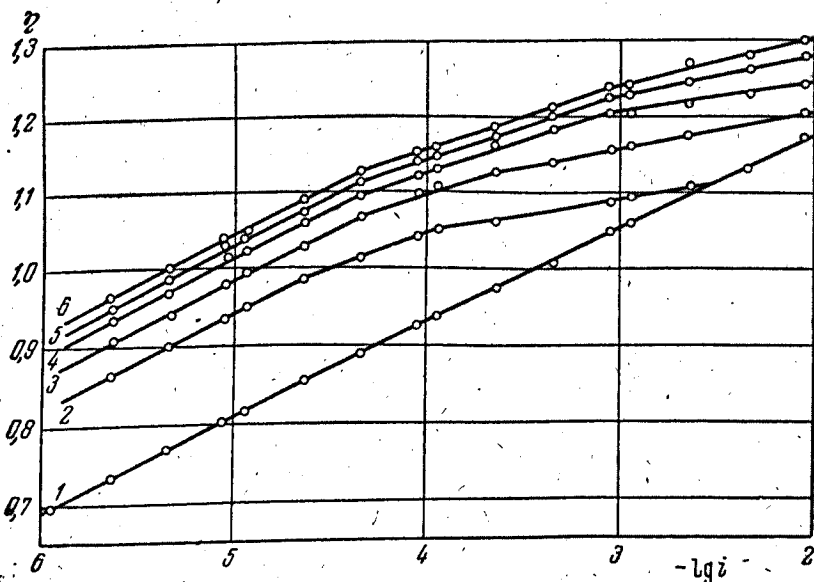


Рис. 7. Перенапряжение водорода в $1N\ HCl + x\ (C_4H_9)_4NCl$, 1 — $x=0$; 2 — $x=5 \cdot 10^{-6}M$; 3 — $x=5 \cdot 10^{-5}M$; 4 — $x=5 \cdot 10^{-4}M$; 5 — $x=1 \cdot 10^{-3}M$; 6 — $x=5 \cdot 10^{-3}M$

реакции происходит в той области потенциалов, в которой согласно электрокапиллярным кривым, имеет место снижение поверхностного натяжения ртути вследствие адсорбции катиона $(C_4H_9)_4N^+$ на ее поверхности. С десорбцией органического катиона с поверхности электрода его влияние

на электродный процесс прекращается. Аналогично, судя по поляризационным измерениям, ведут себя и другие исследованные органические катионы.

Таким образом органические катионы, в отличие от неорганических, в силу своего большого размера десорбируются при достаточно отрицательных потенциалах с отрицательно заряженной поверхности ртути, проявляя в этом сходство с нейтральными органическими молекулами.

По мере увеличения молекулярного веса органических катионов роль заряда иона при адсорбции уменьшается, катионы все более уподобляются нейтральным молекулам, и потенциал их десорбции сдвигается в сторону более положительных значений (табл. 2).

Процесс десорбции органических катионов с поверхности электрода можно объяснить на основании теории А. Н. Фрумкина [8], трактующей влияние электрического поля на адсорбцию нейтральных молекул. Согласно этой теории органические молекулы под действием поля вытесняются из двойного электрического слоя водой, обладающей большей диэлектрической постоянной. По этой теории потенциал десорбции органического вещества с поверхности электрода, определяемый как потенциал, при котором энергия адсорбции поверхностно-активных веществ на заряженной поверхности обращается в нуль, не должен зависеть от концентрации поверхностно-активных веществ.

В наших же опытах потенциал десорбции заметно зависел от концентрации (рис. 4, 5, 7), делаясь более отрицательным по мере ее увеличения. Такое смещение потенциала десорбции можно объяснить, если предположить наличие ван-дер-ваальсовских сил притяжения между адсорбированными органическими катионами.

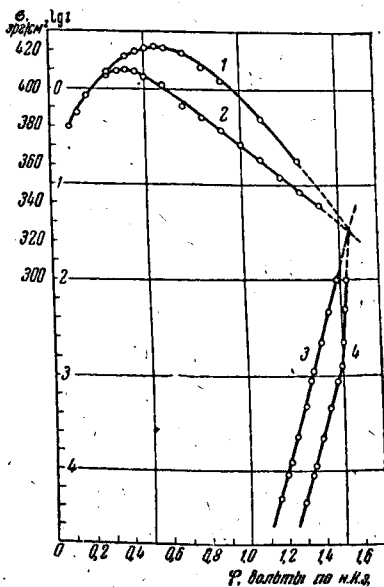


Рис. 8. 1 — электрокапиллярная кривая ртути в 1N HCl; 2 — электрокапиллярная кривая ртути в 1N HCl с добавкой $5 \cdot 10^{-4}$ N сернокислого тетрабутиламмония; 3 — поляризационная кривая в 1N HCl с добавкой $5 \cdot 10^{-4}$ N сернокислого тетрабутиламмония; 4 — поляризационная кривая в 1N HCl с добавкой $5 \cdot 10^{-4}$ N сернокислого тетрабутиламмония

Таблица 2

Зависимость потенциалов десорбции катионов триалкиламинов на отрицательно заряженной поверхности ртути в 1N HCl от их молекулярного веса при концентрациях, отвечающих эффекту повышения перенапряжения на 55 ± 5 mV

Формула катиона	Молен. вес.	Потенциал полной десорбции по н. в. э., V
$(C_3H_7)_3NH^+$	144	-1,215
$(C_4H_9)_3NH^+$	186	-1,035
$(C_6H_{11})_3NH^+$	207	-0,910

Характер зависимости скорости реакции разряда иона водорода от потенциала электрода в присутствии добавок алифатических аминов остается таким же, как в растворах чистой соляной кислоты. В этом легко убедиться при сопоставлении соответствующих поляризационных кривых.

Это указывает на то, что скорость электрохимического процесса при наличии на электроде адсорбционных слоев определяется той же стадией, что и в растворах чистых минеральных кислот, т. е. скоростью элементарного акта разряда ионов водорода. Следовательно, наблюдающееся увеличение перенапряжения водорода в присутствии алифатических аминов может быть объяснено, исходя из положений теории замедленного разряда [9].

Согласно теории замедленного разряда выражение для перенапряжения водорода имеет вид (при $\alpha = 0,5$):

$$\eta = a + \psi' + \frac{2RT}{F} \ln i - \frac{RT}{F} \ln [H^+], \quad (1)$$

где a — константа, ψ' — потенциал на расстоянии ионного радиуса от поверхности электрода.

Адсорбция на поверхности электрода положительно заряженных ионов влечет за собою изменение значения ψ' - потенциала в сторону более положительных значений, что, согласно уравнению (1), приводит к увеличению перенапряжения водорода при неизменных a , α и $[H^+]$.

Влияние на перенапряжение водорода органических катионов должно, очевидно, проявляться более сложным образом. Адсорбированные органические катионы могут влиять на кинетику разряда иона водорода одновременно как типичные катионы, изменяя значение ψ' -потенциала, и, в силу своего большого размера, как органические молекулы, уменьшая напряженность электрического поля вследствие происходящего при их адсорбции увеличения расстояния между обкладками двойного слоя, одновременно экранируя часть поверхности электрода.

В табл. 3 сопоставлены значения $\Delta\eta$, наблюдаемые в присутствии сернокислого тетрабутиламмония в 1 N HCl с соответствующими изменениями $\Delta\psi'$ -потенциала, найденными из смещения максимума электрокапиллярных кривых в этих же растворах.

Таблица 3

Амин	Концентрация амина N	$\Delta\eta$ В при $-\phi = 0,9$ В по н. в. э.	$\Delta\psi'$ вольт	V^* по н. в. э.	$\Delta\eta/\Delta\psi'$
$\{(C_4H_9)_4N\}_2SO_4$ {	$2,5 \cdot 10^{-2}$	0,175	0,250	-0,017	0,7
	$1 \cdot 10^{-2}$	0,175	0,240	-0,027	0,729
	$4 \cdot 10^{-3}$	0,173	0,225	-0,035	0,768
	$5 \cdot 10^{-4}$	0,145	0,175	-0,052	0,828

* V — потенциал максимума электрокапиллярной кривой.

Как видно, $\Delta\eta$ равно в среднем $0,75 \Delta\psi'$. Этот результат согласуется с данными, полученными в работе [3] для галондных ионов и катиона $\{(C_4H_9)_4N\}^+$ в подкисленных растворах их солей. В указанной работе рассматривается также вопрос о возможных причинах расхождения между значениями $\Delta\eta$ и $\Delta\psi'$.

При изучении совместного действия на перенапряжение водорода неразстворимых алифатических спиртов или кислот и растворимых аминов, образующих соответственно адсорбционные слои молекулярного и ионного типов, нами наблюдались два случая.

1. Повышение перенапряжения выражает действие только одного из двух взятых веществ, как, например, в присутствии цетилового спирта

и хлорида тетраизоамиламмония. В этом случае наблюдаемое повышение перенапряжения то же, что и в присутствии одного хлорида тетраизоамиламмония. Адсорбционный смешанный слой при этом, повидимому, не образуется вследствие вытеснения с поверхности электрода молекул цетилового спирта катионами $\{C_5H_{11}\}_4N^+$, обладающими большой адсорбционной активностью на отрицательно заряженной поверхности электрода.

2. Одновременное присутствие в растворе двух поверхностно-активных веществ, принадлежащих к различным классам органических соединений,

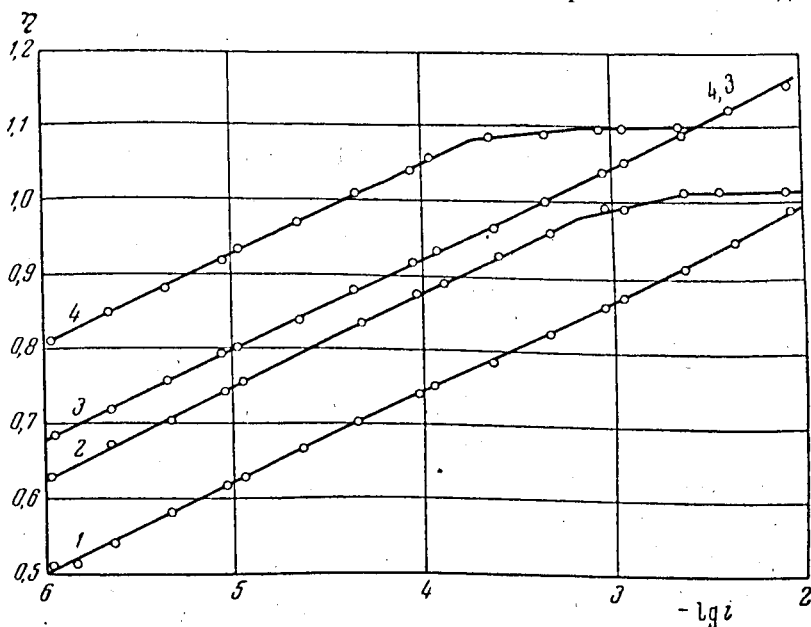


Рис. 9. Поляризационные кривые: 1 — 6,8 N HCl; 2 — 6,8 N HCl + цетиловый спирт; 3 — 6,8 N HCl + $5 \cdot 10^{-3}$ N серпокислый тетрабутиламмоний; 4 — 6,8 N HCl + $5 \cdot 10^{-3}$ N серпокислый тетрабутиламмоний + цетиловый спирт

приводит к образованию смешанного молекулярно-ионного адсорбционного слоя. Повышение перенапряжения в интервале потенциалов, в котором не происходит десорбция одного из веществ, равно сумме эффектов, наблюдаемых в отдельности, как, например, в случае $\{(C_4H_9)_4N\}_2SO_4$ и цетилового спирта (рис. 9), $\{(C_4H_9)_4N\}_2SO_4$ и пальмитиновой кислоты, $(C_4H_9)_2NH$ и цетилового спирта (табл. 4).

Десорбция нейтральных органических веществ с поверхности электрода в 6,8 N HCl в присутствии адсорбированных органических катионов происходит при потенциалах, более отрицательных, чем в отсутствие таковых. Так, в присутствии соли тетрабутиламмония в $5 \cdot 10^{-3}$ N концентрации в 6,8 N HCl десорбция цетилового спирта происходит при $\eta = 1,1$ V вместо 1,015 V в чистой 6,8 N HCl (рис. 9), а пальмитиновой кислоты — при 1,030 V вместо 0,875 V. Это свидетельствует о том, что между катионами и молекулами смешанной пленки существует взаимодействие, увеличивающее устойчивость адсорбционного слоя по отношению к действию электрического поля.

Зависимость скорости реакции разряда иона водорода от потенциала электрода при наличии на электроде ионно-молекулярного адсорбционного слоя остается той же, что и в чистых растворах кислот. Повидимому, и в этих условиях скорость электродного процесса определяется скоростью элементарного акта разряда ионов водорода. В этом случае присутствие нейтральных компонентов в смешанном ионно-молекулярном адсорбционном слое (алифатических спиртов и кислот) приводит к уменьшению на-

Таблица 4

Повышение перенапряжения в 6,8 N HCl при $-I_g t = 5$ при наличии на электроде ионно-молекулярного адсорбционного слоя

Вещества, образующие адсорбционный слой		$\Delta\eta$, V
1	а Сернистый тетрабутиламмоний в конц. $5 \cdot 10^{-3}$ N и цетиловый спирт	0,305
	б Сернистый тетрабутиламмоний в конц. $5 \cdot 10^{-3}$ N	0,175
	в Цетиловый спирт	0,130
2	а Сернистый тетрабутиламмоний в конц. $5 \cdot 10^{-3}$ N + пальмитиновая кислота	0,255
	б Пальмитиновая кислота	0,080
3	а Дибутиламин в конц. $5 \cdot 10^{-3}$ M + цетиловый спирт	0,160
	б Дубтиламин в конц. $5 \cdot 10^{-3}$ M	0,030

пряженности электрического поля двойного слоя, а органических катионов также и к сдвигу ψ' -потенциала в положительную сторону.

Явления при образовании адсорбционного слоя из нерастворимых и растворимых органических соединений на границе металла с раствором, о которых мы имеем возможность судить по действию адсорбционных слоев на скорость электродных процессов, напоминают таковые на границе раствор/воздух.

Образование смешанных пленок из нерастворимых и растворимых органических соединений на границе с воздухом изучалось в работах [10]. В них было показано, что проникновение растворимого вещества А в пленку нерастворимого вещества В, нанесенную на поверхность раствора, может происходить самопроизвольно. При этом наблюдались два крайних случая: вещество А полностью вытесняло с поверхности вещество В или же происходило образование смешанной пленки.

Возникающие на границе раздела разности потенциалов обычно равнялись сумме электрических потенциалов пленок отдельных компонентов. Физические свойства смешанной пленки, однако, не повторяли свойств отдельных компонентов.

В заключение приношу благодарность А. Н. Фрумкину и З. А. Иофа за руководство настоящей работой.

ВЫВОДЫ

1. Исследовано влияние алифатических аминов на величину перенапряжения водорода на ртутном электроде в 1 и 6,8 N растворах соляной кислоты.

Найдено, что моноалкиламин с числом углеродных атомов в алкильном остатке от единицы до пяти, ди- и триалкиламины и тетраалкиламмониевые основания с числом углеродных атомов в каждом алкильном остатке, равном единице и двум, заметно не влияют на перенапряжение водорода, а ди- и триалкиламины и тетраалкиламмониевые основания с числом углеродных атомов в каждом алкильном остатке, равном трем, четырем и пяти, повышают перенапряжение водорода.

2. Показано, что величина эффекта повышения перенапряжения растет с концентрацией амина, с увеличением числа атомов водорода аммония, замещенных на алкильный остаток, и с числом CH_2 групп, входящих в алкильный остаток амина.

3. Доказана адсорбционная природа влияния алифатических аминов на перенапряжение водорода.

4. Показано, что органические катионы десорбируются с поверхности ртути при достаточно отрицательных значениях потенциала.

5. Показано, что механизм действия алифатических аминов может быть удовлетворительно объяснен с точки зрения теорий замедленного разряда.

6. Исследовано совместное действие на перенапряжение водорода двух веществ, принадлежащих к различным классам органических веществ: одного к алифатическим аминам, другого к нерастворимым алифатическим спиртам или кислотам. Найдено, что повышение перенапряжения равно сумме повышений, вызываемых каждым из веществ в отдельности, или же повышению, вызываемому одним из них. Первый случай соответствует образованию смешанного ионно-молекулярного адсорбционного слоя, а второй — полному вытеснению с поверхности электрода вещества с меньшей адсорбционной активностью веществом, обладающим большей адсорбционной активностью.

Московский государственный
университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
21.IX.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Изгарышев и С. Б. Беркман, Вестн. физ.-хим. общества в Москве 2, вып. 1, 1921.
2. Glasstone, Trans. Farad. Soc., 21, 36, 1925; Onoda, Zs. anorg. Chem., 165, 98, 1927; Р. Фишер и Т. Коваль, Наукові записки, КГУ, 4, 121, 1939.
3. З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Е. М. Кучинский и И. Ф. Чистяков, Журн. физ. химии, 13, 1105, 1939; Л. В. Ванюкова, и Б. Н. Кабанов, Журн. физ. химии, 14, 1620, 1940; Н. В. Николаева, З. А. Иофа и А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 26, 1326, 1952.
4. J. Pech., Collection Czech. Chem. Commun., 6, 126, 190, 1934; P. Hergasymenko, J. Slendyk, Collection Czech. Chem. Commun., 6, 204, 1934; E. Knobloch, Collection Czech. Chem. Commun., 12, 407, 1947; J. Bockris, B. Conway, Nature, 24, 74, 1947; F. Reimers, Collection Czech. Chem. Commun., 11, 377, 1939; R. Brdicka, Collection Czech. Chem. Commun., 5, 124, 148, 1939; Щенникова и Коршунов, Журн. физ. химии, 22, 503, 1946.
5. А. Н. Фрумкин и Е. П. Андреева, ДАН, 90, 417, 1953.
6. Ch. Mann, Trans. Amer. Electroch. Soc., 69, 159, 1936; Ch. Mann, Layer, Hultin, Ind. Eng. Chem., 28, 159, 1936.
7. А. Н. Фрумкин, Труды Физ.-хим. ин-та им. Л. Я. Карпова, вып. 3, 3, 1924.
8. А. Н. Фрумкин, Труды Физ.-хим. ин-та им. Л. Я. Карпова, вып. 5, 3, 1926.
9. А. Н. Фрумкин, Zs. phys. Chem., A164, 121, 1933; Журн. физ. химии, 23, 244, 1950.
10. V. Cockbains, J. Schulman, Trans. Farad. Soc., 35, 716, 1939; V. Marsden, J. Schulman, Trans. Farad. Soc., 34, 748, 1938; J. Schulman, A. Hughes, Biochem. Journ., 29, 1236, 1243, 1935.