

Поверхностные явления и электрохимия

АТОМЫ и молекулы, находящиеся на границе раздела двух фаз, на поверхности твердого или жидкого тела, обладают иными свойствами по сравнению с такими же атомами и молекулами в середине тела. С одной стороны, они не потеряли связи с частицами, находящимися в объеме, с другой стороны, они все же являются не вполне насыщенными и способны взаимодействовать с наружной средой. На поверхности раздела существует определенным образом направленное силовое поле, оно ориентирует молекулы относительно этой поверхности, вызывает изменения состава и плотности прилегающей среды. Словом, все физико-химические свойства поверхностного слоя отличны от свойств объемной фазы и изучение их является содержанием самостоятельной и своеобразной главы современной науки, специально посвященной процессам, протекающим в этом физически двумерном пространстве. Данные, полученные при изучении поверхностных явлений, имели большое значение для выяснения строения твердых и жидких тел; однако, еще гораздо более существенным является то обстоятельство, что течение таких процессов, как испускание электронов твердым телом, химические реакции в присутствии или при участии твердого тела (гетерогенный катализ), явления смачивания твердого тела жидкостью (флотация) и т. д., в первую очередь, определяются условиями, которые имеют место в поверхностном слое. Наконец, учение о поверхностном слое является научной основой коллоидной химии, так как специфические свойства поверхностного слоя определяют собой целый ряд особенностей коллоидных растворов как систем, обладающих максимальной поверхностью раздела. Все это заставило обратить особое внимание на разработку физической химии поверхностного слоя и, в частности, у нас в Союзе исследования в этой области получили очень широкое развитие (работы Д. Л. Талмуда, П. А. Ребиндера, Н. А. Шилова и др.). В настоящем очерке я хочу ознакомить читателя с некоторыми работами, которые были проделаны в отделе поверхностных явлений Института им. Карпова мною и моими сотрудниками Б. П. Брунсом, М. А. Проскурниным, Н. А. Бах, Р. Х. Бурштейном, Б. Н. Кабановым, А. В. Городецкой, З. А. Иофа

и другими. Недостаток места заставляет меня, однако, ограничиться рассмотрением только одного направления, а именно, исследований по электрическим свойствам поверхностного слоя.

В то время, как в середине однородного тела в равновесии электрический потенциал должен быть во всех точках одинаков и всякая возникающая разность потенциалов выравнивается электрическим током, на границе двух тел, вообще говоря, равновесие возможно лишь при наличии определенных скачков потенциала. Механизм возникновения их в различных случаях будет ясен из дальнейшего. Простейшим случаем поверхности раздела, на которой можно изучать такие электрические явления, нужно считать свободную поверхность водных растворов на границе с воздухом или собственным паром. Газообразная фаза в этом случае активной роли не играет и весь скачок потенциала лежит в поверхностном слое водного раствора, между тем, как на

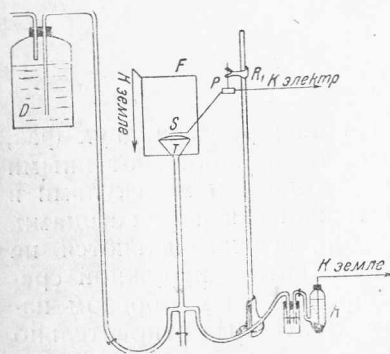


Рис. 1.

других границах раздела мы, вообще говоря, имеем дело с двумя поверхностными слоями по обе стороны границы. С экспериментальной стороны измерение этих скачков потенциала представляет однако некоторые затруднения в связи с тем, что воздух является непроводником. Этим исключается возможность применения общепринятых в электрохимии методов измерения скачков потенциала. Затруднение это можно обойти различными способами, например, пользуясь радиоактивным зондом, ионизирующим воздух и сообщаящим ему проводимость. Этот метод был разработан Гюйо (Guyot) во Франции и в нашем Институте.

Схема установки, которую мы применяли, изображена на рис. 1. Зонд S, т. е. платиновая проволоочка, покрытая радиоактивным препаратом, находится над поверхностью жидкости в воронке Т; жидкость может быть легко обновлена перетеканием через края воронки. Вся установка защищена Фарадеевской сеткой F от внешних электростатических влияний. Зонд соединен с одним полюсом электрометра, жидкость в воронке через вспомогательный электрод — с другим полюсом, отведенным к земле. Измерение производится следующим образом. Сначала воронка наполняется чистой водой, слегка подкисленной для сообщения ей электропроводности, и определяется соответствующее отклонение электрометра. Затем поверхность жидкости в воронке изменяется нанесением какой-нибудь пленки (см. ниже) или же подкисленная вода сменяется другим раствором. Изменение отклонения электрометра, которое при этом наблюдается, и дает нам возможность определить появление нового скачка потенциала в поверхностном слое.

Уже в простейшем случае растворов неорганических солей этот метод дал интересные результаты. Оказывается, что скачки потенциала, наблюдаемые в этих растворах, тесно связаны с важной константой, характеризующей ионы соли, так называемой гидратацией ионов. Под величиной гидратации подразумевают ту энергию, которая выделяется, если ион перенести из пустоты в растворитель; ее можно таким образом рассматривать как меру сродства иона к воде. Величина эта в первую очередь зависит от интенсивности электрического поля у поверхности иона, а следовательно, и от размеров иона. Чем меньше ион, тем больше его энергия гидратации; энергия гидратации анионов, вообще говоря, меньше энергии гидратации катионов, например, по последним данным (Burnal и Fowler) 94 кал. на моль для иона калия и 65 кал. для иона хлора. Так как проникновение в поверхностный слой можно рассматривать как частичный отрыв от растворителя, то естественно предположить, что слабо гидратированные ионы будут легче проникать в поверхностный слой, чем сильно гидратированные. И действительно, опыт показывает, что в растворах солей наблюдается отрицательное заряджение поверхности, т. е. в поверхность попадают в первую очередь анионы, и притом тем сильнее, чем больше их объем, т. е. чем слабее они гидратированы. Особенно большие отрицательные эффекты получаются в растворах таких солей, как иодистый калий, так как ион иода сравнительно очень велик и слабо гидратирован. В то время, когда эти измерения были сделаны (в 1924 г.) соотношения между гидратацией анионов и катионов не были точно известны и полученные выводы противоречили принятым данным. При дальнейшем развитии теории оказалось, однако, что наш метод дает совершенно правильные результаты и является, пожалуй, простейшим способом для оценки сравнительных величин гидратации. Большая по сравнению с катионами способность анионов проникать в поверхностный слой имеет фундаментальное значение для всей коллоидной химии и с этим явлением приходится постоянно встречаться в самых разнообразных ее отделах.

Перейдем теперь к рассмотрению тех эффектов, которые наблюдаются в растворах органических соединений. В начале этой статьи я уже упоминал, что молекулы в поверхностном слое определенным образом ориентируются относительно поверхности раздела. Эта ориентировка, которая впервые была доказана американским физиком Лэнгмюром, выступает особенно резко в случае молекул удлинненного строения, состоящих из углеводородной цепи и полярного конца, как например, масляная кислота $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$. Карбоксильная группа на конце молекулы сильно притягивается молекулами воды, между тем, как притяжение углеводородной цепи водой слабее, чем взаимное притяжение молекул воды, вследствие чего вода стремится вытолкнуть эти цепи наружу. В результате в поверхностном слое происходит как накопление (адсорбция) молекул растворенного вещества, так и определенная ориентировка, обеспечивающая их энергетически наиболее выгодное расположение. С другой стороны, мы знаем в настоящее время, что внутри молекулы таких соединений, как масляная кислота, имеется определенное электрическое поле; такие связи, как $\text{C}-\text{O}$, $\text{O}-\text{H}$ полярны, т. е. электроны в них смещены до некоторой степени в сторону одного или другого атома. С известным приближением это можно выразить, приписывая молекуле некоторый дипольный момент, т. е. считая, что она состоит из положительного и отрицательного заряда, находящихся на некотором расстоянии. Когда молекулы ориентируются в поверхностном слое, эти диполи также поворачиваются определенным образом относительно границы раздела,

в результате чего на поверхности происходит как бы некоторое разделение положительных и отрицательных зарядов и возникает скачок потенциала. Рис. 2 дает представление о зависимости этих скачков потенциала от концентрации растворенного вещества для пропионовой кислоты (I) и трихлоруксуснокислого калия (II).

Очевидно, что измерение этих скачков потенциала может дать представление о распределении зарядов внутри молекулы и следовательно о природе ее химических связей. Ограничимся здесь рассмотрением одного примера. Молекула масляной кислоты, о которой мы уже говорили, сообщает поверхности воды положительный заряд. Этот заряд зависит в первую очередь от ориентировки связи C—O в карбоксильной группе, атом C, заряженный положительно по отношению к кислороду, ориентируется наружу, что и дает наблюдаемый эффект. Заменим теперь в этой молекуле один из атомов водорода, например при углероде, наиболее отдаленном от карбоксильной группы (так на-

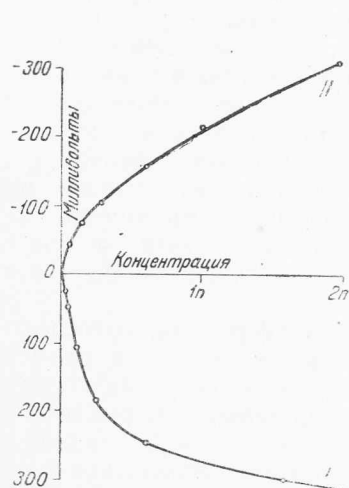


Рис. 2.

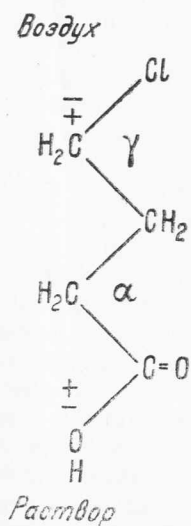


Рис. 3.

зывается гамма-положение) хлором. Заранее, конечно, нельзя определить, каким образом будет ориентирована связь C—Cl, но измерениями, произведенными другим методом, на которых я здесь не буду останавливаться, можно доказать, что поверхностные силы стремятся повернуть атом Cl также наружу, т. е. к газообразной фазе. Относительно электрического характера связи C—Cl сомнений нет: атом Cl обладает сравнительно очень высоким сродством к электрону и в сочетании с C наверное является отрицательной составной частью. Таким образом, общее распределение электрических зарядов в молекуле гамма-хлормасляной кислоты в поверхностном слое может быть иллюстрировано рис. 3. Непосредственное измерение полностью подтверждает этот вывод. В то время, как масляная кислота, как было уже сказано, дает положительный электрический эффект, гамма-хлормасляная дает эффект отрицательный.

Эти отрицательные скачки потенциала, впервые обнаруженные нами, характерны для галоидозамещенных молекул и для некоторых групп

ароматических соединений; величина их растет по мере накопления атомов галоида (хлора, брома и иода) в молекуле. Характерно, что альфа-хлормасляная кислота, у которой атом хлора сидит у углерода, находящегося рядом с карбоксильной группой, и не может быть повернут наружу, так как этому мешает остальная часть углеводородной цепи, не дает такого отрицательного эффекта. В этих случаях измерение скачка потенциала является исключительным по своей простоте методом, позволяющим получить непосредственные данные о распределении зарядов в молекуле вещества. С этим распределением зарядов связаны многие существенные коллоиднохимические свойства молекул; так например, Кац (Katz) в Амстердаме показал, что соединения, заряжающие поверхностный слой отрицательно, обладают в сильной степени способностью вызывать набухание различных органических тел, крахмала и других.

Если мы сравним теперь скачки потенциала, которые наблюдаются в растворах веществ, принадлежащих к одному и тому же гомологическому ряду, т. е. имеющих одну и ту же активную группу и разную длину цепи, как например, уксусная кислота $\text{CH}_3\text{—COOH}$, пропионовая $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—COOH}$, масляная $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH}$ и т. д., то получается следующее. Если брать растворы этих кислот равной концентрации, то активность быстро растет с длиной цепи, но если производить сравнение при одинаковом заполнении поверхностного слоя молекулами жирной кислоты, о степени которого можно судить по поверхностному натяжению раствора, то эффекты оказываются в первом приближении независимыми от длины цепи. Иначе говоря, электрическое действие каждой молекулы не зависит от длины цепи, как это и следовало ожидать, так как углеводородная цепь сама по себе является электрически нейтральной, не обладая дипольным моментом, и электрические свойства молекулы определяются ее полярной группой, в данном случае карбоксилем — COOH. Увеличение же активности при сравнении растворов разной концентрации вызвано тем, что молекулы воды выталкивают молекулы жирной кислоты в поверхностный слой тем сильнее, чем длиннее углеводородная цепь, так что концентрация в поверхностном слое (а следовательно и электрический эффект) при равной концентрации раствора значительно больше у веществ с длинной цепью, чем у веществ с короткой. Это так называемое правило Траубе, которое было раньше найдено при измерении поверхностного натяжения растворов, могло быть особенно хорошо подтверждено нашими электрическими измерениями в случае разнообразных гомологических рядов.

Процесс увеличения длины молекулы, естественно, приводит нас к соединениям, принадлежащим к тому же гомологическому ряду, но уже не растворимым в воде, как, например, стеариновая кислота с 18 атомами углерода. Вещества эти, как показали Агнеса Покельс, Рэлей, Дево и другие, способны образовывать мономолекулярные пленки на поверхности воды. Такие пленки легче всего получить, нанося на воду несколько капелек раствора кислоты в каком-нибудь летучем растворителе. Последний через несколько секунд испаряется, оставляя на поверхности тонкий слой органического соединения. Механические свойства этих слоев были подробно изучены Лэнгмюром и Адамом, и Лэнгмюр в 1917 г. нашел, что в этих слоях, как и в случае раствори-

мых соединений с более короткой цепью, карбоксильная группа обращена к воде, а углеводородная цепь, в зависимости от концентрации вещества в поверхностном слое, в большей или меньшей степени оторвана от поверхности воды и обращена наружу. Прибор, изображенный на рис. 1, дает непосредственную возможность изучать электрические свойства этих пленок. Достаточно прикоснуться к поверхности чистой воды в Т пальцем, чтобы слой жира, распространяющийся по воде, изменил электрическое поле над водой и электрометр обнаружил бы отклонение. Опыты с нерастворимыми веществами имеют то преимущество, что в этом случае мы сразу получаем зависимость между электрическим эффектом и числом молекул органического вещества в поверхности. Когда на поверхность нанесено столько вещества, что вся она оказывается покрытой ориентированным мономолекулярным слоем, то мы получаем насыщение, дальнейшие порции органического вещества по поверхности не распространяются и прибавление их не вызывает изменения скачка потенциала. Измерение скачка потенциала оказалось весьма тонким методом, позволяющим наблюдать за процессами, протекающими в этих слоях, и в последнее время метод этот нашел себе применение, в особенности в английских лабораториях, для изучения таких явлений, как например, переваривание пленки белка ферментом, растворенном в воде, на поверхность которой эта пленка нанесена, окисление пленок ненасыщенных соединений и т. д.

Как я уже сказал, электрические явления на границе жидкость/газ во многих отношениях проще тех, которые наблюдаются на границе между двумя проводниками, например, между металлом и раствором или растворами электролитов в двух несмешивающихся растворителях. Последние, однако, имеют гораздо большее значение, так как обычно в электрохимии, в гальванических элементах или при электролизе, приходится иметь дело именно с поверхностными раздела между проводящими фазами; они же имеют решающее значение для электрических явлений в живых организмах, в большинстве коллоидных систем и т. д. Характерной особенностью таких поверхностей раздела является то, что на электрические эффекты, зависящие от адсорбции и ориентации молекул и ионов, в этом случае накладывается новый процесс, а именно переход ионов из одной фазы в другую. Значение этого процесса для механизма возникновения скачков потенциала было впервые выявлено Нернстом.

Для того, чтобы уяснить себе, как происходит этот процесс перехода ионов, возьмем какой-нибудь конкретный пример, например, серебро в воде. Если водный раствор находится в соприкосновении с металлом, то в нем всегда имеются хотя бы небольшие количества ионов этого металла, в данном случае серебра; эти ионы, если они не были прибавлены в самом начале, возникнут вследствие окисления металла растворенным кислородом или взаимодействия его с водой или какого-нибудь иного процесса. Так как концентрация этих ионов имеет существенное значение для дальнейшего хода процесса, то лучше всего предположить, что мы создали с самого начала определенную концентрацию этих ионов Ag^+ , прибавив к раствору соль серебра. В нашей системе мы имеем таким образом две соприкасающиеся фазы, металл и раствор, которые содержат общую составную

часть, ион серебра. Если бы ион серебра не был заряжен, то условие равновесия в этом случае было бы чрезвычайно просто, а именно отношение концентраций общей составной части в обеих фазах в условиях равновесия должно иметь совершенно определенное значение. Если первоначальные концентрации не удовлетворяют этому требованию, то вещество будет переходить из одной фазы в другую до тех пор, пока не установятся равновесные значения. В случае заряженного иона такой переход возможен только в ограниченных пределах. Действительно (рис. 4а), предположим например, что ион серебра начнет переходить из раствора на металл. Тогда на металле появится избыток положительных ионов, они зарядят металл положительно и притянут из раствора отрицательно заряженные ионы. В результате образуется двойной слой, подобный тому, который изображен на рис. 4а, и возникает разность потенциалов между металлом и раствором. Так как теперь потенциал металла выше потенциала раствора, то дальнейший переход положительных ионов на металл будет затруднен и, когда значение скачка потенциала достигнет определенной величины, переход ионов прекратится и равновесие будет осуществлено. Как показывает простой расчет, равновесная величина скачка потенциала φ , который при этом получается, зависит от концентрации ионов в растворе c по так называемой формуле Нернста

$$\varphi = \text{const} + \frac{Rt}{F} \ln c$$

В нашем рассуждении мы не учли тех разностей потенциалов, которые могли возникнуть на рассматриваемой нами поверхности раздела вследствие адсорбции или ориентировки молекул, адсорбции ионов и т. д. Нетрудно, однако, понять, что это не изменило бы существенно результата. Образование двойного слоя вследствие перехода ионов через поверхность раздела в общем случае накладывается на эффекты, которые зависят от этих процессов так, что суммарное значение всех скачков потенциала удовлетворяет условию равновесия, которое выражается формулой Нернста. Образование двойного слоя может, конечно, идти и в обратном направлении, т. е. благодаря переходу катионов из металла в раствор. Это произойдет тогда, когда первоначальная концентрация катионов серебра в растворе будет очень мала; в этом случае металл зарядится отрицательно, а раствор положительно (рис. 4б).

Из вышесказанного ясно, что в случае границы металл/раствор непосредственное измерение разностей потенциалов уже не дает нам возможности проникнуть в строение поверхностного слоя, как это имело место для границы раствор/газ. Наблюдаемое суммарное значение φ по формуле Нернста зависит ведь не от строения поверхностного слоя, а от состава объемной фазы, в данном случае от концентрации ионов серебра в растворе c . Поэтому-то до сравнительно недавнего времени вопросы строения поверхностного слоя и не рассмат-

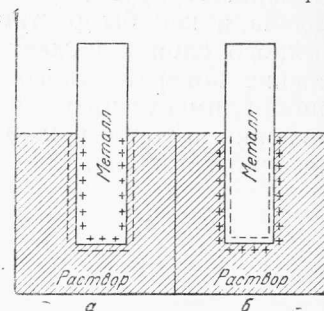


Рис. 4.

ривались с должным вниманием в электрохимии. Однако, и в этом случае можно ближе подойти к молекулярной природе явления, если только разбить наблюдаемый суммарный эффект на его составные части. Проще всего это сделать, если производить измерение потенциала при таких условиях, при которых не происходит перехода ионов из одной фазы в другую, т. е. образования Нернстовского двойного слоя.

Критерий того, что это условие осуществлено, дает следующий метод, применимый, впрочем, в своей простейшей форме только к жидкому металлу, ртути. Заряды двойного слоя, изображенного на рис. 4, отталкивают друг друга, стремясь распространиться по поверхности раздела и как бы растягивают ее. Вследствие этого наличие такого двойного слоя понижает поверхностное натяжение металла. Это изменение поверхностного натяжения обычно наблюдается с помощью прибора, именуемого капиллярным электрометром, по изменению того давления, которое нужно приложить чтобы вогнать ртуть в узкий конический капилляр. Состояние двойного слоя на границе между раство-

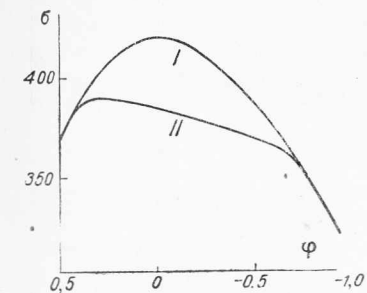


Рис. 5

вором и ртутью изменяется пропусканием через капилляр электрического тока. Если первоначальное состояние двойного слоя соответствовало, например, рис. 4, то, пропуская ток в направлении от раствора к металлу, мы можем снимать отрицательные заряды, которые сидят во внешней обкладке двойного слоя, и положительные, сидящие во внутренней, и таким образом сначала понизить заряд металла до нуля, а потом переменить его на обратный (рис. 4б). В результате таких измерений мы получаем так называемую электрокапиллярную (рис. 5, I), которая связывает поверхностное натяжение ртути в растворе (в данном случае хлористый натрий) с разностью потенциалов между металлом и раствором ϕ .

Электрокапиллярные явления привлекли к себе внимание многих ученых, начиная с классических работ Липпмана и Гельмгольца; с полной ясностью определить значение этих явлений для электрохимии удалось однако только в сравнительно недавнее время. Как уже было сказано выше, наличие двойного слоя на границе металл/раствор понижает поверхностное натяжение, поэтому максимум электрокапиллярной кривой, где поверхностное натяжение имеет наибольшее значение, как раз соответствует исчезновению двойного слоя. Заряд поверхности металла в этом случае делается равным нулю; на восходящей ветви кривой заряд металла положителен, соответственно рис. 4а, на нисходящей отрицателен, как на рис. 4б. Этот вывод имеет чрезвычайно большое значение для дальнейшего, так как из него следует, что в максимуме электрокапиллярной кривой условия на границе металл/раствор вполне сравнимы с условиями на границе раствор/воздух. На электрические явления, зависящие от адсорбции и ориентировки, в этой точке уже не накладывается скачок потенциала в Нернстовском двойном слое, и измеряя положения максимума в различных раство-

рах, мы можем получить представление о природе адсорбционных процессов на границе металл/раствор.

На рис. 5 изображена наряду с кривой чистого раствора хлористого натрия (I) и кривая, которая получается при наличии органического вещества, амилowego алкоголя (II). Как видно, максимум этой кривой сильно смещен относительно первоначального значения, иначе говоря, и на границе раствора с металлом адсорбция органического вещества вызывает появление скачка потенциала, который становится доступным измерению благодаря электрокапиллярному методу. При сопоставлении скачков потенциала, возникающих на границе раствор/металл и раствор/воздух, которое было проведено нами на обширном экспериментальном материале, оказывается, что в то время, как для одних веществ ориентировка молекул в обоих случаях одинакова, для других, в особенности тогда, когда молекула содержит атомы иода или серы, обладающие большим сродством к металлу, ориентировка заметно меняется вблизи металлической поверхности. Эти данные имеют существенное значение для понимания роли различных органических веществ, которыми пользуются в качестве добавок при техническом электролизе для того, чтобы определенным образом влиять на свойства металлических покрытий.

Большой интерес с теоретической точки зрения представляет также вопрос о том, как зависит положение максимума электрокапиллярной кривой от природы металлической фазы, например, что происходит, если заменить ртуть другим жидким металлом, галлием (редкий металл, который только недавно стали готовить в полупроизводственном масштабе и который плавится при 30°) или концентрированной амальгамой; рассмотрение этого вопроса завело бы нас, однако, слишком далеко.

Изучение кривых рис. 5 приводит еще к одному выводу. Поверхностное натяжение ртути понижается органическим веществом, что указывает на адсорбцию последнего; понижение это, однако, исчезает, если достаточно сильно отдалиться от максимума электрокапиллярной кривой, т. е. от той точки, в которой на поверхности нет двойного слоя. Иначе говоря, при сильном увеличении плотности двойного слоя способность поверхности металла к адсорбции органического вещества падает. Основная причина этого явления заключается в том, что заряды двойного слоя притягивают молекулы воды тела, обладающего большой диэлектрической постоянной, подобно тому, как магнитное поле втягивает кусок железа. Это увеличение сродства поверхности к воде и мешает адсорбции органического вещества и в конце концов приводит к полному вытеснению молекул органического вещества с поверхности. Аналогичные явления можно наблюдать и в макроскопическом масштабе, если вместо адсорбированного мономолекулярного слоя органического вещества взять каплю последнего и поместить ее на границу ртуть/раствор. На рис. 6а изображена капля вазелинового масла, нанесенная на эту поверхность раздела при потенциале, не слишком отдаленном от максимума электрокапиллярной кривой. Как видно, капля эта довольно сильно расплывается, масло вытесняется с поверхности ртути воду и распространяется на ней. Если теперь поляризовать ртуть, так чтобы потенциал ее сместился в сторону более отрицательных значений и плотность двойного слоя увеличилась, то вода

начинает вытеснять масло, капля собирается и в конце концов отрывается от поверхности; при этом остается капля меньших размеров; увеличивая дальше поляризацию, можно добиться повторения этого процесса и в конце концов совершенного очищения поверхности металла. Последовательные стадии этого любопытного явления изображены на рис. 6 и 7. В технике довольно широко применяется метод так называемого катодного обезжиривания, при котором поверхность металла очищается от различных органических загрязнений сильной катодной поляризацией в растворах щелочей или солей и этим подготавливается к последующему отложению гальванического покрытия. Из вышесказанного ясно, какие физические явления лежат в основе этого метода.

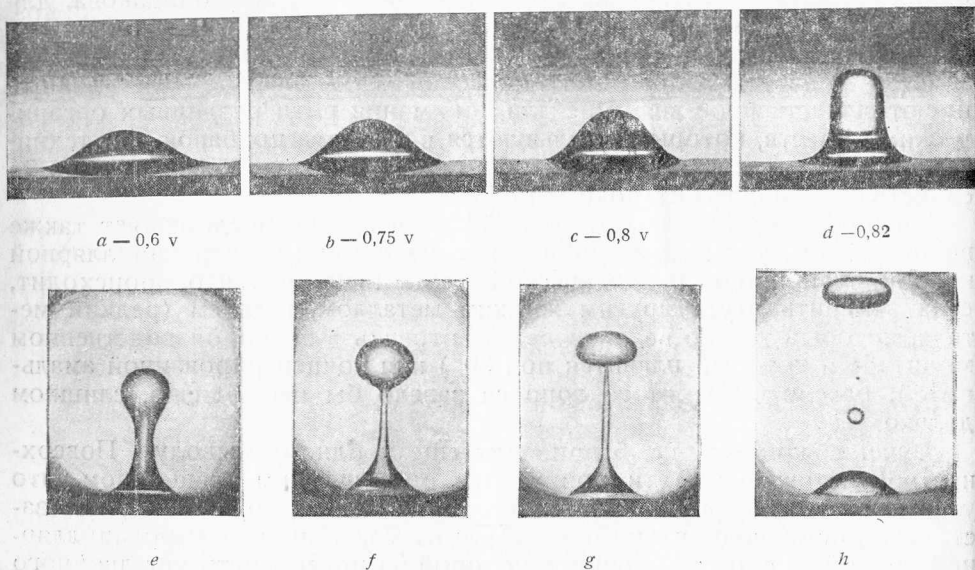


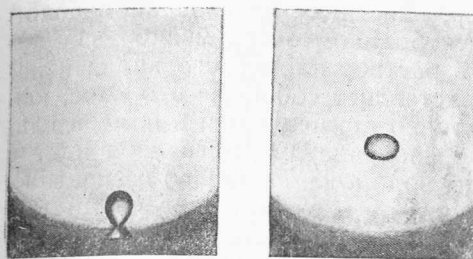
Рис. 6. Отрыв капель масла при поляризации ртути: *a, b, c, d*—одна и та же капля при разных потенциалах (увел.); *e, f, g, h*—последовательные стадии отрыва капли при потенциале—0,85 в.

Вместо капли масла можно взять, наконец, пузырек газа, водорода или воздуха. Если посадить пузырек на поверхность ртути при потенциале, соответствующем максимуму электрокапиллярной кривой, то он прочно сядет на нее (рис. 8е); такой пузырек можно увеличивать до очень больших размеров, раньше чем он оторвется от металла (рис. 8д). В этих условиях пузырек хорошо пристает к металлу, потому что притяжение между металлом и водой сравнительно невелико и молекулы воды можно легко удалить с поверхности. Можно показать, что мерой прочности приставания пузырька к металлу служит краевой угол θ (см. рис. 8е), который в этом случае превышает 90° . Если теперь сильно поляризовать ртуть, то сродство поверхности к воде или, как говорят, смачиваемость металла, возрастает, вода вследствие этого стремится занять всю поверхность и согнать пузырек, который гораздо легче отрывается от электрода. Пузырьки в момент отрыва при раз-

личных поляризациях изображены на рис. 8а—д; чем сильнее поляризация, тем меньше краевой угол и размеры, при которых происходит отрыв пузырька.

Полная теория этого явления, которую мы развили, показывает, что величина пузырька в момент отрыва зависит однозначно от краевого угла, а последний определяется поверхностным натяжением и следовательно наличием двойного слоя на металле. Эти же соображения применимы и к случаю поверхности твердых металлов; хотя поверхностное натяжение не может быть здесь непосредственно измерено, но все упомянутые соотношения остаются в силе. Связь между характером двойного слоя и ве-

Рис. 7. Удаление последних остатков масла с поверхности ртути при потенциале — 1,8 в.



личной отрывающегося пузырька объясняет тот давно известный из практики электролиза факт, что при выделении водорода и кислорода пузырьки газа в зависимости от силы тока и других условий получают весьма различных размеров, что имеет значение при проведении технического электролиза воды.

Вообще говоря, явления смачивания сказываются при весьма разнообразных электрохимических процессах. Так, например, работы В. В. Стендера в ГИПХ показали, что увеличение смачиваемости графитовых анодов при сильных анодных поляризациях в процессе хлорного электролиза способствует проникновению раствора в поры электрода и ускоряет разрушение последнего. Явление это объясняется совершенно аналогично разобранным выше. К этой же области относится так называемый анодный эффект при электролизе расплавленных солей, приставание пузырьков водорода к металлам, осаждаемым электролизом, и др. Наконец, совершенно сходные явления наблюдаются и при процессе флотации, так что открывается возможность связать разработку теории флотации с изучением электрохимических проблем.

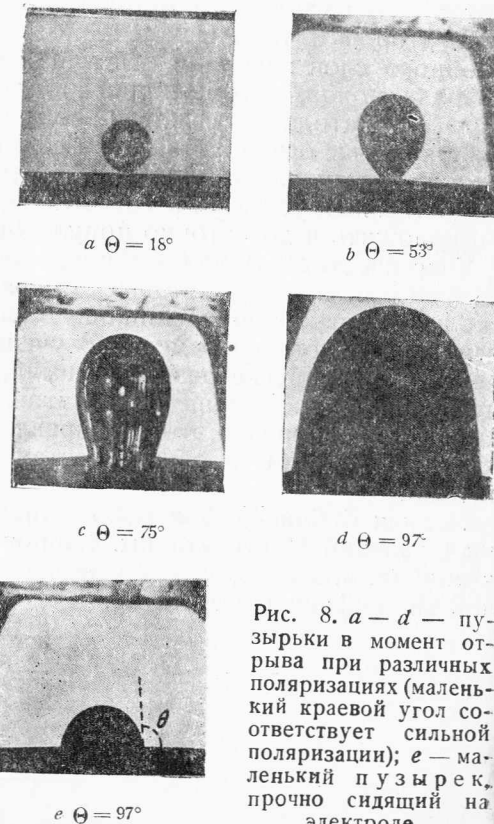


Рис. 8. *a—d* — пузырьки в момент отрыва при различных поляризациях (маленький краевой угол соответствует сильной поляризации); *e* — маленький пузырек, прочно сидящий на электроде.

Те реакции перехода ионов из металла в раствор или в обратном направлении, которые лежат в основе образования двойного соля, не являются абстрактными схемами; они могут быть сделаны доступными непосредственному наблюдению, если только поверхность металла достаточно велика и соответственно количество обменивающихся ионов не слишком мало. Возьмем, например, пластинку из платинированной платины, т. е. платины, покрытой электролизом очень мелко раздробленным слоем металла, погрузим ее в раствор хлористого калия и насытим водородом. Такая система представляет собою не что иное, как обычный водородный электрод, постоянно применяемый в измерительной электрохимической практике. Образование двойного слоя идет в этом случае таким образом, что атомы водорода, сидящего на платине, переходят в состояние ионов и покидают электрод; последний при этом заряжается отрицательно и притягивает из раствора положительные ионы калия, на место которых в растворе появляются ионы водорода. Таким образом, раствор, который был первоначально нейтральным, при насыщении водородом становится кислым, а концентрация калия в нем падает. Можно сказать, что электрод разлагает соль на щелочь, которая связывается им, и на кислоту, которая остается в растворе. Изучение таких процессов позволяет нам глубоко проникнуть в строение поверхностного слоя металлов. Вместе с тем появляется возможность связать электрохимические данные с теми свойствами, которые обнаруживают металлы при использовании их в качестве катализаторов и т. д. Наконец, полученные представления о строении двойного слоя являются основой для понимания кинетики процессов разряда ионов, которые происходят например при выделении водорода или катодном осаждении металлов. Изучение этих процессов является сейчас основной задачей с точки зрения как теоретической, так и прикладной электрохимии и в этом направлении имеется уже ряд существенных успехов; к сожалению, эти работы было бы очень трудно изложить в достаточно популярной форме.

Классическая электрохимия, основанная почти целиком на термодинамике и на законах химического равновесия, представляла собою несколько застывшую дисциплину; применение молекулярных представлений на основе современного учения о строении вещества внесло в нее, как и в другие разделы химии, свежую струю и открыло новые пути для ее дальнейшего развития. Целью настоящего очерка было выявить своеобразие этого направления развития электрохимии и сделать его хотя бы в общих чертах понятным неподготовленному читателю.

Полная библиография работ, опубликованных отделом поверхностных явлений Института им. Карпова имеется в Журнале физической химии (т. 4, вып. 5, 1933 г.), вследствие чего я не привожу здесь ссылок на оригинальные статьи.