

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик А. Н. ФРУМКИН

АДСОРБЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Как показали уже электрокапиллярные измерения Гуи ⁽¹⁾, органические вещества адсорбируются на границе ртуть/электролит. Адсорбция анионов происходит преимущественно на положительно заряженной, катионов — на отрицательно заряженной поверхности; адсорбция нейтральных молекул — при малых значениях заряда того или другого знака. Максимум адсорбируемости в последнем случае лежит вблизи точки нулевого заряда. Заметим, что при очень больших значениях заряда поверхности перестают адсорбироваться не только нейтральные молекулы, но и органические ионы. Количественная теория, объясняющая зависимость адсорбции органических веществ от потенциала, была дана А. Н. Фрумкиным в 1926 г. ⁽²⁾, позже аналогичные представления были развиты Батлером ⁽³⁾. М. А. Проскурным и А. Н. Фрумкиным было показано, что присутствие адсорбированного слоя органического вещества на границе металл — раствор может быть обнаружено измерением емкости электрода ⁽⁴⁾. В средней части зоны адсорбции наблюдаются пониженные значения дифференциальной емкости, по краям ее — резкие максимумы. Этот метод имеет преимущество перед электрокапиллярными измерениями, так как применим не только к жидким, но и к твердым металлам ⁽⁵⁾. Измерения емкости были впоследствии в несколько ином экспериментальном оформлении использованы при исследовании адсорбированных слоев Барклей и Батлером ⁽⁶⁾ и Я. Гейровским ⁽⁷⁾. Гейровский и его сотрудники также пришли к выводу об адсорбции органических молекул при потенциалах, лежащих вблизи электрокапиллярного нуля, и об их десорбции при достаточном удалении от него, не упоминая при этом предшествующих работ советских авторов. Заметим, что в более ранних работах Гейровского предполагалось, что адсорбция в электрокапиллярном нуле имеет минимальное значение ⁽⁸⁾.

Измерение емкости переменным током различной частоты позволяет исследовать кинетику образования адсорбированных слоев ⁽⁹⁾. Оказалось, что в случае алифатических спиртов нормального ряда скорость возникновения адсорбированного слоя определяется скоростью диффузии спирта к поверхности электрода. Отсюда вытекают для времени образования насыщенного адсорбированного слоя величины порядка 10^{-3} — 10^{-1} сек. при концентрации адсорбирующегося вещества, равной 10^{-2} — 10^{-3} М; величины эти малы по сравнению с обычным периодом капания капельного электрода. Иначе говоря, при указанных концентрациях обновление поверхности капельного электрода не имеет существенного влияния на строение адсорбированного слоя.

Работами последних лет был выявлен ряд закономерностей, связывающих появление адсорбционных слоев с изменением скорости электрохимических реакций; быстрое накопление относящегося к этим вопросам опытного материала привело, однако, к появлению ряда спорных

и подчас противоречивых утверждений. Целью настоящей статьи является рассмотрение различных случаев действия адсорбированных слоев на течение электродных процессов.

1. Электродный процесс в отсутствие адсорбированного слоя определяется скоростью самой реакции, а не условиями подачи реагирующего вещества, например, разряд иона водорода. Присутствие адсорбированного слоя вызывает дальнейшее снижение скорости реакции или возрастание перенапряжения при заданной скорости. Действие адсорбционных слоев сказывается во всем интервале их существования. Н. В. Николаевой было исследовано действие алифатических спиртов и кислот на выделение водорода из кислых растворов на ртутном катоде и найдено, что потенциал десорбции органического вещества точно совпадает с потенциалом, при котором исчезает повышение перенапряжения ⁽¹⁰⁾. Замедляющее действие реакции действие органического вещества может быть вызвано изменением ψ_1 -потенциала, особенно в случае адсорбции катионов ⁽¹¹⁾, или, в случае нейтральных молекул, как это было указано уже Б. Н. Кабановым и Л. В. Ванюковой ⁽¹²⁾, изменением условий элементарного акта разряда. Действительно, адсорбированные молекулы увеличивают расстояние между обкладками плотной части двойного слоя, что ведет к повышению энергии активации реакции разряда.

В присутствии некоторых органических оснований наблюдается не повышение, а понижение водородного перенапряжения ⁽¹³⁾. Мы вернемся в другом сообщении к рассмотрению механизма этого явления, связанного с появлением новых путей передачи протона электроду.

2. Электрохимическая реакция в отсутствие адсорбированных слоев протекает настолько быстро, что химической поляризацией можно пренебречь по сравнению с концентрационной, как это имеет место в случае реакций электровосстановления многих катионов, например Ag^+ , Cu^{++} . Присутствие адсорбированного слоя вызывает снижение скорости реакции, однако, если пониженная скорость все еще достаточно велика, действие адсорбированного слоя может ускользнуть от наблюдения. В этих случаях зона заметного торможения реакции может быть и значительно уже зоны адсорбции, как это было показано А. П. Мартиросяном ⁽¹⁴⁾ на примере торможения реакции восстановления Cu^{++} амиловым спиртом и других. В отсутствие адсорбированного слоя скорость электрохимической реакции, согласно теории замедленного разряда, при постоянной объемной концентрации реагирующего вещества в околоэлектродном слое раствора, определяется соотношением

$$i = K_1 e^{\frac{-\alpha(\varphi - \psi_1)F}{RT}} e^{\frac{-n\psi_1 F}{RT}}, \quad (1)$$

где φ — разность потенциалов металл/электролит; ψ_1 — потенциал на расстоянии радиуса реагирующей частицы от поверхности электрода; n — валентность реагирующей частицы; K_1 и α — постоянные, причем $0 < \alpha < 1$. В настоящее время мы не можем дать полной количественной теории действия адсорбированных слоев на скорость реакции, однако, предполагая, что присутствие адсорбированных молекул влияет на кинетику самого акта разряда, можно выразить скорость реакции i' соотношением

$$i' = K_1 f(\Gamma) e^{\frac{-\alpha(\varphi - \psi_1')F}{RT}} e^{\frac{-n\psi_1' F}{RT}}, \quad (2)$$

где $f(\Gamma)$ — некоторая функция адсорбированного количества Γ , удовлетворяющая условию $f(0) = 1$ и убывающая при возрастании Γ , а

ψ_1 — значения ψ_1 потенциала, видоизмененные процессом адсорбции. Очевидно, что в пределах области адсорбции, т. е. при $\Gamma > 0$, $i' < i$, однако, если в то же время $i \gg i_d$, где i_d — величина предельного тока диффузии при данном режиме размешивания, то торможение адсорбированным слоем останется незаметным. Это и позволяет объяснить отсутствие торможения в части области адсорбции, во многих случаях наблюдаемое на опыте.

Вероятность того, что торможение делается доступным наблюдению, тем меньше, чем больше отношение i/i_d . Этим, повидимому, объясняется описанное Я. Гейровским (7) и М. А. Лошкаревым (15) снятие торможения реакций восстановления катионов органическими веществами при введении в раствор неорганических анионов, сдвигающих ψ_1 -потенциал в отрицательную сторону и ускоряющих реакцию разряда катиона. Как будет показано в одной из последующих статей из нашей лаборатории, с помощью уравнения (2) можно полуколичественно объяснить зависимость скорости реакции от потенциала в присутствии поверхностно-активных веществ и явления, наблюдаемые при совместном действии органических молекул и адсорбирующихся ионов.

3. Предельный ток диффузии к ртутному катоду существенно увеличен под влиянием тангенциальных движений поверхности электрода (так называемые полярграфические максимумы). В этом случае наличие адсорбированного слоя, тормозящего тангенциальные движения поверхности, может влиять на величину тока и не уменьшая существенно скорости самой реакции, но изменяя условия размешивания, а следовательно, и диффузии реагирующего вещества к поверхности. Мы здесь не будем подробнее останавливаться на указанном эффекте, поскольку он был достаточно освещен в работах Т. А. Крюковой (16), А. Н. Фрумкина и В. Г. Левича (17).

4. Само проникновение реагирующих частиц в адсорбционный слой затруднено и требует определенной энергии активации, например в случае разряда металлических катионов при наличии особенно прочных адсорбционных слоев. В этом случае, описанном и изученном М. А. Лошкаревым и сотр. (15), в суммарном электрохимическом процессе появляется медленная стадия, предшествующая акту разряда, энергия активации которой не зависит (или мало зависит) от потенциала. Если эта стадия является самой медленной среди всех последовательных, то очевидно, и сила тока не должна изменяться с потенциалом. Независимость эта, однако, обычно не сохраняется до самой границы области адсорбции, так как вблизи потенциала десорбции прочность адсорбированного слоя резко уменьшается, что облегчает проникновение реагирующих частиц (18). Изменение потенциала может также вызвать изменение строения адсорбированного слоя и таким образом оказать некоторое влияние на скорость проникновения. Мало зависящий от потенциала «предельный ток проникновения» наблюдается в первую очередь в присутствии сильно адсорбирующихся фенолов и ароматических аминов; в случае растворов алифатических спиртов при концентрациях, близких к насыщению раствора, наблюдается переход от поляризационных кривых, описываемых уравнением (2), к почти не зависящему от потенциала предельному току (14). Такие же соотношения имеют место и при восстановлении цистина в присутствии камфоры (19).

Я. Гейровский и М. Матиаш (7) подвергли сомнению возможность такого механизма торможения, утверждая, что толщина адсорбированного слоя слишком мала, чтобы он мог служить препятствием для диффузии реагирующего вещества. Такое возражение основано, однако, на непонимании предложенного механизма: речь идет не о диффузионной

задержке в пределах однородной среды, а о потенциальном барьере при переходе гидратированных ионов из объема раствора в адсорбированный слой. Возможность существования такого барьера доказывается хотя бы давно известным фактом замедления скорости испарения воды (и ртути) в присутствии адсорбированных слоев, например, цетилового спирта ⁽²⁰⁾.

Гейровский предполагает, что восстановление двувалентных катионов, например Sn^{++} , идет по следующей схеме:



Адсорбированные слои, по Гейровскому, препятствуют второй стадии (дисмутации) и поэтому могут тормозить реакции восстановления двувалентных, но не одновалентных катионов. Это объяснение неправдоподобно а priori, так как неустойчивые гипотетические ионы типа Sn^+ должны были бы скорее восстанавливаться до металла, чем реагировать со вторым ионом того же знака; оно к тому же полностью опровергается открытием А. А. Крюковой ⁽²¹⁾ торможения реакции восстановления ионов Ag^+ , Ti^+ и Hg_2^{++} адсорбированными слоями трибензиламина и иона тетрабутиламмония, что невозможно по Гейровскому.

Мы здесь не рассматривали осложнений, часто вносимых в действие поверхностно-активных веществ непрерывным увеличением поверхности при электроосаждении твердых металлов. В этом случае, как показал А. Т. Ваграмян ⁽²²⁾, при достаточно медленном протекании адсорбционного процесса часть поверхности может оказаться практически свободной от адсорбированного слоя и расти беспрепятственно, в то время как скорость роста другой части поверхности, на которой успевает произойти процесс адсорбции, снижается до очень малой величины.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
14 V 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. Gouy, Ann., chim. phys., (8), 8, 291 (1906); (8), 9, 75 (1906); Ann. phys., (9), 7, 136 (1917). ² А. Фрумкин, Тр. Хим. ин-та им. Л. Я. Карпова, в. 5, 3 (1926); Zs. Phys., 35, 792 (1926). ³ J. Butler, Proc. Roy. Soc., 122, A, 399 (1929). ⁴ М. Проскурнин и А. Фрумкин, Trans. Farad. Soc., 31, 110 (1935); А. Ксенофонов, М. Проскурнин и А. Городецкая, Acta phys.-chim., URSS, 9, 39 (1938); А. Городецкая и А. Фрумкин, ДАН, 18, 649 (1938). ⁵ А. Городецкая и М. Проскурнин, Acta phys.-chim. URSS, 9, 45 (1938); Т. Борисова, Б. Эршлер и А. Фрумкин, ЖФХ, 22, 925 (1949); М. Лошкарев, А. Кривцов и А. Крюкова, ЖФХ, 23, 221 (1949). ⁶ J. Barclay and J. Butler, Trans. Farad. Soc., 36, 131 (1940). ⁷ J. Heyrovsky, F. Sorm, J. Forejt, Coll. Czech. chem., Commun., 12, 11 (1947); J. Heyrovsky, Farad. Soc. Disc., 1, 212 (1947); Я. Гейровский и М. Матиаш, Химия (Чехослов.), 1, 3 (1951). ⁸ J. Heyrovsky, E. Vascutzanu, Coll. Czech. chem. Commun., 3, 418 (1931); J. Heyrovsky, Actualites scientifiques et industrielles, Paris, 1934. ⁹ В. Мелик-Гайказян и П. Долин, ДАН, 66, 409 (1949); А. Фрумкин и В. Мелик-Гайказян, ДАН, 77, 855 (1951). В. Мелик-Гайказян, ЖФХ, 26, №4 (1952). ¹⁰ Н. Николаева, Диссерт., МГУ, 1949. ¹¹ З. Иофа, Б. Кабанов, Е. Кучинский и Ф. Чистяков, ЖФХ, 13, 1105 (1939). ¹² Б. Кабанов и Л. Ванюкова, ЖФХ, 14, 1620 (1940). ¹³ J. Heyrovsky, Polarographie, Wien, 1941, S. 133 usw. ¹⁴ А. Мартиросян, Диссерт., Ин-т физ. хим. АН СССР, 1952. ¹⁵ М. Лошкарев, Диссерт., Ивановск. хим.-технолог. ин-т, 1948; М. Лошкарев и А. Крюкова, ЖФХ, 23, 209 (1949); ДАН, 72, 919 (1950). ¹⁶ Т. Крюкова, ЖФХ, 20, 1179 (1946); Т. Крюкова и А. Фрумкин, ЖФХ, 23, 819 (1949). ¹⁷ А. Фрумкин и В. Левиц, ЖФХ, 21, 1183 (1947). ¹⁸ М. Лошкарев, ДАН, 72, 729 (1950). ¹⁹ J. Kolthoff and C. Barnum, J. Am. Chem. Soc., 63, 520 (1941). ²⁰ E. Rideal, J. Phys. Chem., 29, 1583 (1925); I. Langmuir and D. Langmuir, ibid., 31, 1719 (1927); С. Скляренко, М. Баранаев и К. Межуева, ЖФХ, 18, 447 (1944); А. С. Хейнман, ЖФХ, 14, 118 (1940); F. Sebba and H. Briscoe, J. Chem. Soc., London, 106, 128 (1940); С. Пупко и М. Проскурнин, ЖФХ, 4, 523 (1933). ²¹ А. Крюкова, Диссерт., Днепрпетр. хим.-технолог. ин-т, 1951. ²² А. Ваграмян, Электроосаждение металлов, изд. АН СССР, 1950.