

А. Н. ФРУМКИН, Б. Б. ДАМАСКИН

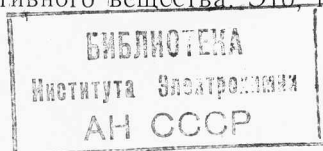
АДСОРБЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА СВОБОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ВОДЫ И ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ВОДА/РТУТЬ

Сопоставление адсорбционных явлений на этих двух границах раздела представляется целесообразным, так как оно позволяет выделить те специфические стороны этих явлений, которые зависят от взаимодействия между ртутью и адсорбированными молекулами.

Обратимся сначала к простейшим поверхностно-активным веществам — насыщенным алифатическим соединениям с одной полярной группой. Поведение таких веществ на обеих границах раздела было в последние годы детально изучено Р. И. Каганович и В. М. Герович [1, 2]. На рис. 1 приведены понижения пограничного натяжения в функции от логарифма концентрации для жирных кислот ($C_2—C_6$). Аналогичные данные были получены для спиртов ($C_3—C_6$) и аминов ($C_3—O_5$) жирного ряда [2]. Данные для границы ртуть/раствор получены из понижения максимума электрокапиллярной кривой и относятся таким образом к незаряженной поверхности раздела. Все растворы содержали в качестве фона Na_2SO_4 . Как видно, адсорбционные поведения на обеих границах раздела не слишком сильно отличаются между собой. Так, при адсорбции на ртути, как и при адсорбции на границе с воздухом, выполняется правило Траубе; средние значения коэффициентов для обеих границ раздела приведены в нижеследующей таблице (коэффициенты рассчитаны для понижения поверхностного натяжения $\Delta\sigma=3$).

Функциональная группа	Коэффициент правила Траубе	
	раствор/воздух	раствор/Hg
— CH_2OH	2,8	3,0
— $COOH$	3,5	3,7
— CH_2NH_2	2,8	3,5

Как видно из таблицы, поверхностная активность на границе со ртутью при увеличении длины цепи возрастает несколько быстрее, чем на границе с воздухом. Несколько быстрее растет она и при увеличении концентрации поверхностно-активного вещества. Это, по-видимому,



связано с более сильным притяжением между ориентированными углеводородными цепями в случае адсорбции на ртути; возможная причина этого будет указана ниже. Поверхностная активность на границе со ртутью, вообще говоря, несколько ниже, чем на границе с воздухом, что особенно выражено в случае спиртов, в случае амиламина и отчасти бутиламина наблюдается обратное соотношение. Эти различия нельзя объяснить иначе, чем предполагая, что природа полярной группы, несмотря на то что последняя обращена к раствору и, следовательно, удалена от поверхности ртути, оказывает все же некоторое влияние на изменение работы адсорбции при переходе от свободной поверхно-

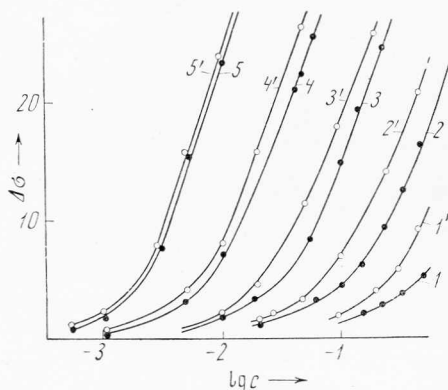


Рис. 1. Изотермы понижения поверхностного натяжения: 1 — уксусной; 2 — пропионовой; 3 — масляной; 4 — валериановой; 5 — капроновой кислот на незаряженной границе ртуть/раствор; 1', 2', 3', 4', 5' — для тех же кислот (соответственно) на свободной поверхности раствора. Фон — 1 н. Na_2SO_4 [1]

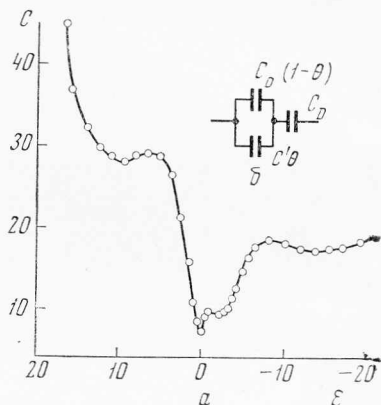


Рис. 2. Зависимость дифференциальной емкости от заряда электрода в растворе $2 \cdot 10^{-3}$ н. $\text{NaF} + 0,2$ М $\text{n-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ — а; эквивалентная схема двойного слоя в разбавленном растворе электролита в присутствии органического вещества — б

сти раствора к границе со ртутью. Величины адсорбций, вычисленные по формуле Гиббса для обеих границ раздела, близки между собой, как это особенно детально было показано для случая растворов этилового спирта [3]. Минимальная площадь определена по приближенной формуле Гиббса — для кислот с $\text{C}_3\text{—C}_6$ составляет $29 \text{ \AA}^2$ для границы со ртутью и $29,5$ для свободной поверхности [1].

В целом, несмотря на небольшие констатированные различия, данные, полученные методом измерения понижения пограничного натяжения, говорят о сходстве адсорбционных явлений в обоих случаях. Как мы увидим в дальнейшем, это сходство имеет до некоторой степени случайный характер. Однако и в этом случае при использовании иного экспериментального метода, а именно определения адсорбционного сдвига потенциала, выступают различия. Адсорбционный сдвиг потенциала на границе раствор/воздух может быть определен, например, непосредственным измерением по методу Кенрика [4, 5], а адсорбционный сдвиг потенциала на границе со ртутью из смещения точки нулевого заряда. Последнее может быть найдено, определяя положение максимума электрокапиллярной кривой в присутствии поверхностно-активного вещества, или, что во многих случаях предпочтительно, положение минимума на кривой, выражающей зависимость дифференциальной емкости от потенциала в разбавленных растворах электролитов,

т. е. минимума, соответствующего наиболее диффузному строению двойного слоя (рис. 2) [6]. Сопоставление адсорбционных сдвигов потенциала на обеих границах раздела было проведено впервые одним из авторов [7]; однако, в то время не была изучена концентрационная зависимость для обеих границ раздела, в результате чего некоторые существенные моменты были упущены. На рис. 3 приведена зависимость адсорбционного сдвига потенциала $\Delta\varphi_{\varepsilon=0}$ от адсорбированного количества для пропилового спирта [6]. Как видно, в то время как на границе с воздухом зависимость $\Delta\varphi_{\varepsilon=0}$ от величины адсорбции Γ имеет в первом приближении линейный характер, на границе со ртутью при малых заполнениях адсорбционный сдвиг потенциала мал и достигает заметных величин лишь при приближении к полному заполнению. Последний результат непосредственно вытекает из соотношения для зависимости заряда поверхности электрода ε от заполнения θ :

$$\varepsilon = \varepsilon_0(1 - \theta) + \varepsilon'\theta, \quad (1)$$

где ε_0 и ε' — заряды поверхности соответственно при заполнениях $\theta=0$ и $\theta=1$. При выводе уравнения (1) заполненная и незаполненная часть поверхности рассматриваются как два параллельно соединенных конденсатора. Такая модель оправдана, если как на поверхности металла, так и на границе между плотной частью двойного слоя и объемом раствора выполняется условие эквипотенциальности [8]. В случае поверхности металла это условие тривиально, в случае границы между плотным слоем и объемом раствора условие эквипотенциальности выполняется приближенно, благодаря высокому значению диэлектрической постоянной воды [9]. Если в качестве первого грубого приближения считать емкости незаполненной и заполненной части поверхности C_0 и C' постоянными, то из уравнения (1) легко получить для адсорбционного сдвига потенциала выражение

$$\varphi_{\varepsilon=0} = \varphi_N\theta / \left[\frac{C_0}{C'}(1 - \theta) + \theta \right], \quad (2)$$

где φ_N — значение $\varphi_{\varepsilon=0}$ при $\theta=1$. В случае свободной поверхности раствора одна из эквипотенциальных поверхностей — поверхность металла — отсутствует и уравнение (2) неприменимо. В этом случае в том же приближении дипольные эффекты адсорбированных молекул аддитивны и вместо уравнения (2) следует написать

$$\varphi_{\varepsilon=0} = \varphi_N\theta. \quad (3)$$

Так как величина C_0/C' для алифатических спиртов, кислот и аминов с одной полярной группой велика (порядка 4—5), то зависимость $\varphi_{\varepsilon=0}$ от θ , т. е. от адсорбции, в обоих случаях существенно различна, как это и видно из рис. 3*. Пунктирная кривая на этом рисунке вычислена с помощью уравнения (2). Полученный результат имеет значение в первую очередь как подтверждение правильности уравнения (1) в случае адсорбции алифатических соединений. Не имея возможности вдаваться здесь в подробности, укажем только, что уравнение (1) может быть положено в основу построения количественной теории адсорбции насыщенных алифатических соединений на границе между ртутью и элект-

* Снижение величины $\varphi_{\varepsilon=0}$ должно приводить к уменьшению отталкивания между полярными группами адсорбированных частиц, что приводит к возрастанию эффективной аттракционной постоянной (см. ниже) при переходе от границ раствора с воздухом к границе со ртутью.

тролитом в зависимости от потенциала и концентрации [10, 11]. Для этого наряду с использованием выводов из термодинамики поверхностных явлений Гиббса необходимо, однако, сделать предположение о характере адсорбционной изотермы. В цитированных работах была использована изотерма, предложенная Фрумкиным [12], которая является изотермой Лэнгмюра, исправленной с учетом взаимодействия между адсорбированными молекулами:

$$Bc = \frac{\theta}{1-\theta} \exp(-2a\theta). \quad (4)$$

Положительное значение a характеризует наличие притяжения между молекулами поверхностноактивного вещества. Уравнение (4) определяет зависимость адсорбции от концентрации поверхностноактивного

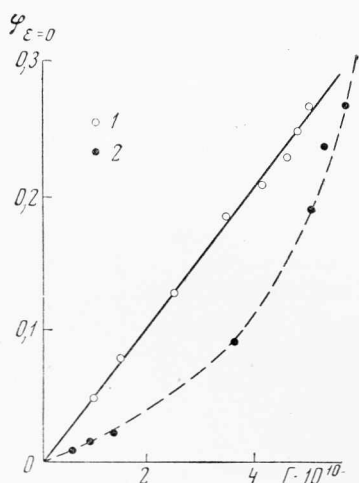


Рис. 3. Зависимость адсорбционных скачков потенциала от адсорбции n -пропилового спирта: 1 — граница раствор/воздух; 2 — граница ртуть/раствор (значения $\varphi_{\varepsilon=0}$ получены из положения минимума на C , φ -кривых в разбавленных растворах NaF. Пунктир — рассчитан по уравнению (2) при $\varphi_N = 0,31$ в; $\Gamma_M = 6 \cdot 10^{-10}$ моль/см²; $C_0/C' = 3,5$ [6]

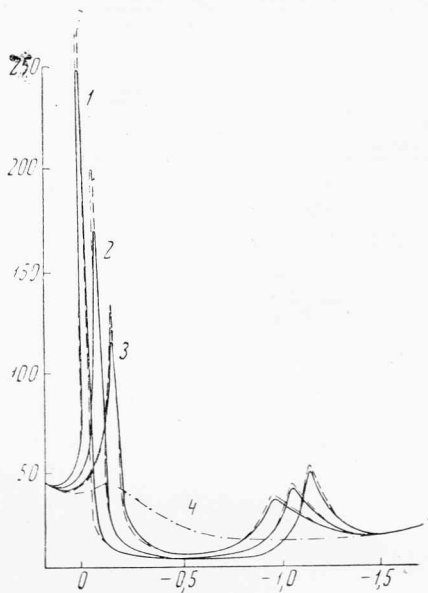


Рис. 4. Дифференциальная емкость ртути в растворах 1 н. Na_2SO_4 с добавками $n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$: 1 — $4 \cdot 10^{-2}$; 2 — $2 \cdot 10^{-2}$; 3 — $1 \cdot 10^{-2}$ М. Сплошные линии — расчет по уравнению (7); пунктир — экспериментальные данные в соответствующих растворах, 450 гц; 4 — C в чистом Na_2SO_4 . Потенциал электрода по н. к. э. [13]

вещества. Основное значение для решения поставленной проблемы имеет определение зависимости величины B от потенциала. Термодинамическое рассуждение приводит к выводу, что

$$B = B_0 \exp \left[- \frac{\Delta\sigma_e + C'\varphi(\varphi_N - \varphi/2)}{RT\Gamma_M} \right], \quad (5)$$

где $\Delta\sigma_e$ — понижение пограничного натяжения, вызванное электрическим полем в отсутствие адсорбции органического вещества; φ — потенциал электрода, отсчитанный от точки нулевого заряда при $\theta=0$; φ_N —

значение $\varphi_{\varepsilon=0}$ при $\theta=1$; B_0 — значение B при $\varphi=0$ и Γ_M — максимальная адсорбция. Вычисленная на основании этой теории зависимость адсорбции от потенциала и концентрации может быть сравнена с найденной на опыте. Однако, так как величину адсорбции органического вещества на поверхности ртутного электрода приходится вычислять из значений поверхностного натяжения по формуле Гиббса, то такая проверка теории является весьма приближенной. Гораздо более строгую проверку можно произвести, используя измерения дифференциальной емкости. Дифференцируя уравнение (1), мы находим

$$C = C_0(1 - \theta) + C'\theta + (\varepsilon' - \varepsilon_0) \cdot \frac{d\theta}{d\varphi}, \quad (6)$$

где C , C_0 и C' — дифференциальные емкости электрода при заполнениях θ , 0 и 1 соответственно. Наличие члена $(\varepsilon' - \varepsilon_0) \cdot \frac{d\theta}{d\varphi}$ приводит к тому, что на кривой, выражающей зависимость емкости C от φ , появляются два резко выраженных максимума — пика в областях φ , в которых величина заполнения резко меняется с потенциалом (рис. 4). Эти пики адсорбции—десорбции были впервые обнаружены Проскурным и Фрумкиным [14]*. Несомненно, что теория, способная количественно выразить семейство кривых столь сложной формы, как C , φ -кривые, изображенные на рис. 4, может считаться хорошо проверенной. Теоретические кривые, рассчитанные на основе изложенных представлений, даны на рис. 4 пунктиром. Как видно, согласие теории с опытом превосходное. Однако, для того чтобы достигнуть такого согласия, пришлось сделать одно дополнительное допущение. А именно, как показал Дамаскин [16], следует принять, что величина a в уравнении (4) не является постоянной, а несколько зависит от φ по линейному закону

$$a = a_0 + \beta\varphi. \quad (7)$$

Такая зависимость может возникнуть в результате введения поправки, учитывающей, что условие эквипотенциальности слоя раствора, прилегающего к плотной части двойного слоя, не вполне строго выполняется [17].

Математическое соотношение, с помощью которого вычислялись теоретические кривые, имеет следующий вид:

$$C = C_0(1 - \theta) + C'\theta + [\varepsilon_0 + C' \cdot (\varphi_N - \varphi) + A\beta(1 - 2\theta)]^2 \cdot \frac{h}{A}, \quad (8)$$

где

$$h = \frac{\theta(1 - \theta)}{1 - 2a\theta(1 - \theta)} \quad \text{и} \quad A = RT\Gamma_M. \quad (9)$$

Уравнение (8), но без члена с β , было получено впервые Хансенom, Минтурном и Хиксоном [18]. Таким образом, сопоставление поведения алифатических соединений на границах раздела раствор/воздух и раствор/ртуть помогает подвести прочный фундамент под общую теорию адсорбции алифатических соединений на последней.

Ограничившись, однако, сопоставлением этого поведения в случае простейших насыщенных соединений с одной полярной группой, мы

* К сожалению, в полярографической литературе для обозначения этих максимумов часто используется термин «тензамметрические пики», который является нецелесообразным, поскольку при потенциале, соответствующем максимуму на C , φ -кривой, на кривой зависимости поверхностного натяжения σ от φ не наблюдается ни максимума, ни разрыва, а лишь некоторое изменение направления [15].

рисковали бы упустить многие существенные характеристики этих явлений. Соединения, которые мы рассматривали до сих пор, ориентированы на обеих поверхностях раздела полярной группой в сторону воды, а углеводородной цепью — в сторону соответственно ртути или воздуха. Ориентировка эта, судя по минимальной величине площади $S_{\infty} = 29 \text{ \AA}^2$, не совершенна, но должна быть тем лучше выражена, чем больше заполнение. Как уже упоминалось, при больших заполнениях в случае спиртов и кислот с C_4 — C_6 адсорбируемость при переходе от границы с воздухом к границе со ртутью мало изменяется (рис. 1). При истолковании этого результата необходимо иметь в виду, что адсорбция из раствора сопровождается вытеснением с поверхности раздела молекул растворителя. Значение этого обстоятельства для понимания явлений адсорбции на границе между ртутью и электролитом было подчеркнуто в работе Бокриса, Деванатхана и Мюллера [19]. Таким образом, если адсорбируемость указанной группы соединений практически не изменяется при переходе от границы с воздухом к границе со ртутью, это означает, что выигрыш свободной энергии, возникающий при соприкосновении ртути с углеводородными хвостами органических молекул, вероятно в первую очередь с метильными группами, приблизительно компенсируется затратой свободной энергии, необходимой для удаления с границы раздела молекул воды, вытесняемых метильными группами. Иначе говоря, адсорбция в обоих случаях происходит в основном за счет выталкивания углеводородной цепи из объема раствора. Такая компенсация не может однако иметь общего характера. Последнее видно, например, при рассмотрении алифатических соединений, плоско располагающихся на границе раздела. Плоское расположение можно ожидать в случае не содержащих полярных групп углеводородов, по крайней мере при малых заполнениях поверхности. Поверхностная активность насыщенных углеводородов на обеих границах раздела была исследована в последнее время в нашей лаборатории [19]. Хотя полученные данные из-за малой растворимости и летучести углеводородов не обладают большой точностью, они все же четко указывают на сильное падение адсорбируемости при переходе к границе со ртутью. Так, понижение σ на границе с воздухом при насыщении 0,1 н. CsCl гексаном составляет 5,0 *дин/см*, а на границе с незаряженной поверхностью ртути всего $0,7 \pm 0,2$ *дин/см*, т. е. примерно в семь раз меньше. Вытеснение молекул воды с поверхности ртути метиленовыми группами углеводородной цепи, неизбежное при плоском расположении адсорбирующейся молекулы, приводит к снижению выигрыша свободной энергии при переходе молекулы углеводорода из объема раствора на поверхность. Подобное явление еще резче выражено в случае адсорбции перфторированных соединений. Последние, как хорошо известно, обнаруживают высокую поверхностную активность на границе раствора с воздухом [20, 21], однако лишь слабо активны на границе с ртутью [22]. При $\Delta\sigma = 1,4$ *дин/см* поверхностная активность трифторуксусной кислоты в 15, а перфтормасляной в 56 раз больше на границе с воздухом по сравнению с границей со ртутью. Выигрыш свободной энергии при смачивании ртути — CF_3 и CF_2 -группами, таким образом, гораздо меньше, чем при смачивании водой.

Перфторированные соединения явились первым примером ярко выраженного снижения адсорбируемости при переходе от свободной поверхности раствора к границе со ртутью. Напротив, примеры повышения адсорбируемости при этом переходе многочисленны, давно известны и были рассмотрены в обзоре одного из нас в Colloid Symposium Annual [7]. Нового существенного опытного материала, иллюстрирую-

щего такого рода поведение в случае алифатических соединений, по-видимому, почти не имеется и мы поэтому не будем подробно на нем останавливаться. Упомянем лишь, что повышение адсорбируемости насыщенных алифатических соединений наблюдается в случае соединений с большим числом кислородсодержащих полярных групп бромо- и иодозамещенных, а также тиосоединений. Так, при молярной концентрации $\Delta\sigma$ для глицерина равно 0,4, а $\Delta\sigma_{\text{Hg}}=9,3$, для сахарозы соответственно =2,0 и 23,8. Наиболее вероятно предположение, согласно которому адсорбированные молекулы этих соединений плоско располагаются на границе раздела, благодаря чему их полярные группы могут прийти в непосредственное соприкосновение с металлом. Плоское расположение подтверждается тем обстоятельством, что в отличие от соединений с одной полярной группой, положительные значения $\Delta\varphi_{\epsilon=0}$, обусловленные ориентировкой связи C—O углеродом ко ртути на границе со ртутью падают почти до нуля, а в некоторых случаях (например, малоновая кислота) даже меняют знак на обратный. Последнее зависит, вероятно, от ориентировки водорода в связи O—H в сторону раствора *. Повышение поверхностной активности в случае бромо- и иодозамещенных сопровождается увеличением адсорбционного сдвига потенциала. Так, для β -иодпропионовой кислоты в 0,3 М растворе $\Delta\varphi_{\epsilon=0}$ на границе со ртутью составляет $-0,32$ в, в то время как на границе с воздухом при той же концентрации сдвиг потенциала составляет всего $-0,13$ и предельное значение его $\approx -0,15$ [24]. Это указывает на взаимодействие атомов Вг и I со ртутью с образованием ковалентной связи, что, однако, в определенном интервале потенциалов не приводит к разрушению адсорбированной молекулы. Такие же явления наблюдаются при адсорбции на границе со ртутью соединений, содержащих двувалентную серу [7, 25]. Пример тиомочевины, которая на границе с воздухом слегка повышает поверхностное натяжение, а на границе со ртутью в молярной концентрации снижает его на 39,7 единиц [7], привлекал в последнее время внимание многих исследователей [11, 26, 27]. В случае хлорозамещенных усиление адсорбируемости при переходе к границе со ртутью лишь слабо выражено, а для фторозамещенных, как было изложено выше, наблюдается обратное соотношение. Вытеснение воды с поверхности ртути делается в этом случае уже энергетически невыгодным. Таким образом, для характеристики изменения адсорбируемости при переходе от границы раствор/воздух к границе раствор/ртуть в случае насыщенных алифатических соединений в первую очередь необходимо знать соотношение между выигрышами свободной энергии в результате соприкосновения со ртутью в случае чистой поверхности и поверхности заполненной адсорбированными молекулами. Так как при сопоставлении стандартных свободных энергий на обоих поверхностях раздела необходимо учитывать число молекул воды, вытесняемых при адсорбции с границы раздела органической молекулой, то в зависимости от степени заполнения, а следовательно и от концентрации раствора, можно было ожидать некоторого различия в соотношении адсорбируемостей. Действительно, в зависимости от заполнения должна изменяться ориентация адсорбированных молекул в поверхностном слое, а вместе с нею и число молекул воды, вытесняемых одной адсорбирующейся молекулой. Однако в случае рассмотренных нами алифатических соединений изменения ориентации относительно мало сказываются на адсорбционном поведении и в первом приближении их

* Небольшие отрицательные значения адсорбционного сдвига разности потенциалов для соединений с двумя полярными группами (маленовая и фумаровая кислоты) наблюдались последнее время и для границы между воздухом и раствором [23].

влиянием, по-видимому, можно пренебречь. Иначе обстоит дело в случае ароматических соединений.

Основное различие в адсорбционном поведении ароматических соединений на границе со ртутью по сравнению с границей с воздухом определяется взаимодействием π -электронов с поверхностью металла, особенно сильно проявляющимся при положительном заряде последнего*. Роль π -электронного взаимодействия была впервые выявлена Геровичем [28] в нашей лаборатории; дальнейшее развитие эта проблема получила в исследованиях Бломгрена и Бокриса [29], Конвея [30], Фрумкина и Каганович [31]. В качестве простейшего примера можно привести бензол. Величина $\Delta\sigma$ для 0,1 н. Na_2SO_4 насыщенного бензолом при 25° составляет 10 *дин/см*, в то время как $\Delta\sigma_{\text{Hg}}$ равно 22 *дин/см* [19]. Как видно из рис. 5, различие в адсорбируемости увеличивается по мере разбавления раствора, т. е. влияние π -электронного взаимодействия проявляется сильнее в более разбавленных растворах. Это можно объяснить тем, что в разбавленных растворах адсорбированные молекулы бензола лежат плоско на границе раздела со ртутью, а при увеличении концентрации становятся наклонно. С этим согласуется величина предельной площади на молекулу бензола 35 Å² и форма кривых зависимости дифференциальной емкости от потенциала [32]. Подобное возрастание адсорбируемости наблюдается и для ряда производных бензола [7]. Так, при 0,1 М концентрации величины $\Delta\sigma$ для фенола, пирокатехина, гидрохинона и резорцина равны соответственно 11,6; 3,0; 1,1; 2,1 в то время как величины $\Delta\sigma_{\text{Hg}}$ составляют 36,6; 29,7; 28,0; 29,7. Особенно сильно выражен этот эффект в случае анилина, для которого $\Delta\sigma$ в 0,01 М растворе составляет 0,3, а $\Delta\sigma_{\text{Hg}}$ 17,4, в 0,1 М соответственно 10,0 и 47,0. Это увеличение адсорбируемости нельзя, однако, отнести целиком за счет π -электронного взаимодействия; существенную роль играет здесь и взаимодействие ртути с полярной группой, которое облегчается более плоским расположением молекулы. Последнее следует, в частности, из того, что в некоторых случаях введение полярной группы в молекулу бензола, понижающее, как и следовало ожидать, величину $\Delta\sigma$, не снижает, а даже несколько повышает $\Delta\sigma_{\text{Hg}}$. Так, для 0,01 М бензола величины $\Delta\sigma$ и $\Delta\sigma_{\text{Hg}}$ соответственно равны 4,2 и 13,9 *дин/см*, в то время как для анилина, как уже указано, они составляют 0,3 и 17,4**.

Более плоская ориентация адсорбированных молекул ароматических соединений на границе со ртутью приводит к ряду других следствий. Так, заметные различия в адсорбционном поведении пара- и ортодиоксibenзолов [33] на границе с воздухом, на которой расположение молекул гидрохинона гораздо ближе к плоскому, чем расположение пирокатехина, в значительной мере нивелируется при переходе к границе со ртутью.

* π -электронное взаимодействие проявляется и в случае адсорбции ненасыщенных алифатических соединений, особенно при наличии в молекуле нескольких двойных связей [27]. Однако относящийся к этому случаю опытный материал пока еще не велик и мы не будем на нем здесь останавливаться.

** Возможность взаимодействия полярной группы со ртутью благодаря более плоскому расположению адсорбированной молекулы приводит к тому, что увеличение адсорбируемости при переходе к границе со ртутью, хотя и в меньшей степени, чем для ароматических, наблюдается и в случае насыщенных алициклических соединений [31]. Так, например, для 0,1 М раствора циклогексиламина $\Delta\sigma=23,6$, $\Delta\sigma_{\text{Hg}}=43,7$. Однако, в то время как адсорбируемость ароматических соединений сохраняется и при положительном заряде поверхности ртути (см. ниже), насыщенные алициклические соединения, как и соединения жирного ряда, в этих условиях полностью десорбируются.

Адсорбция фенолов приводит к сильному сдвигу точки нулевого заряда в сторону более отрицательных потенциалов; так, в 0,1 М растворе гидрохинона $\Delta\varphi_{\varepsilon=0} = -0,20$. Сдвиг этот, по-видимому, частично зависит от ориентировки О—Н-связи водородом в сторону раствора при С—О-связи, лежащей параллельно границе раздела, частично от оттягивания π -электронов кольца в сторону ртути. Определить относительное значение обоих этих факторов в настоящее время не представляется еще возможным. Подтверждением значения ориентировки по-

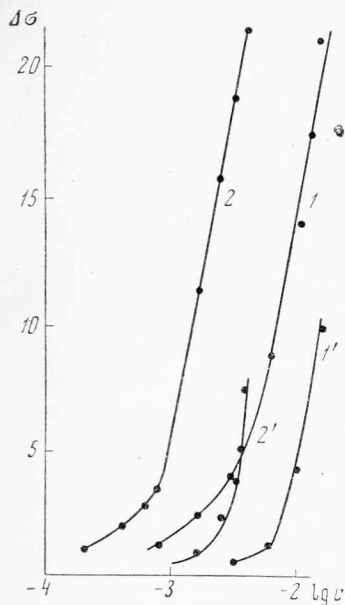


Рис. 5. Зависимость величины $\Delta\sigma$ от концентрации бензола и толуола на границе с ртутью—1, 2 и воздухом — 1', 2'; 1, 1'—бензол; 2, 2'—толуол. Фон — 0,1 н. Na_2SO_4 [29]

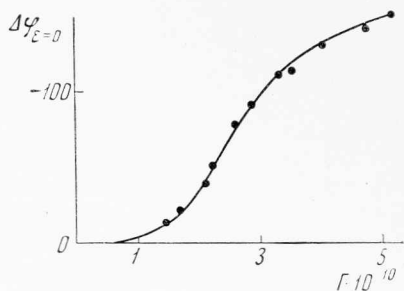


Рис. 6. Зависимость $\Delta\varphi_{\varepsilon=0}$ от адсорбции фенола на границе ртуть/раствор. Γ в молях/см². Фон 1 н. Na_2SO_4 [19]

лярной группы может служить наблюдаемая зависимость величины $\Delta\varphi_{\varepsilon=0}$ от адсорбированного количества в случае фенола (рис. 6). В то время как при малых заполнениях абсолютная величина $\Delta\varphi_{\varepsilon=0}$, как и в случае алифатических спиртов, растет быстрее Γ , при больших заполнениях, при которых плоская ориентация молекулы фенола нарушается, наблюдается замедление роста $|\Delta\varphi_{\varepsilon=0}|$, иначе говоря, отрицательный сдвиг

потенциала нулевого заряда в расчете на одну адсорбированную молекулу уменьшается. К выводу о плоском расположении ароматических радикалов (фенильного и нафтильного) приходят также Бломгрэн, Бокрис и Еш [29].

Уже рассмотрение электрокапиллярных кривых некоторых ароматических соединений, в частности анилина, привело к выводу, что ориентировка адсорбированных молекул может изменяться в зависимости от потенциала [7]. Особенно ярко эти явления сказываются на С, ф-кривых. На рис. 7 даны С, ф-кривые 0,1 М раствора анилина на фоне KCl [34]. На кривой имеются два пика, и на первый взгляд она схожа с кривыми предельных алифатических соединений. Более детальное рассмотрение приводит к иным выводам. Оказывается, что катодный пик действительно является пиком адсорбции—десорбции, ограничивающим область адсорбции анилина. Однако при переходе к потенциалам более положительным, чем потенциал анодного пика, как это видно из сопоставления электрокапиллярных кривых раствора анилина и фона (рис. 8), анилин не десорбируется. Адсорбированные молекулы ани-

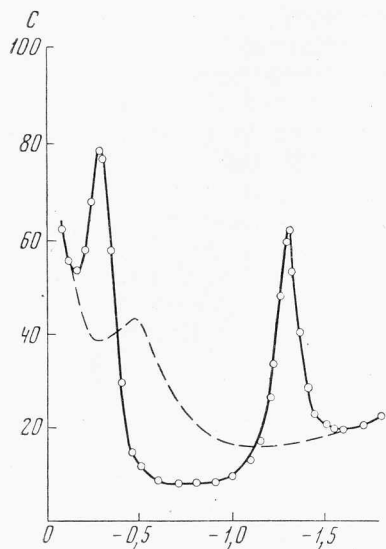


Рис. 7. Зависимость дифференциальной емкости C от потенциала для ртути в $0,1 \text{ M C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + 1 \text{ н. KCl}$. Пунктирная кривая для ртути в 1 н. KCl . C в мкф/см^2 , потенциалы по н. к. э. [34]

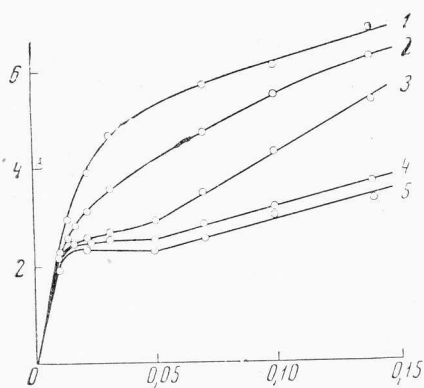


Рис. 9. Зависимость адсорбции от концентрации анилина в присутствии 1 н. KCl при различных значениях ϕ (н. к. э.). 1— $\phi = -0,5$; 2— $\phi = -0,4$; 3— $\phi = -0,3$; 4— $\phi = -0,2$; 5— $\phi = -0,1$ [34]

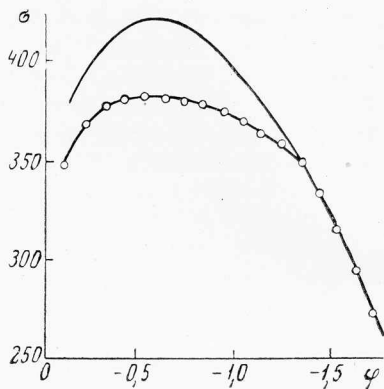


Рис. 8. Электрокапиллярные кривые растворов 1 н. KCl (верхняя кривая) и $1 \text{ н. KCl} + 0,1 \text{ M C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ (нижняя кривая). ϕ по н. к. э. [34]

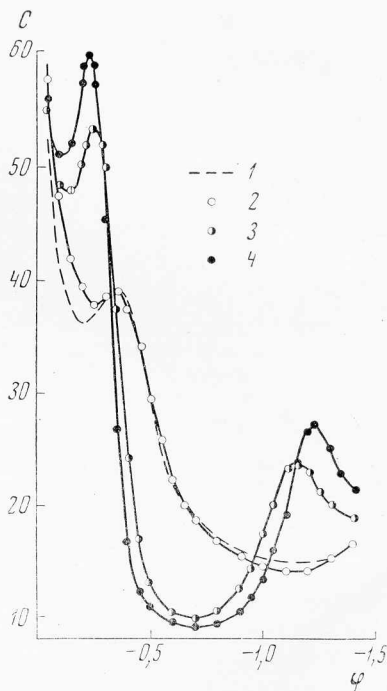


Рис. 10. Зависимость дифференциальной емкости C от потенциала для ртути в растворах $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{HCl}$: 1— $0,1 \text{ н. HCl}$; 2— $0,1 \text{ н. HCl} + 0,1 \text{ M C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$; 3— $0,06 \text{ н. HCl} + 0,1 \text{ M C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$; 4— $0,04 \text{ н. HCl} + 0,1 \text{ M C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$

лина лишь меняют свою ориентацию, переходя от несколько наклонного к вполне плоскому расположению на границе раздела. При таком плоском расположении адсорбированный анилин, как видно из рис. 7, практически не оказывает влияния на дифференциальную емкость, иначе говоря, оттягивание π -электронов к поверхности металла приводит к тому, что на границе между анилином и раствором появляются положительные заряды, заменяющие заряды поверхности металла в двойном электрическом слое. В определенной области потенциалов изменение ориентировки адсорбированных молекул анилина может происходить и при постоянном потенциале в зависимости от концентрации анилина. Это приводит к появлению изотерм адсорбции аномальной формы (рис. 9): в этой области потенциалов при росте концентрации вначале достигается предельное заполнение поверхности молекулами анилина, соответствующее их плоскому расположению, а затем происходит дальнейший рост адсорбции, обусловленный приближением молекул анилина к вертикальному положению. Анодный пик на C , ϕ -кривой рис. 7 является, таким образом, пиком реориентации. Пики реориентации отличаются от пиков адсорбции—десорбции также частотной зависимостью. Плоское расположение молекулы сохраняется в гораздо более широком интервале потенциалов в случае протонированной молекулы $C_6H_5NH_3^+$. Как видно из рис. 10, C , ϕ -кривая в 0,1 М $C_6H_5NH_2 + 0,1$ н. HCl почти совпадает с кривой 0,1 н. HCl [35]. Хотя адсорбируемость ионов $C_6H_5NH_3^+$ и значительно меньше, чем адсорбируемость молекул $C_6H_5NH_2$, исчезновение эффекта снижения емкости нельзя объяснить малой величиной заполнения, так как $\Delta\sigma_{Hg}$ в кислом растворе указанной концентрации составляет все же около 7 *дин/см*. Плоско расположенные частицы $C_6H_5NH_3^+$ оказывают на емкость двойного электрического слоя почти столь же малое влияние, как тонкий слой металлического проводника. В растворах, содержащих избыток $C_6H_5NH_2$, по сравнению с HCl , выступают характерные особенности C , ϕ -кривой анилина. К выводу о малой зависимости заряда поверхности от покрытия ее ионами анилина приводят и электрокапиллярные измерения Геровича и Поляновской [28], Бломгрена и Бокриса [29], Конвея и Баррадаса [30].

Расположение молекул ароматических соединений на границе раздела оказывает решающее влияние на взаимодействие между ними, а следовательно и на форму адсорбционной изотермы. Плоско расположенные молекулы отталкивают друг друга; по мере перехода к наклонному положению появляется возможность наряду с отталкиванием параллельно расположенных диполей, ван-дер-ваальсовского притяжения между адсорбированными молекулами, которое делается преобладающим при достаточно отрицательных потенциалах по мере приближения ориентировки молекул к вертикальному. Количественная картина этих явлений определяется взаимоотношением дипольного и ван-дер-ваальсовского эффектов и различна для различных ароматических соединений. Изменение формы адсорбционной изотермы особенно резко проявляется в случае пиридина и его производных [36, 37, 38]. К сожалению, не имеется пока достаточных данных об адсорбционном поведении этой группы соединений на границе с воздухом.

Последнее время в нашей лаборатории было исследовано адсорбционное поведение некоторых перфторированных ароматических соединений: перфторанилина, перфторфенола и перфторбензойной кислоты [39, 40]. Оттягивание электронов атомами фтора приводит к резкому уменьшению π -электронного взаимодействия адсорбированных молекул со ртутью, вследствие чего, в частности, полностью исчезает столь ха-

рактерная для ароматических соединений адсорбция на положительно заряженной поверхности (рис. 11). Однако плоское расположение адсорбированных молекул, благодаря которому дипольная связь $C-F$ приходит в соприкосновение со ртутью, приводит к отличиям в адсорбционном поведении перфторированных ароматических соединений по сравнению с перфторированными соединениями жирного ряда. Так например, хотя увеличение адсорбируемости при переходе от анилина к перфторанилину на границе со ртутью и значительно меньше, чем на границе с воздухом, все же при этом переходе наблюдается возраста-

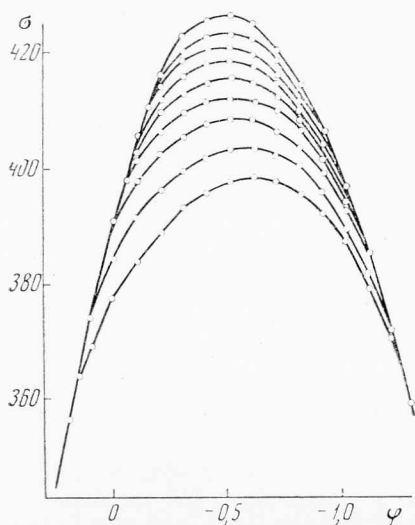


Рис. 11. Электрокапиллярные кривые растворов 0,1 н. $Na_2SO_4 + C_6F_5OH$. Концентрация C_6F_5OH сверху вниз: 0; $1,13 \cdot 10^{-3}$; $2,26 \cdot 10^{-3}$; $4,53 \cdot 10^{-3}$; $9,06 \cdot 10^{-3}$; $1,81 \cdot 10^{-2}$; $3,62 \cdot 10^{-2}$; $7,25 \cdot 10^{-2}$ и 0,145 М [40]

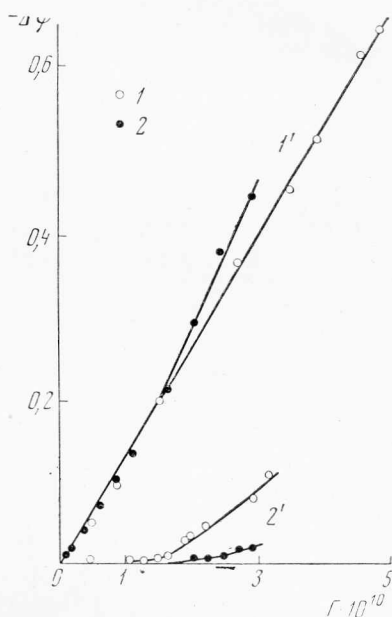


Рис. 12. Зависимость адсорбционного потенциала от величины адсорбции пентафторфенола — 1 и пентафторанилина — 2: 1' — на границе воздух/раствор; 2' — на границе ртуть/раствор [40]

ние, а не падение адсорбируемости, как это имело место, например, при переходе от масляной к перфтормасляной кислоте [22].

Благодаря тому, что молекулы перфторированных анилина и фенола при адсорбции на границе с воздухом располагаются «на ребро», часть атомов фтора оказывается обращенными наружу. В результате возникают высокие отрицательные разности потенциалов между воздухом и растворами этих соединений. На границе со ртутью, вследствие плоского расположения этих молекул, а также под влиянием тех факторов, которые разбирались выше, эти эффекты почти исчезают (рис. 12). Соотношение величин адсорбционных потенциалов на обеих границах раздела в этом случае существенно отлично от того, которое мы наблюдаем в случае фенолов.

В заключение сопоставления адсорбционного поведения на обеих границах раздела следует указать еще на одно интересное различие. Как известно со времен классических работ Лэнгмюра, адсорбция на границе растворов низкомолекулярных органических соединений с воздухом заканчивается образованием монослоя. На границе со ртутью,

как показали впервые Фрумкин, Городецкая и Чугунов [41] на примере капроновой кислоты и фенола, при концентрациях, близких к насыщению, образуются полимолекулярные слои. Результат этот получил многократное подтверждение в последующих работах измерениями электрокапиллярных кривых и дифференциальной емкости [40—43]. Детали строения этих полимолекулярных слоев до сих пор не определены. Обращению их может способствовать как более плоская ориентация адсорбированных молекул на границе со ртутью, так и ван-дер-ваальсовское взаимодействие адсорбированных молекул с ней. Тот факт, что появление полислоев в растворах капроновой кислоты не сказывается на величине $\Delta\varphi_{\varepsilon=0}$, показывает, что в этом случае образование двойного слоя не является промежуточной стадией при переходе от монослоя к полислоям. По-видимому, на монослой сразу появляется (может быть в виде островков) четное число дополнительных слоев с ориентировками, обеспечивающими компенсацию дипольных эффектов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каганович Р. И., Герович В. М., Осотова Т. Г. Докл. АН СССР, **155**, 89, 1964.
2. Каганович Р. И., Герович В. М. Электрохимия, **2**, 977, 1966.
3. Майзлиш Р. С., Твердовский И. П., Фрумкин А. Н. Ж. физ. химии, **28**, 87, 1954.
4. Kenrick. Z. phys. Chem., **19**, 625, 1896.
5. Frumkin A. Z. phys. Chem., **111**, 190, 1924.
6. Фрумкин А. Н., Дамаскин Б. Б., Сурвила А. А. Электрохимия, **1**, 738, 1965.
7. Frumkin A. Coll. Symp. Ann., **7**, 89, 1930; Ergebn. exakt. Naturwiss., **7**, 235, 1928.
8. Фрумкин А. Н., Дамаскин Б. Б., Герович В. М., Каганович Р. И. Докл. АН СССР, **158**, 706, 1964.
9. Mott N., Parsons R., Watts-Tobin R. Philos. Mag., **7**, 483, 1962.
10. Frumkin A. Z. Phys., **35**, 792, 1926.
11. Frumkin A., Damaskin B. Modern Aspects of Electrochemistry; Bockris J. O'M. and Conway B. ed. Butterworths, London, 1964, p. 149.
12. Frumkin A. Z. phys. Chem., **116**, 466, 1925.
13. Леркх Р., Дамаскин Б. Б. Ж. физ. химии, **38**, 1160, 1964.
14. Proskurnin M., Frumkin A. Trans. Faraday. Soc., **31**, 110, 1935.
15. Frumkin A., Damaskin B. J. Electroanal. Chem., **3**, 36, 1962.
16. Дамаскин Б. Б. Ж. физ. химии, **37**, 2483, 1963; Дамаскин Б. Б., Григорьев Н. Б. Докл. АН СССР, **147**, 135, 1962.
17. Дамаскин Б. Б. Электрохимия, **1**, 1123, 1965.
18. Hansen R., Minturn R. and Hickson D. J. Phys. Chem., **60**, 1185; 1956; **61**, 953, 1957; Hansen R., Kelsh D. and Grantham D. J. Phys. Chem., **67**, 2316, 1963.
19. Bockris J. O'M., Devanathan M. and Müller K. Proc. Roy. Soc., **A 274**, 55, 1963; Каганович Р. И., Герович В. М., Гусакова О. Ю. Электрохимия, **3**, № 8, 1967.
20. Klevens H., Davies J. Proc. 2-nd Int. Congr. Surf. Activity, London, Butterworths, 1957, p. 31.
21. Barnett M., Zisman W. J. Phys. Chem., **63**, 1911, 1959.
22. Фрумкин А. Н., Кузнецов В. А., Каганович Р. И. Докл. АН СССР, **155**, 175, 1964; Кузнецов В. А., Матюшенко Л. А., Каганович Р. И. Электрохимия, **1**, 369, 1965; Кузнецов В. А., Дамаскин Б. Б. Электрохимия, **1**, 488, 1965.
23. Kamiński B. and Marczevska-Chromowa H. Bull. Acad. Pol. Sci., ser. chim., **10**, 143, 1962.
24. Jofa S., Frumkin A., Tschugunoff P. Acta physicochim. URSS, **1**, 883, 1935.
25. Cherneva E. and Gorodetskaya A. Acta physicochim. URSS, **4**, 75, 1936.
26. Schapink E., Oudemans M. Leu K. and Helle J. Trans. Faraday Soc., **56**, 415, 1960.
27. Parsons R. Proc. Roy. Soc. A, **261**, 79, 1961.
28. Герович М. А. Докл. АН СССР, **96**, 543, 1954; **105**, 1278, 1955.

29. Blomgren E. and Bockris J. O'M. J. Phys. Chem., **63**, 1475, 1963; Blomgren E., Bockris J. O'M. and Jesh C. J. phys. Chem., **65**, 2000, 1961.
30. Conway B. and Barradas R. Electrochim. Acta, **5**, 319, 1961; Conway B., Barradas R., Hamilton P. and Parry J. J. Electroanalyt. Chem., **10**, 485, 1965.
31. Фрумкин А. Н., Каганович Р. И. и Бит-Попова Э. С. Докл. АН СССР, **141**, 670, 1961.
32. Dojlido J. and Behr B. Roczn. Chem., **37**, 1043, 1963.
33. Frumkin A., Donde A. and Kulvarskaya R. Z. phys. Chem., **123**, 21, 1926.
34. Дамаскин Б. Б., Мишутушкина И. П., Герович В. М. и Каганович Р. И. Ж. физ. химии, **38**, 1797, 1964; Damaskin B. Electrochim. Acta, **9**, 231, 1964.
35. Дяткина С. Л., Дамаскин Б. Б. Электрохимия, **2**, 1340, 1966.
36. Gierst L. Trans. Philadelphia Symp. Electrode Processes, E. Yeager ed. Wiley N. Y., 1959, p. 294.
37. Ключкина Л. Д., Дамаскин Б. Б. Изв. АН СССР, ОХН, **1963**, 1022.
38. Nürnberg H. and Wolff F. Collect. Czechosl. Chem. Commun, **30**, 3997, 1965.
39. Кузнецов В. А., Дамаскин Б. Б. Электрохимия, **1**, 1153, 1965.
40. Дамаскин Б. Б., Андрусев М. М., Герович В. М., Каганович Р. И. Электрохимия, **3**, 667, 1967.
41. Frumkin A., Gorodetskaja A. and Tschugunoff P. Acta physicochim. URSS, **1**, 12, 1934; Мелик-Гайказян В. И. Ж. физ. химии, **26**, 560, 1952.
42. Loveland J., Elving P. J. phys. Chem., **56**, 935, 1952.
43. Дамаскин Б. Б., Герович В. М., Гладких И. П., Каганович Р. И. Ж. физ. химии, **38**, 2495, 1964.

Поступила в редакцию
10. 3 1967 г.

Кафедра
электрохимии