

*// Ученые записки МГУ. Вып. 144
Теорет. и физ. химия. 1955. С. 301-311*

А. Н. ФРУМКИН, З. А. ИОФА, М. А. ГЕРОВИЧ и А. И. ФЕДОРОВА

К ИСТОРИИ КАФЕДРЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ МГУ

До Великой Октябрьской социалистической революции электрохимические исследования в Московском государственном университете велись в области растворов электролитов, электродных потенциалов и электролиза. Большое историческое значение имели работы профессора И. А. Каблукова, впервые указавшего пути к объединению гидратной теории Д. И. Менделеева и теории электролитической диссоциации С. Аррениуса, исследовавшего электрохимические свойства неводных растворов и открывшего явление аномальной электропроводности. В качестве автора хорошо известного учебника физической химии и электрохимии (1-е издание в 1902 г.) И. А. Каблуков много способствовал распространению электрохимических знаний в нашей стране. Слова И. А. Каблукова «без знания электрохимии нельзя приступить к решению многих вопросов не только в области минеральной, но и органической химии; на законах электрохимии основаны методы исследования различных вопросов химической механики...» полностью сохраняют свое программное значение и в настоящее время. Значительно опередили свое время работы профессора физики Московского университета А. П. Соколова, впервые применившего переменные токи для определения емкости электродов (1887 г.).

После Октябрьской революции электрохимические работы в МГУ получили более широкое развитие. Под руководством профессора Е. И. Шпитальского сотрудниками и студентами в лаборатории физической химии проводились научно-исследовательские работы по отдельным вопросам теоретической и технической электрохимии. Среди последних следует назвать работу по изучению электрохимического способа получения бертолетовой соли по заданию комиссии «Берсоль» ВСНХ. В этой работе было уточнено влияние различных факторов на электрохимическое образование бертолетовой соли, что позволило передать в производство метод ее получения. Развитием этой работы явилось изучение условий образования перхлоратов, а также исследование отдельных вопросов хлорного электролиза.

С 1923 года велись работы для треста «Лакокраска» по рационализации устаревших методов производства минеральных красок и разработке новых методов, в техническом отношении более совершенных и менее вредных для здоровья рабочих, занятых в этих производствах. На основе использования ванн с двойными проточными диафрагмами были разрабо-

таны новые электролитические способы получения свинцового глета и окиси меди, из которых затем получались свинцовые и медные краски. Эти методы были в дальнейшем внедрены на заводах треста «Лакокраска».

В этих и некоторых других прикладных работах принимали участие Н. Н. Петин, З. А. Иофа, А. В. Командин, В. В. Монбланова и другие. Особо нужно отметить работы по изучению процесса электрополировки металлов, открытого Е. И. Шпитальским в 1911 году.

Одновременно в этот же период велись теоретические исследования некоторых электродных процессов. Так, исследовалась природа водородного перенапряжения на ртути и на других металлах и кислородного перенапряжения на платиновом аноде. В основу этих исследований, проводившихся профессором Е. И. Шпитальским, было положено представление о наличии переходного сопротивления на электродах, обуславливающего значительную часть измеряемого перенапряжения при прохождении тока; поэтому перенапряжение измерялось после размыкания тока при помощи коммутатора специальной конструкции.

В работе М. Я. Кагана изучалось влияние предварительной анодной и катодной обработки платины и палладия на их каталитическую активность в реакции разложения перекиси водорода.

Из более поздних электрохимических работ, проводившихся на кафедре физической химии, необходимо отметить исследование Н. И. Кобозева и Н. И. Некрасова по механизму выделения водорода на различных металлах, появившееся в 1930 году. В этой работе впервые было указано на связь между величиной водородного перенапряжения и энергией адсорбции атомов водорода на металле и учтена возможность параллельного протекания процессов, приводящих к удалению адсорбированных атомов водорода с поверхности электрода по различным механизмам. Н. И. Кобозев и Н. И. Некрасов высказали также предположение о непосредственной эмиссии атомов водорода с поверхности электрода в объем раствора.

В работе Н. И. Кобозева и В. В. Монблановой изучался процесс диффузии водорода через палладий. Была установлена зависимость скорости этой диффузии от потенциала катода и присутствия растворенных веществ как с поляризационной, так и с диффузионной стороны электрода.

Развитие работ в области электрохимии к концу 20-х годов привело к образованию на кафедре физической химии специальности электрохимии.

К этому времени в связи с выполнением плана ГОЭЛРО, разработанного В. И. Лениным, появились предпосылки для широкого ведения исследовательских работ в области электрохимии и для развития электрохимических производств, которые в дореволюционной России находились в зачаточном состоянии. Для этого потребовалась организация подготовки квалифицированных специалистов университетского типа.

В связи с этим определилась необходимость организации в Московском государственном университете самостоятельной кафедры электрохимии, которая и была оформлена в 1933 году на базе существовавшей электрохимической специальности.

Заведование кафедрой было возложено на А. Н. Фрумкина, под непосредственным руководством которого проводилась вся научно-исследовательская работа. В период организации кафедры ближайшими сотрудниками А. Н. Фрумкина являлись З. А. Иофа и А. И. Шлыгин, работавшие и ранее в области электрохимии как сотрудники кафедры физической химии. Позднее в коллектив сотрудников кафедры включились М. А. Герович, В. И. Нестерова и другие. После Великой Отечественной войны в связи с развитием научно-исследовательских работ при факультете

и Научно-исследовательском институте химии количество проблем, разрабатываемых на кафедре, в том числе договорных тем прикладного характера, сильно возросло, что привело к дальнейшему увеличению штата кафедры. Были оставлены при кафедре окончившие химфак МГУ А. И. Федорова, В. С. Багоцкий и привлечен ряд новых сотрудников: А. Д. Обручева, С. Я. Мирлина, Н. Б. Моисеева, Р. И. Каганович.

Связь кафедры с производством осуществлялась путем проведения работ по темам прикладного характера совместно с рядом отраслевых институтов и лабораторий. Наряду с этим работниками кафедры систематически оказывалась консультативная помощь как прикладным институтам, так и заводам.

Теоретические работы кафедры в значительной мере определились развитием того нового направления электрохимической кинетики, которое наметилось с начала 30-х годов. В более ранних работах обычно предполагалось, что скорость электрохимического процесса определяется вторичными химическими превращениями; на этом новом этапе центр внимания был перенесен на кинетику элементарного электрохимического акта разряда. А. Н. Фрумкиным было показано, какое значение при этом имеет строение двойного электрического слоя на границе металл—раствор. Это позволило вывести количественные закономерности теории замедленного разряда, связывающие скорость процесса с потенциалом электрода и составом раствора. Первые применения этих представлений относились к истолкованию явлений водородного перенапряжения; в дальнейшем они были распространены и на другие электродные процессы, в частности, на реакции электровосстановления, в предположении, что первичный акт этих реакций заключается в присоединении электрона к реагирующей частице. Для проверки этих представлений необходимо было получить большой опытный материал, способный дать объективный критерий правильности новых идей.

Первые работы по измерению перенапряжения водорода на ртути и свинце проводились кафедрой электрохимии совместно с Институтом им. Л. Я. Карпова (З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов и др.). Значительное внимание было при этом уделено усовершенствованию экспериментальной методики, что позволило получить более точные значения водородного перенапряжения на этих металлах. Было показано, что в согласии с требованиями теории адсорбция анионов повышает, а адсорбция катионов понижает скорость разряда ионов водорода.

В работе З. А. Иофа и А. Н. Колычева была разработана методика измерения водородного перенапряжения на капельном ртутном электроде; авторам впервые удалось показать, что при учете всех источников ошибок капельный и стационарный электроды приводят к тем же значениям водородного перенапряжения. В. С. Багоцким было показано, что влияние концентрации кислоты и нейтральных электролитов на водородное перенапряжение как в небуферных, так и в буферных растворах находится в полном согласии с выводами теории замедленного разряда А. Н. Фрумкина.

Подтверждением справедливости теории явилось также исследование перенапряжения водорода в щелочных растворах, проведенное методом измерения скорости разложения амальгам щелочных металлов в разбавленных растворах щелочей (З. А. Иофа, О. Л. Капцан и др.). Особо убедительны результаты опытов О. Л. Капцан, показавших, что добавление в раствор щелочи катионов органического основания не понижает, а, в противоположность кислым растворам, повышает скорость выделения водорода, как этого и нужно было ожидать в тех случаях, когда реагирующей частицей является молекула воды, а не ион водорода.

На практике во многих случаях применяются концентрированные растворы кислот (при электролизе, травлении металлов, в свинцовых аккумуляторах, гальванических элементах и пр.). Поэтому в ряде работ, проведенных З. А. Иофа, была изучена скорость разряда ионов водорода на ртутном и свинцовом катодах и в концентрированных растворах серной, соляной, бромистоводородной и хлорной кислот в широких интервалах концентраций и впервые получены надежные значения водородного перенапряжения для такого рода систем.

В полуколичественном виде теорию замедленного разряда удалось распространить и на концентрированные растворы. При этом было показано, что для понимания явлений, наблюдающихся в крепких растворах, необходимо учесть как уменьшение энергии гидратации ионов водорода, так и внедрение анионов в двойной слой.

В работах З. А. Иофа, К. Микулина и В. Степановой была подробно изучена температурная зависимость водородного перенапряжения на ртутном электроде и получены наиболее надежные значения энергий активации реакции разряда иона водорода; ими было показано, что зависимость температурного коэффициента от состава раствора находится в согласии с выводами теории.

В кандидатских диссертациях Н. В. Николаевой и Е. П. Андреевой было исследовано действие поверхностно активных органических веществ различных классов на скорость разряда ионов водорода на ртутном катоде. Показано, что действие это проявляется только при тех потенциалах, при которых органическое вещество адсорбируется на поверхности электрода. Развита теория каталитического ускорения этой реакции в присутствии слабых органических оснований. Установлен ряд зависимостей между строением катионов органических оснований и эффективностью их воздействия на величину водородного перенапряжения, что дало также возможность осветить некоторые вопросы теории ингибиторов коррозии.

Работы кафедры электрохимии значительно способствовали развитию и признанию теории замедленного разряда, которая в настоящее время прочно вошла в нашу и мировую электрохимическую науку.

Исследования, проводившиеся на кафедре электрохимии по изучению более простых электрохимических реакций, как реакции разряда ионов водорода и ионизации металлов, в дальнейшем послужили теоретической основой для изучения более сложных реакций и в том числе коррозионных процессов. Работы в последнем направлении возникли на кафедре в связи с выполнением заданий прикладного характера.

Первое систематическое исследование коррозионных процессов, начатое в 1943 году и проводившееся З. А. Иофа, М. А. Геровичем, Р. И. Каганович и др., было посвящено исследованию причин коррозии металлов и сплавов в системах охлаждения солевыми и органическими антифризами двигателей внутреннего сгорания в различных условиях эксплуатации. В этих работах было, в частности, показано, что некоторые органические вещества, добавленные в антифриз, способны замедлить скорость коррозии применяемых металлов и сплавов.

Указанное исследование положило начало развитию работ по изучению коррозии и механизма действия ингибиторов, проводившихся в последующие годы под руководством профессора З. А. Иофа.

В диссертационной работе В. А. Кузнецова методом снятия поляризационных кривых изучалось влияние ингибиторов на скорость растворения железа в соляной кислоте. Показано, что при коррозии чистого железа в кислых растворах катионы органических оснований в соответствии с выводами из теории замедленного разряда понижают ско-

рость растворения железа. Чистые спирты и кислоты жирного ряда мало адсорбируются на поверхности металла и поэтому не оказывают влияния на коррозию железа в этих условиях.

В диссертационной работе В. Г. Синдюкова с аналогичной точки зрения была изучена кинетика растворения никеля в соляной и серной кислотах в широком интервале концентраций и влияние на нее различных органических веществ.

В работе, проводившейся по заданию Научно-исследовательского элементарно-электроугольного института, изучались процессы, происходящие на положительном угольном электроде, и условия пассивации цинкового электрода при его анодном растворении в щелочном электролите элементов воздушной деполяризации (С. Я. Мирлина и Н. Б. Монсеева).

В работах З. А. Иофа с Л. А. Медведевой, К. А. Шарифовым, Э. Ляховецкой и Г. Рождественской было показано, что добавление небольших количеств галоидных солей (особенно бромистых или иодистых) к раствору серной кислоты повышает перенапряжение катодного выделения водорода на железе, а также перенапряжение анодного растворения. Результатом этих эффектов является существенное замедление саморастворения железа.

Обнаруженное действие галоидных ионов противоположно их действию в случае других металлов, например, ртути: в последнем случае адсорбированные галоидные ионы в двойном слое ускоряют процесс разряда ионов водорода. Наблюдаемое противоречие было объяснено существованием прочной связи между железом и галоидными ионами и образованием поверхностных соединений галоида с железом, имеющих дипольный характер. Возникновение таких адсорбционных соединений было подтверждено непосредственным измерением адсорбции ионов иода на железе при помощи радиоактивного изотопа иода.

В этих работах было установлено, что присутствие галоидных ионов в кислоте имеет решающее влияние на эффективность действия ряда ингибиторов коррозии железа. Так, например, в серной кислоте азотсодержащие основания или альдегиды почти не влияют на скорость растворения железа. В соляной кислоте или в серной, содержащей небольшие количества бромистых или иодистых солей, те же органические вещества сильно замедляют коррозию железа. Это явление было объяснено смещением нулевой точки железа в результате образования адсорбционных соединений галоидов с металлом. В серной кислоте при потенциале саморастворения поверхность железа заряжена положительно, поэтому катионы органических соединений не адсорбируются. В присутствии же галоидных ионов нулевая точка сдвигается в сторону более положительных потенциалов, поверхность железа при потенциале саморастворения заряжается отрицательно, и катионные ингибиторы получают возможность адсорбироваться и проявлять свои ингибирующие свойства.

Развитием этих работ явилось исследование действия ингибиторов на водородную хрупкость железа и стали, появляющуюся при травлении их кислотами. Было показано, что галоидные ионы как сами, так и в особенности в присутствии ингибиторов, несмотря на значительное увеличение водородного перенапряжения, существенно уменьшают наводороживание и связанную с этим хрупкость даже в тех случаях, когда в кислотах присутствуют сильно увеличивающие хрупкость мышьяковистые соединения.

В работах кафедры уделялось внимание изучению капельного ртутного электрода, применяемого в полярографическом анализе. Использование его при исследовании кинетики электродных процессов в более ранний период развития этой области сильно затруднялось непониманием

природы так называемых полярографических максимумов, появляющихся на поляризационных кривых. Ряд работ кафедры существенно способствовал выяснению механизма этого явления, связанного с тангенциальными движениями поверхности ртути (З. А. Иофа, В. В. Лосев, И. И. Третьяков).

Значительное внимание было уделено сотрудниками кафедры исследованию реакции катодного восстановления кислорода, с которой мы часто встречаемся в химических источниках тока, при коррозии металлов, электролизе в присутствии воздуха и т. д. Начало этим исследованиям было положено на кафедре работой З. А. Иофа, Е. П. Андреевой и Я. Б. Шимшелевича. В работах В. С. Багоцкого, И. Е. Яблоковой и Д. Л. Мотова удалось установить механизм восстановления кислорода и возникающей из него перекиси водорода на ртутном электроде. Они показали, что при восстановлении кислорода в перекись водорода медленной стадией является присоединение электрона к молекуле кислорода с образованием отрицательно заряженного иона O_2^- , который затем уже присоединяет ион водорода, переходя в молекулу HO_2 , легко восстанавливающуюся до перекиси водорода. Восстановление перекиси водорода также начинается с присоединения одного электрона: при этом происходит разрыв связи между атомами кислорода с образованием легко восстанавливающегося радикала гидроксила и иона гидроксила. И в этом случае присоединение иона водорода происходит лишь в последующей стадии перехода иона гидроксила в воду. Последовательное развитие этих представлений привело к выводу об обратимости окислительно-восстановительной системы кислород—перекись водорода в щелочных растворах на ртутном электроде, который был полностью подтвержден на опыте.

Если приписывать основное значение в реакции электровосстановления электрохимической стадии присоединения электрона, то естественно искать связь между кинетикой реакции и распределением зарядов вблизи поверхности электрода. Наиболее ярко эта зависимость проявляется в случае реакций катодного восстановления анионов, подробное изучение общих закономерностей которых было проведено в работе Г. М. Флорианович и А. Н. Фрумкина. При восстановлении многих анионов (ион персульфата, некоторые комплексные анионы платины, железа, палладия, рутения) на ртутном электроде в достаточно разбавленных растворах наблюдается необычная зависимость скорости реакции от потенциала электрода. В то время как сдвиг потенциала в отрицательную сторону обычно приводит к ускорению реакции, в случае восстановления аниона в области нулевого заряда ртути наблюдается падение скорости реакции с увеличением поляризации, сменяющееся новым подъемом при дальнейшем возрастании отрицательного потенциала. Такая аномальная зависимость тока от потенциала при восстановлении анионов в разбавленных растворах может быть объяснена на основе теории замедленного разряда при учете отталкивания аниона отрицательно заряженной поверхностью металла. На основе этих теоретических представлений можно было предположить, что при восстановлении анионов на других электродах спад тока должен наблюдаться при других потенциалах, соответствующих точкам нулевого заряда этих металлов. Этот вывод удалось проверить (Н. В. Николаева и др.) на свинцовом, кадмиевом и платиновом электродах. Полученные в этих работах данные подтвердили применимость теории замедленного разряда к процессу восстановления анионов и показали, что определение зависимости силы тока при восстановлении анионов от потенциала в разбавленных растворах может служить новым методом определения положения нулевых точек металлов. При исследова-

нии электровосстановления некоторых комплексных анионов платины (Н. В. Николаева, В. Н. Преснякова) было показано, что определение зависимости тока от потенциала в присутствии посторонних электролитов может быть использовано для исследования кинетики обменных реакций комплексных соединений в растворах электролитов. Эти работы имеют значение для развития физико-химии комплексных соединений.

На кафедре начало развиваться исследование механизма анодных процессов. Методом меченых атомов М. А. Геровичем и Р. И. Каганович изучен механизм анодного образования персульфата. Изучение кинетики анодного окисления водорода на вращающемся платиновом электроде А. И. Федоровой и Э. А. Айказяном позволило определить значение коэффициента диффузии растворенного молекулярного водорода и установить, что появление поверхностных окислов и адсорбция анионов на платине делают ее пассивной по отношению к реакции ионизации водорода.

Значительное число работ кафедры было посвящено исследованию электрохимическими методами состояния поверхности электродов из благородных металлов, что позволило глубоко проникнуть в механизм возникновения электродного потенциала газовых электродов. Начало этому направлению было положено совместными исследованиями А. Н. Фрумкина и А. И. Шлыгина (1932—1937 гг.).

В основу этих исследований было положено комбинированное применение двух методов: снятия кривых заряжения и прямого определения изменений концентраций, вызываемых образованием двойного слоя на поверхности электрода. Эффективность обоих методов связана с использованием большой величины поверхности, например, поверхности платинированного платинового электрода, делающей возможным как детальное исследование свойств адсорбционных слоев снятием кривых заряжения в близких к равновесным условиям, так и измерение изменений состава раствора в присутствии электрода.

Исследования, проведенные методом кривых заряжения, позволили определить такие важные характеристики электродов, как величину истинной поверхности, адсорбционную способность по отношению к электрохимически активным газам и энергию связи последних.

Предложенный метод впервые позволил изучать состояние поверхности газового электрода в интервале потенциалов от обратимого водородного электрода до обратимого кислородного. Полученные кривые заряжения показывают, что в начальных стадиях анодной поляризации насыщенного водородом электрода, в так называемой водородной области, потенциал медленно растет с увеличением пропущенного количества электричества, дальше следует область двойного слоя, где потенциал меняется быстро и, наконец, в области окисления платины рост потенциала снова замедляется.

Был установлен вид адсорбционной изотермы водорода на платине, характеризующейся линейной зависимостью между адсорбированным количеством и логарифмом давления водорода и вошедшей в науку под названием логарифмической. Эта форма изотермы, количественная теория которой была развита М. И. Темкиным, указывает на неоднородность поверхности или на наличие отталкивательного взаимодействия между адсорбированными атомами; таким образом, снятие адсорбционных изотерм с помощью электрохимических измерений становится новым методом исследования энергетической структуры поверхности металла.

В 1932 году А. И. Шлыгиным впервые была исследована количественная зависимость между изменением потенциала электрода и адсорбцией соответствующих ионов электролитов, что позволяет непосредственно определить структуру двойного слоя. Сопоставление результатов этих и

последующих измерений (В. И. Медведовский, А. И. Платонов) с кривыми заряжения позволили А. Н. Фрумкину и А. И. Шлыгину дать полную теорию возникновения скачка потенциала на металлах, адсорбирующих водород и кислород, и показать, что в этом случае равновесие между металлом и раствором может устанавливаться только благодаря участию в образовании разности потенциалов на границе электрод—раствор как ионов двойного слоя, так и атомов адсорбированного газа, причем в некоторых случаях решающую роль играют ионы двойного слоя, а в других—адсорбированные атомарные слои.

А. И. Шлыгиным с сотрудниками была показана эффективность электрохимических методов при изучении некоторых проблем адсорбции и катализа (спекание и отравление). Как было установлено, спекание не только вызывает уменьшение истинной поверхности, но и приводит к изменению формы адсорбционной изотермы водорода в направлении, характерном для уменьшения неоднородности поверхности. Показано, что адсорбированный кислород стабилизирует кристаллиты платины.

При исследовании отравления платины удалось вскрыть специфичность влияния различных ядов на адсорбируемость, энергию связи, кинетику ионизации адсорбированных атомов и разряда соответствующих ионов. Совокупность данных показала, что действие отравителя не может быть сведено к простому блокированию поверхности и определяется специфическими силами взаимодействия между отравителем, адсорбированными атомами и адсорбционными центрами поверхности. Установлено сверхэквивалентное вытеснение водорода отравителями (эффект дальнего действия), указывающее на то, что силы взаимодействия между отравителем и адсорбированными атомами проявляются уже на значительных расстояниях.

Подробное исследование механизма отравления платины ртутью и мышьяком было проведено в кандидатской диссертации Г. П. Хомченко. В частности, им было выявлено специфическое влияние ядов на энергию связи адсорбированных водорода и кислорода, на структуру двойного электрического слоя и потенциал нулевого заряда платины.

В дальнейшем Г. П. Хомченко и Г. Д. Вовченко аналогичными приемами изучили подвижность адсорбированных атомов яда и процесс регенерации отравленных катализаторов.

Методом кривых заряжения В. И. Нестерова исследовала адсорбцию кислорода на платинированной платине. Она показала, что этот процесс является медленно протекающим и что одновременно с адсорбцией происходит упрочнение связи атомов кислорода с поверхностью платины. Повышение температуры приводит к увеличению скорости указанных процессов, причем, однако, количества адсорбированного кислорода остаются недостаточными для образования на поверхности монослоя.

А. Д. Обручева тем же методом исследовала адсорбцию кислорода на гладкой платине. В этой работе было установлено, что между поведением платинированной и гладкой платины наблюдается резкое различие по отношению к реакции окисления. Тогда как на платинированной платине количество связанного кислорода не превышало количества, необходимого для образования монослоя, на гладкой платине происходит образование слоев окислов, по своей толщине в несколько раз превышающих мономолекулярные. Установлено также, что после длительного окисления гладкой платины наряду с кислородом, связанным на поверхности, в отличие от платинированной платины, обнаруживается и кислород, проникший вглубь металла.

Метод кривых заряжения вошел в практику научных и учебных исследований. Он применялся рядом отечественных и зарубежных ученых, в частности, явился отправным пунктом для постановки исследований электрохимического поведения других металлов, адсорбирующих водород и кислород.

Метод кривых заряжения был применен Н. А. Аладжаловой в Институте им. Л. Я. Карпова и А. И. Федоровой на кафедре электрохимии для исследования поведения системы палладий—водород в равновесных и неравновесных условиях.

В диссертационной работе А. И. Федоровой были определены равновесные давления водорода для системы палладий—водород при различных температурах в области фазового перехода и однородных бета-фаз. Найдено, что в области бета-фаз существует линейная зависимость между концентрацией и логарифмом давления водорода и что дифференциальная теплота растворения водорода в этой области линейно убывает с увеличением концентрации. А. И. Федоровой исследовалась электрохимическая кинетика фазового превращения в системе палладий—водород, а также кинетика разряда и ионизации водорода, растворенного в бета-фазе. Показано, что перенапряжение при фазовом превращении в системе палладий—водород в щелочных растворах определяется медленностью самой электрохимической реакции и неравновесным состоянием возникающей при этом новой фазы. Перенапряжение при разряде молекул воды на однородной бета-фазе и при ионизации растворенного в бета-фазе водорода равны между собой, не зависят от содержания водорода в бета-фазе и при достаточном отклонении от равновесия меняются по логарифмическому закону. Полученные результаты находятся в согласии с теорией замедленного разряда.

А. Д. Обручева и И. Л. Рубинштейн исследовали электрохимическое поведение иридированного электрода, а А. Ф. Лунев—родиевого электрода. Последним было обнаружено, что слой адсорбированного кислорода на родии обнаруживает свойства двухмерной фазы при заполнениях поверхности, которые еще недостаточны для образования монослоя.

В дальнейшем А. И. Шлыгиным был разработан ряд новых электрохимических методов исследования, применение которых в комплексе с обычными методами привело к развитию нового направления, которое можно определить как изучение адсорбционных, каталитических и электрокаталитических процессов электрохимическими методами. В настоящее время, успешно используя эти методы, А. И. Шлыгин с сотрудниками изучают проблемы спекания и отравления катализаторов, связь адсорбции и катализа, влияние структуры поверхности на свойства и поверхностную подвижность адсорбированных атомов и молекул, свойства смешанных и промотированных катализаторов, механизм электрокатализа и т. п.

Как известно, разности потенциалов на границе между раствором электролита и металлом складываются из скачка потенциала в двойном ионном слое, скачков потенциала, которые лежат в пределах самого металла, и скачков потенциала, вызванных адсорбцией и ориентацией растворенных молекул и ионов или молекул растворителя. Последние составляющие могут быть непосредственно наблюдаемы, как это было уже показано работами А. Н. Фрумкина в Институте им. Л. Я. Карпова в 1923—1928 гг., при измерении разностей потенциалов на свободной поверхности жидкостей. Поэтому исследование таких разностей потенциалов, представляющее значительный интерес и с точки зрения общей теории явлений адсорбции, имеет также существенное значение для развития учения об электродных потенциалах. Работы в этом направлении можно раз-

бить на три группы. К первой относятся исследования структуры поверхностного слоя чистой воды, разбавленных растворов солей и концентрированных кислот. Ко второй—работы по исследованию электрических свойств монослоев омега-галоидозамещенных кислот жирного ряда и адсорбции ионов на монослоях жирных кислот. Наконец, к третьей группе относятся работы по исследованию механизма распространения неполярных органических соединений на поверхности электролитов.

Существенным результатом работы М. А. Геровича по измерению контактной разности потенциалов на поверхности разбавленных растворов солей и чистой воды явилось подтверждение представления об ориентации молекул воды в поверхностном слое, при которой конец отрицательного диполя направлен к границе раздела раствор/воздух.

В связи с этим исследованием, а также с целью проверки отсутствия влияния α -излучения радиоактивного зонда на измеряемый скачок потенциала, особенно при измерениях с разбавленными растворами, был разработан новый метод измерения контактных потенциалов с применением горизонтальной струи.

Интересные результаты были получены в работе аспиранта Б. С. Гуренкова, который на основании сопоставления результатов определений адсорбционных скачков потенциала на границах концентрированных растворов кислот с воздухом и с ртутью установил далеко идущий параллелизм в электрических свойствах адсорбированных слоев этих кислот на обеих границах раздела, указывающий на одинаковую природу возникающих скачков потенциала.

Переходя ко второй группе работ, следует указать на исследование З. А. Иофа и П. Чугунова, в котором на основании измерений контактных потенциалов в галоидозамещенных жирных кислотах было показано, что введение атома галоида в молекулу жирной кислоты вызывает отрицательное заряджение поверхности, увеличивающееся по мере удаления атома галоида от карбоксильной группы.

В работах М. А. Геровича и Д. С. Варгина были исследованы электрические свойства монослоев омега-галоидозамещенных жирных кислот с длинными углеводородными цепями. Как и следовало ожидать на основании результатов предыдущей работы, в этом случае ориентация связи С—галоид приводит к высоким отрицательным значениям скачка потенциала, достигающим 0,9 вольта. Величины дипольных моментов связей С—галоид, вычисленные на основании этих измерений, впервые сошлись со значениями дипольных моментов тех же связей, определенных обычными методами.

В этих работах было также установлено влияние присутствующих в растворе ионов меди, цинка и алюминия на электрические и механические свойства исследованных монослоев.

В связи с полученными результатами было проведено исследование влияния катионов неорганических солей на электрические свойства монослоев жирных кислот, в котором принимали участие Р. И. Каганович и студенты-дипломанты. Было показано, что изменение контактного потенциала пленки обусловлено адсорбцией катионов и их взаимодействием с молекулами жирной кислоты в поверхностном слое.

Особенно глубокое воздействие на монослой жирных кислот оказывают ионы серебра. В работе Р. И. Каганович на основании анализа кривых, характеризующих зависимость контактного потенциала и двухмерного давления от площади, приходящейся на одну адсорбированную молекулу, установлено, что взаимодействие адсорбированных в поверхностном слое ионов серебра с молекулами жирной кислоты приводит

к разрушению монослоя и образованию бимолекулярной пленки серебряной соли жирной кислоты.

Действие концентрированных солей на монослой цетилового спирта и пальмитиновокислого этила было изучено в работе аспиранта А. И. Панкратова. В последней было показано, что изменение электрических и механических свойств исследованных монослоев связано не с дегидратацией полярных групп, как представлялось ранее, а вызвано адсорбцией анионов в плоскости расположения полярных групп, приводящей к уменьшению сил взаимного притяжения между ними и увеличению вертикальной составляющей дипольного момента.

Наконец, к третьей группе относятся начатые в 1949 году работы по изучению электрохимическими методами механизма распространения неполярных соединений—ароматических конденсированных углеводородов на поверхности электролитов (М. А. Герович и студенты-дипломанты).

На основании наблюдаемой зависимости величины контактного потенциала от валентности катионов и концентрации электролита было показано, что распространение неполярных соединений с образованием полислоев и наблюдаемое при этом положительное заряджение поверхности обусловлены поляризацией молекул неполярного соединения под влиянием адсорбирующихся катионов. Выводы эти были подтверждены электрокапиллярными измерениями, особенно ярко выявившими роль ароматической структуры исследованных углеводородов в наблюдаемых явлениях.