

ВСТУПИТЕЛЬНОЕ СЛОВО (Сокращенное изложение)

А. Н. ФРУМКИН

Адсорбция и ориентация насыщенных алифатических соединений с кислородсодержащей полярной группой на незаряженной границе металл-электролит, насколько можно судить по данным электрокапиллярных измерений, во многих отношениях сходны с адсорбцией на границе раствор-воздух; однако в случае соединений, содержащих несколько таких полярных групп, и особенно в случае соединений с полярными группами, содержащими серу, азот, бром или йод, наблюдаются различия, связанные с взаимодействием между полярными группами и поверхностью металла. Повышенная поверхностная активность на границе ртуть-раствор наблюдается в случае ароматических углеводородов и алифатических углеводородов с сопряженными двойными связями, как было показано в последнее время М. А. Геровичем. Она особенно проявляется при положительном заряде поверхности и вызвана, повидимому, взаимодействием между положительными зарядами и π -электронами органических молекул.

Существенное влияние на адсорбционный процесс как в случае ионов, так и в случае нейтральных молекул имеет заряд поверхности металла. Поэтому для определения условий адсорбции при заданном потенциале необходимо знать положение этого потенциала относительно точки нулевого заряда данного металла. Определение положения точки нулевого заряда приобретает, таким образом, существенное значение для понимания механизма адсорбции на поверхности металлов и для разбора условий протекания электродных процессов. Впервые роль положения точки нулевого заряда была учтена при рассмотрении кинетики электродного процесса — выделения водорода из кислых растворов на никеле — в работе С. Д. Левиной и П. Д. Луковцева; особенно большое внимание этому вопросу уделил в ряде работ Л. И. Антропов, привлекая понятие о нулевых точках к истолкованию электрохимических процессов с участием органических соединений. В настоящее время это понятие получило широкое применение в работах наших, а также ряда зарубежных авторов. Необходимо однако подчеркнуть, что экспериментальный материал по определению положения нулевых точек пока еще очень недостаточен и

многие определения ненадежны. Нельзя также забывать, что положение нулевой точки должно зависеть от кристаллографических особенностей поверхности и от адсорбции на ней посторонних атомов, например, водорода, кислорода, галоидов. Поэтому при использовании данных по нулевым точкам нужно соблюдать известную осторожность. Было бы также неправильно сводить все наблюдаемые воздействия на адсорбционные свойства поверхности к изменению положения нулевой точки. Так, в работах З. А. Иофа увеличение адсорбции органических катионов на железе в присутствии галоидных анионов было объяснено сдвигом нулевой точки в положительную сторону в связи с образованием хемосорбированных слоев галоидов на железе. Это объяснение, несомненно, в основном правильно. Однако нужно иметь в виду, что в случае нейтральных молекул, как, например, камфоры, как это показали опыты И. А. Багоцкой и А. И. Оше, также наблюдается увеличение адсорбируемости на железе в кислых растворах при прибавлении ионов брома или йода.

При рассмотрении явлений адсорбции органических молекул на поверхности металлов нужно также учитывать, что эта адсорбция во многих случаях сопровождается необратимым распадом молекул, как, например, при адсорбции большинства серосодержащих соединений.

Между механизмом адсорбции органических молекул на границе ртуть-раствор и на поверхности твердых металлов существует отличие, природа которого еще не вполне ясна. Так, кинетика адсорбции алифатических спиртов на ртути, как показали измерения В. И. Мелик-Гайказяна, выполненные с применением метода переменных токов, определяется скоростью диффузии молекул спиртов в растворе, само же адсорбционное равновесие устанавливается очень быстро. Между тем, в случае тех же соединений при адсорбции на твердых металлах А. Т. Ваграмян и З. А. Соловьева могли обнаружить очень медленные изменения состояния поверхности при образовании адсорбированного слоя.

Наличие адсорбированных слоев по-разному влияет на течение электрохимических процессов. В одних случаях, например, при разряде ионов водорода на ртути в присутствии пленки пальмитиновой кислоты, как показала Н. В. Николаева, наблюдается лишь повышение константы a в формуле Тафеля; в других случаях присутствие адсорбированного слоя приводит к появлению независимого от потенциала предельного тока, который определяется скоростью проникновения реагирующей частицы из объема раствора в адсорбированный слой (эффект М. А. Лошкарева).

Для объяснения действия адсорбированных слоев органических соединений привлекались различные представления. Так, А. Г. Стромберг считает, что действие это в первую очередь определяется изменением ψ_1 -потенциала, вызванным зарядами ионов или диполями адсорбирующихся молекул. По М. А. Лошкареву, основное значение имеет заполнение поверхности адсорбированными частицами. Мне представляется, что действие адсорбированных слоев при высоких заполнениях поверхности не может быть сведено к изменению ψ_1 -потенциала, учет которого достаточен, чтобы объяснить, например, действие на водородное перенапря-

жение ионов тория, заполняющих лишь несколько процентов поверхности электрода. Было бы однако столь же неправильным совершенно не учитывать электростатические факторы в случае слоев со значительным заполнением. Так, например, наличие адсорбированного слоя из катионов $N(C_4H_9)_4^+$, согласно В. В. Лосеву, резко замедляющее обмен между раствором, содержащим ионы Cd^{2+} или Zn^{2+} , и соответствующими амальгамами, как показали Н. В. Николаева и Б. Б. Дамаскин, не только не замедляет, но даже ускоряет восстановление аниона $S_2O_8^{2-}$.

При перенесении представлений о роли адсорбции органических молекул, относящихся к условиям адсорбционного равновесия, на явления при электроосаждении металлов, возникает ряд дополнительных трудностей. Действительно, в этом случае резко выступает роль неоднородности поверхности, поскольку, как это было особенно подчеркнуто А. Т. Ваграмяном, а в последнее время немецким исследователем Г. Фишером, решающее значение здесь имеет небольшая активная часть поверхности, на которой происходит быстрое образование новых слоев решетки металлов. Очевидно, что для понимания действия поверхностно-активных веществ нужно иметь данные, относящиеся к адсорбции именно на этой активной части поверхности, между тем, как большинство методов, применяемых в исследовании адсорбции, дают некоторые средние значения, относящиеся к поверхности в целом.

Наконец, в случае реакций электроосаждения действие поверхностно-активных веществ может сказываться не только на акте разряда, но и на скорости поверхностной диффузии уже разряженных атомов металла, которые мигрируют по поверхности от места, где произошел разряд, к тем местам, в которых они могут войти в кристаллическую решетку. Хотя по вопросу о том, какое значение при электрокристаллизации имеют такого рода процессы поверхностной диффузии, мнения различных авторов существенно расходятся, в ряде случаев, несомненно, их необходимо учитывать, а следовательно, приходится принимать во внимание и возможное влияние поверхностно-активных веществ на эти процессы.

В своем вступительном слове я старался обратить внимание на ряд еще нерешенных вопросов, относящихся к механизму действия поверхностно-активных веществ на электрохимические реакции и, в частности, на процессы электроосаждения, в надежде, что обсуждение их на этом организованном по инициативе академика Ю. Ю. Матулиса совещании будет способствовать их выяснению.

Институт физической химии
Академии наук СССР