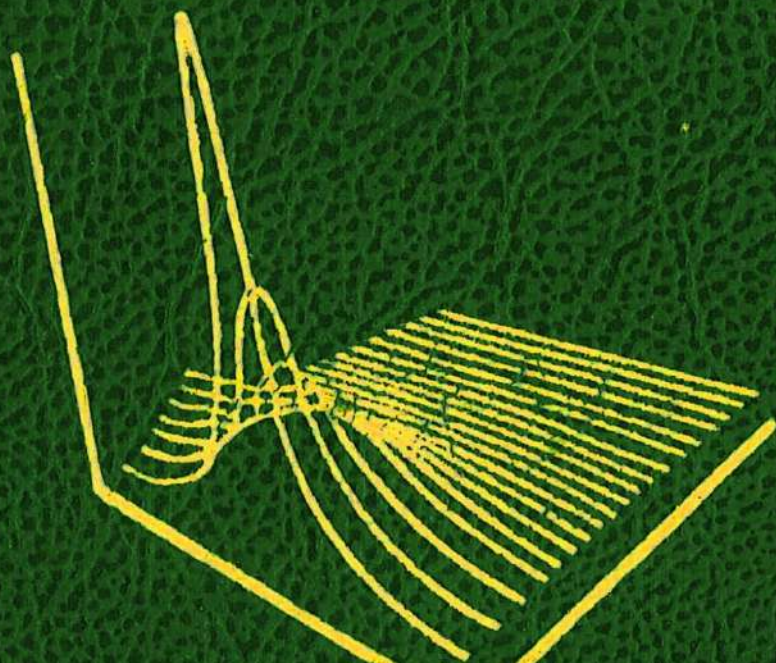




В.П.КУПРИН
А.Б.ЩЕРБАКОВ

АДСОРБЦИЯ
ОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ
НА ТВЕРДОЙ
ПОВЕРХНОСТИ



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ УКРАИНЫ

УКРАИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ



В.П.КУПРИН
А.Б.ЩЕРБАКОВ

**АДСОРБЦИЯ
ОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ
НА ТВЕРДОЙ
ПОВЕРХНОСТИ**

КИЕВ



1996

Изложены физико-химические закономерности специфической адсорбции органических соединений на металлах, сплавах и оксидах с учетом влияния потенциала электрода и природы растворителя. Показана возможность прогнозирования адсорбционных явлений в системе на основе электронных свойств органической молекулы и твердого тела (потенциал ионизации, работа выхода электрона, характеристические частоты в электронных спектрах). Описаны принципы выбора поверхностно-активных веществ в различных процессах (металлообработка, защита от коррозии, гальванотехника).

Для научных и инженерно-технических работников, преподавателей, занимающихся проблемами создания новых технологий на основе адсорбционных явлений.

The book outlines the physical and chemical laws of specific adsorption of organic compounds on metals, alloys, and oxides including the influence of the electrode potential and the nature of the solvent. The possibility of predicting adsorption phenomena in the system based on the electronic properties of organic molecules and solid matter (the ionization potential, the electron work function, the characteristic frequencies in the electronic spectra) was studied. The principles of selection of surfactants in various processes (metalworking, corrosion protection, electroplating etc.) were described.

For scientists, students, engineers and technical workers dealing with the developing of new technologies based on the adsorption phenomena.

Викладено фізико-хімічні закономірності специфічної адсорбції органічних сполук на металах та оксидах з врахуванням потенціала електрода і природи розчинника. Показано можливість прогнозування адсорбційних явищ у системі на підставі електронних властивостей органічної молекули та твердого тіла (потенціал іонізації, робота вихода електрона, характеристичні частоти у електронних спектрах). Описано принципи вибору поверхнево-активних речовин у різних процесах (металлообробка, захист від корозії, гальванотехніка).

Для науковців, інженерно-технічних працівників, викладачів, що займаються проблемами створення нових технологій на основі адсорбційних явищ.

Ответственный редактор *Ф. И. Данилов*

Утверждено к печати ученым советом Украинского
государственного химико-технологического университета
Министерства образования Украины

Редакция химико-биологической и геологической литературы

Редактор *Л. Е. Юськив*

К $\frac{1708000000 - 020}{221 - 96}$ 24 — 96 (II — III кв)

ISBN 5-12-004798-X

© В. П. Куприн, А. Б. Щербаков, 1996

ПРЕДИСЛОВИЕ

Адсорбционные явления на твердой поверхности, являющиеся основой огромного количества технологических процессов (ингибирование коррозии металлов и сплавов, флотация руд, подготовка поверхностей перед нанесением гальвано- и лакокрасочных покрытий, регулирование роста катодных отложений, очистка сточных вод и т. д.) многообразны и не всегда предсказуемы. Используемые для их прогнозирования полуэмпирические корреляционные параметры, основанные на линейных зависимостях сорбционной активности исследуемых систем от их электронных свойств, не могут в полном объеме описать полученные экспериментальные результаты даже в пределах группы аналогичных объектов. Строгие математические расчеты адсорбционных систем, как правило, сами являются не инструментом, а объектом исследования и не могут отвечать на совокупность практических и даже теоретических вопросов. На основании анализа обширного литературного материала, посвященного проблемам адсорбции и сопровождающих ее процессов, можно однозначно утверждать, что до сих пор не существует единой теории, позволяющей прогнозировать селективное взаимодействие органической молекулы с твердой поверхностью хотя бы качественно.

Предлагаемая вниманию читателей монография представляет собой критическую интерпретацию экспериментальных данных, полученных авторами (в оговоренных случаях – с коллективом соавторов) при решении различных практических задач, связанных с явлением адсорбции органических молекул на твердой поверхности.

Кроме того, излагаемый в данной книге теоретический подход достаточно полезен для описания различных сорбционных систем и целенаправленного выбора поверхностно-активных веществ (ПАВ) для разных технологических процессов.

Эта взаимосогласованная задача представлена в виде простых феноменологических моделей – авторы сознательно отказались от громоздких квантово-химических расчетов, которые зачастую ущемляют первоначальную экспериментальную посылку. Подобный подход к описанию адсорбционных явлений достаточно убедительно сформулировал один из основателей метода модельного гамильтониана Ф. Андерсон: «Очень часто упрощенная модель проливает больше света на то, как в действительности устроена природа явления, чем любое число вычислений *ab Initio* для различных конкретных случаев, которые, даже если они правильны, часто скорее скрывают, чем проясняют истину. Возможность рассчитать или измерить что-либо слишком точно может скорее быть помехой, а не преимуществом, так как часто то, что измеряется или рассчитывается, с точки зрения механизма явления, оказывается несущественным. В конце концов, идеальный расчет просто копирует Природу, а не объясняет ее» [1].

В то же время деление любого сложного процесса на элементарные фрагменты (например, стадии вытеснения молекулы адсорбата из объема раствора, последовательного приближения к границе раздела фаз, «скатывания» в потенциальную «яму» вблизи твердой поверхности и т. д.) требует применения различных полуэмпирических моделей; дополнительная сложность возникает в логической взаимосвязи используемых моделей.

В настоящей монографии предлагается лишь некоторый алгоритм последовательности описания явления адсорбции органических молекул на твердой поверхности; как им распорядиться – дело читателя.

ГЛАВА 1 ТРАДИЦИОННЫЙ ПОДХОД К ОПИСАНИЮ АДСОРБЦИОННЫХ ЯВЛЕНИЙ

1.1. Поверхностные явления и адсорбционные уравнения

Поверхностные явления принято классифицировать [2, 3] в соответствии с объединенными уравнениями первого и второго начала термодинамики применительно к поверхности раздела фаз:

$$dG^S = V^S dP - S^S dT + \sigma ds + \sum \mu_i dn_i^S + E^S dq, \quad (1.1)$$

где G – энергия Гиббса; S – энтропия; T – температура; V – объем; P – давление; σ – удельная свободная поверхностная энергия (поверхностное натяжение); s – площадь поверхности раздела; μ_i – химический потенциал компонента i ; n_i – число молей компонента i ; E – электрический потенциал; q – количество электричества (заряд). Индекс s относится к величинам, характеризующим термодинамику пограничной фазы.

Как видно из уравнения (1.1), поверхностная энергия (σds) способна превращаться в энергию Гиббса, теплоту, механическую, химическую и электрическую энергию. Эти превращения сопровождают явления адсорбции, смачивания, электрические изменения реакционной способности веществ.

При постоянных температуре, давлении и заряде

$$dG^S = \sigma ds + \sum \mu_i dn_i^S, \quad (1.2)$$

причем в случае адсорбции из растворов

$$\sum \mu_i dn_i^S = \mu_1 dn_1^S + \mu_2 dn_2^S. \quad (1.3)$$

Здесь индекс 1 относится к растворителю, а индекс 2 – к растворенному веществу; G – линейная однородная функция переменных σ , s , μ_1 , μ_2 , n_1^S , n_2^S . Применяя принцип Эйлера, получаем выражение

$$G = \sigma s + \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2, \quad (1.4)$$

полный дифференциал которого

$$dG = \sigma ds + s d\sigma + \mu_1 dn_1^S + n_1^S d\mu_1 + \mu_2 dn_2^S + n_2^S d\mu_2 \quad (1.5)$$

Вычтем из (1.5) уравнение (1.2):

$$sd\sigma + n_1^s d\mu_1 + n_2^s d\mu_2 = 0, \quad (1.6)$$

а затем разделим на s :

$$d\sigma = -\Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2, \quad (1.7)$$

где $\Gamma_1 = (n_1^s)/s$ и $\Gamma_2 = (n_2^s)/s$ – поверхностные избытки соответствующих компонентов в пограничном слое по сравнению с их равновесной концентрацией в объемной фазе (величины гиббсовской адсорбции).

Уравнение (1.7) называют фундаментальным уравнением Гиббса. Если пренебречь адсорбцией растворителя ($\Gamma_1 = 0$), оно примет вид

$$d\sigma = -\Gamma d\mu, \quad (1.8)$$

где Γ соответствует количеству адсорбированного растворенного вещества.

Таким образом, многообразные превращения, происходящие на границах раздела фаз, определяются адсорбционными явлениями.

Уравнения Гиббса для разбавленных растворов с концентрацией c принято выражать в иной форме, удобной для расчета адсорбции:

$$\Gamma = \frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc}. \quad (1.9)$$

Как известно, уравнение Гиббса в полной форме является общим и достаточным для описания всех явлений на поверхности раздела фаз, однако его применение к границе твердое тело – раствор затруднено из-за отсутствия надежных экспериментальных методов определения удельной свободной поверхностной энергии.

Одним из наиболее широко применяемых адсорбционных уравнений для границы раздела твердое тело – жидкость является уравнение Ленгмюра

$$\Gamma = \Gamma_\infty \frac{Bc}{1+Bc}, \quad \text{или} \quad Bc = \Theta/(1 - \Theta), \quad (1.10)$$

где $\Theta = \Gamma/\Gamma_\infty$; Γ_∞ – количество адсорбированного вещества при насыщении; B – константа адсорбционного равновесия, равная соотношению констант скоростей адсорбции (k_a) и десорбции (k_d).

Константа скорости адсорбции, определенная из молекулярно-кинетической теории газов,

$$k_a = \gamma N_A p / (v_o (2\pi MRT)^{1/2} + \exp(-\frac{E_{\text{дес}}}{RT})), \quad (1.11)$$

где v_o – число центров адсорбции на единице поверхности; M – молекулярная масса сорбированной частицы; $E_{\text{дес}}$ – энергия, достаточная для отрыва молекулы от поверхности; γ – коэффициент, выражающий долю достигших поверхности молекул, способных к закреплению на ней:

$$\gamma = \exp(-E_{\text{адс}}/RT). \quad (1.12)$$

Энергию $E_{\text{адс}}$, необходимую для закрепления молекул на поверхности, называют энергией активации адсорбции. Для неактивированной (физической) адсорбции $E_{\text{адс}}$ близко к нулю, а $\gamma = 1$. Скорость такой адсорбции велика и уменьшается с увеличением температуры.

При специфической адсорбции необходимы затраты на преодоление потенциального барьера (энергия активации), что резко меняет характер кинетики адсорбции. Скорость такой адсорбции невысокая и растет с повышением температуры.

Уравнения Гиббса (1.9), Ленгмюра (1.10) и Фрумкина

$$Bc = \frac{\Theta}{1-\Theta} \exp(-2a\Theta), \quad (1.13)$$

где a – аттракционная постоянная, охватывают практически все варианты адсорбционных явлений, однако с их помощью можно только обработать экспериментальные данные, но невозможно, зная строение молекул адсорбата, рассчитать поверхностные свойства.

1.2. Влияние природы адсорбента, среды и адсорбата на сорбционные процессы в системе

Адсорбция на границе раздела твердой и жидкой фаз происходит в системах различных типов. Растворителями при этом могут служить вода или органические жидкости. Адсорбент может быть металлом, полупроводником, диэлектриком, иметь полярную или неполярную поверхность, а растворенное вещество – электролитом, неэлектролитом, полимером и т. д. Описать при этом все комбинации практически невозможно. Далее рассмотрены в основном адсорбционные явления в системе твердое тело (металл) – водный раствор органического вещества.

Как правило, все сорбционные процессы классифицируют по признакам подобия твердых адсорбентов, среды и свойств молекулы адсорбата, а также в зависимости от природы сил, вызывающих концентрирование растворенного соединения на границах раздела фаз.

Существенным шагом в изучении адсорбции и влияния природы растворителя явился закон Ребиндера [4], названный впоследствии автором правилом уравнения полярности. Согласно этому правилу, на границе двух фаз происходит адсорбция того вещества, полярность которого лежит между полярностями обеих фаз, причем она возрастает с увеличением разности полярности последних. В качестве критерия полярности фаз Ребиндер предложил использовать статическую диэлектрическую проницаемость (ϵ_0) и указал на существование зависимости между ней и поверхностным натяжением жидкости.

Правило уравнивания полярности позволило объяснить большое число экспериментальных данных, сделать прогнозы относительно поведения ранее неизученных систем [5] дать ответ на вопрос об ориентации молекул при адсорбции на границе раздела фаз, что важно при исследовании влияния свойств адсорбата на межфазные явления.

Однако правило Ребиндера не всегда справедливо. Так, оно не объясняет явление повышенной адсорбционной способности неполярной объемной молекулы α -метилнафталина на гидратированной поверхности гидрофильного металла (железа) из водного раствора, а также адсорбцию из воды растворимого в ней красителя на гидрофобной поверхности неполярного полимера (поливинилхлорида) [6] или ализарина на оксиде алюминия.

Для объяснения различия адсорбционного поведения органических соединений в условиях одной и той же системы растворитель – адсорбент широко применяются подходы, связанные с растворимостью [7] структурой [8, 9] и распределением электронной плотности в молекуле адсорбата [10 – 12].

Анализируя результаты многочисленных работ, посвященных ингибирующему действию органических веществ на коррозию металлов, И. Л. Розенфельд и В. П. Персианцева [11] приходят к выводу, что характер и прочность связи металла с адсорбатом зависят от следующих свойств соединения: наличия в молекулах свободных электронных пар (если металл обладает электронно-акцепторными свойствами); размера и пространственного строения молекул, – в большинстве случаев укрупнение молекулы, нарушение ее симметричности, присоединение групп, способствующих плоскому расположению молекул, ведет к усилению адсорбции и защитного действия ингибитора; полярности связи между атомами адсорбционной группы.

К аналогичному выводу пришли авторы [13–16], анализируя экспериментальные данные по адсорбции производных бензола из водного раствора, принимая во внимание также сольватационные процессы в объеме, гидратацию молекулы адсорбата на поверхности и водородные внутримолекулярные связи.

В основе современных представлений о взаимодействии растворенных частиц со средой лежат фундаментальные работы Борна, Дебая, Леннарда-Джонса, Кеезома, Лондона, Кирквуда и Онзагера. Эти исследования, подробно проанализированные в [17] базируются на классических электростатических взаимодействиях. Квантово-химический подход к учету влияния сольватации на электронную структуру молекул растворенного вещества изложен в обзоре [18].

Полагают [18], что можно достаточно точно учесть влияние растворителя на электронные спектры поглощения ароматических соединений, константы сверхтонкого взаимодействия в спектрах ЭПР. Что касается влияния сольватации на адсорбционную и реакционную способность молекул, то здесь,

согласно [18], требуется применение при расчетах смешанных дискретно-континуальных моделей растворителя.

Неспецифическое влияние растворителя чаще всего проявляется в эффектах сольвофобной сольватации органической молекулы и энтропийной тенденции вытеснения адсорбата из объема на границу раздела фаз [19]. Основным критерием данного явления, по мнению Бокриса, служат растворимость адсорбата (x) и отношение давления его насыщенного пара ($p_{\text{орг}}$) к таковому для растворителя ($p_{\text{орг}}$) в степени, соответствующей количеству молекул растворителя, вытесняемых с поверхности молекулой адсорбата n [7].

В этом случае энергия выхода на границу раздела раствор – воздух

$$-\Delta G_{\text{р/в}} = RT \ln \frac{p_{\text{орг}}}{p_{\text{раст}}^n} - RT \ln \frac{55.5}{x}, \quad (1.14)$$

Такой подход согласуется с теорией конкурентной адсорбции Гурвича [20], утверждающей, что, если один и тот же адсорбент погрузить в раствор данного вещества одинаковой концентрации, но в разных растворителях, адсорбция будет больше из того раствора, в котором молекулы растворителя меньше притягиваются к поверхности. Причем критерием сродства молекул растворителя к поверхности является теплота смачивания. Однако и с этих позиций не удастся объяснить всю совокупность экспериментальных фактов. Так, согласно приведенным автором [20] данным, на флоридине и на угле теплота смачивания водой выше, чем бензолом. Вместе с тем адсорбционное поведение бензойной кислоты различно: на флоридине адсорбция выше из бензола, а на угле – из воды.

Для объяснения повышенной адсорбционной активности ароматических соединений на ртутных электродах по сравнению со своими гидрированными аналогами, особенно в области положительных зарядов поверхности, авторы [21] вынуждены привлекать представления о π -электронном взаимодействии в системе адсорбат – адсорбент. Как отмечалось в обзоре [22], А. В. Киселев и сотр. обнаружили, что ненасыщенные углеводороды (6-метилгептен-1) из разбавленных растворов в n -гептане адсорбируются в порядке изменения полярности адсорбента (гидроксилированный кремнезем > дегидроксилированный кремнезем > окисленный уголь > графитированная сажа). На основании данного анализа они делают вывод о π -электронном взаимодействии алкена с гидроксильными и оксидными группами на поверхности. Однако в аналогичных условиях для фенантрена с более объемной π -электронной системой они установили иную последовательность: окисленный уголь > гидроксилированный кремнезем + графитированная сажа > дегидроксилированный кремнезем.

В обзоре [22] показано, что, используя отражательную ИК-спектроскопию, Мэттсон с сотр. исследовал природу специфического взаимодействия фенола,

его нитропроизводных и поверхности активного угля при адсорбции из водного раствора. Они изучили роль функциональных OH- и NO₂- групп и ароматической π-электронной системы при адсорбции и пришли к выводу, что ни один заместитель не участвует непосредственно во взаимодействии с поверхностью, но каждый влияет на электронные свойства ароматической системы. Взаимодействие, по их мнению, носит донорно-акцепторный характер.

Сопоставляя данные о влиянии электронного и молекулярного строения органических веществ на их адсорбционное поведение, автор [23] приходит к выводу, что наличие большого числа переменных, от которых зависит поверхностная активность соединений, не позволяет прогнозировать поведение той или иной системы. Вероятно, эту трудность можно преодолеть, если использовать при анализе экспериментальных данных квантово-химические характеристики адсорбата и адсорбента.

В ряде пионерских работ в качестве основного критерия адсорбционной способности молекулы рассматриваются энергия ее высшей занятой молекулярной орбитали ($E_{\text{ВЗМО}}$) [24, 25] и индексы реакционной способности в электрофильных, нуклеофильных и радикальных реакциях [25]. При этом авторы полагают, что адсорбция органической молекулы происходит в результате образования связи между ВЗМО σ -типа молекулы и вакантной d -орбиталью металла и в то же время между заполненной d -орбиталью металла и низшей свободной молекулярной орбиталью (НСМО) молекулы p -типа. По Д. Хайворду и В. Трэпнелу [26], достаточным условием образования хемосорбционной связи являются высокое значение работы выхода электрона из металла и низкий потенциал ионизации для адсорбата или обратный случай, когда $I > \Phi_{\text{м}}$. Роль переноса заряда при адсорбции ароматических молекул на металлических поверхностях рассмотрена в работе [27]. Авторами установлена взаимосвязь между адсорбционным поведением системы и переносом заряда, величина которого коррелирует с потенциалом окисления вещества, потенциалом ионизации и электронной плотностью на атомах углерода в бензольном кольце. Процесс частичного переноса заряда учитывается и в теории, развитой в работе [28], согласно которой в равновесии на электроде находятся две частицы: заряженная и нейтральная. Величина среднего заряда зависит от положения электронного уровня адсорбированной частицы относительно уровня Ферми металла.

В статьях [29, 30] в качестве адсорбционного критерия рассматриваются постоянные Гаммета, отражающие влияние заместителя в молекуле ароматических соединений на электронную плотность у реакционного центра. Корреляционные соотношения вида

$$A = \pm \rho \sigma \quad (1.15)$$

(A – параметры, описывающие адсорбцию на границе металл – электролит и кинетику электродного процесса; ρ – коэффициент чувствительности A к постоянным Гаммета, Тафта, Брауна (σ)) широко используются в работах для

объяснения разной адсорбируемости ароматических соединений на металлах и выбора ингибиторов электродных реакций [31 – 34]. Применение этого подхода, связанного с использованием коррелятивных параметров закона линейных соотношений свободной энергии, весьма продуктивно при подборе адсорбатов для различных технологических процессов. Однако он имеет существенное ограничение, поскольку может быть использован лишь в пределах одной реакционной серии и при одинаковом механизме взаимодействия [34]. Но и в этом случае подобная зависимость может носить немонотонный (экстремальный) характер [32, 34], что существенно снижает предсказательность теории. Как отмечалось в обзоре [22], Иббитсон и сотруд. пытаясь связать константу адсорбционного равновесия ($\log K$) π -замещенных фенолов из неполярных растворителей на силикагеле с σ -константой Гаммета, явной корреляции не обнаружили. Они установили, что стандартная свободная энергия адсорбции (ΔG_a°) ряда замещенных фенола из раствора в циклогексане на окисленном алюминии качественно связана с моментом группы ОН, в то же время для адсорбции замещенных азобензолов из бензольных растворов корреляции ΔG_a° с дипольным моментом адсорбата нет. В более поздних работах (например, [35]) показано, что линейная корреляция адсорбции и заряда, рассчитанного полуэмпирическим методом линейной комбинации атомных орбиталей на различных атомах *пара*-производных бензолсульфамида, не превышает 60 % даже в пределах одного гомологического ряда адсорбатов на одном адсорбенте (сталь).

Арамаки [36 – 38] рассматривает хемосорбцию органических веществ на металлах в рамках принципа жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО). С точки зрения кислотной мягкости металлы можно расположить в ряд $Al < Y < Cr < Fe < Co < Ni < Cu < Zn$. Органические соединения (мягкое основание) хемосорбируются на металле (мягкая кислота) через образование координационной связи между полярным атомом в молекуле и электродом. Хемосорбционные, а следовательно, и ингибирующие свойства связаны с электроотрицательностью полярного атома соотношением типа уравнения Гаммета. Этот же подход реализован авторами [39] для описания адсорбционного поведения полярных органических соединений на окисленных поверхностях металлов. Принцип ЖМКО привлекался также для объяснения специфической адсорбции пиридина на серебре [40].

Полагают [41, 42], что на поверхности *s,p*-металлов, обладающих достаточно высокими значениями работы выхода электрона в вакуум Φ_m и плотности заряда, адсорбируются в основном бифункциональные органические соединения, которые относятся к классу «жестких» или «промежуточных» льюисовских кислот или оснований и склонны к ионно-электронному взаимодействию с поверхностью. *d*-Металлы, в свою очередь, способны образовывать прочные π -комплексы с «мягкими» и «промежуточными» основаниями Пирсона.

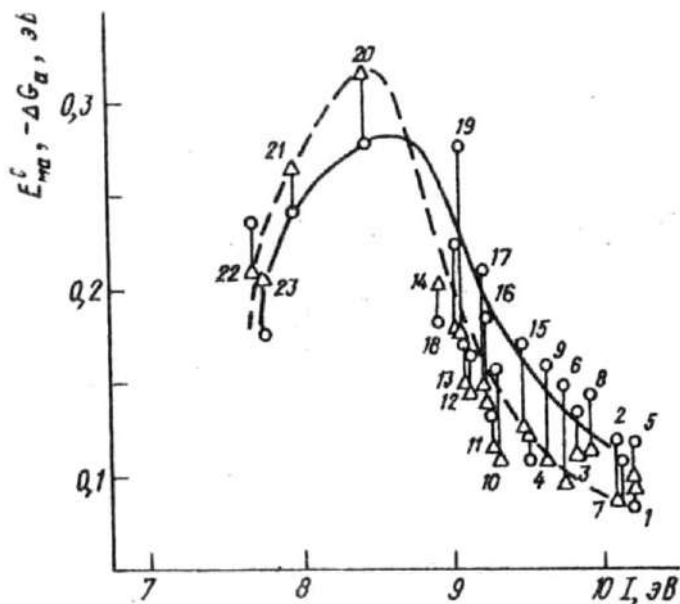


Рис. 1.1. Сопоставление вычисленных значений E_{ma} , ковалентной составляющей энергии связи металл-адсорбат, (штриховая линия) и экспериментальных данных (сплошная линия) по стандартным свободным энергиям адсорбции на ртути:

1-этанол; 2-н-пропанол; 3-н-бутанол; 4-трет-бутанол; 5-метилацетат; 7-пропмоновая кислота; 8-масляная кислота; 9-этилпропионат; 10-диэтиловый эфир; 11-метилэтилкстон; 12-диэтилкетон; 13-пиридин; 14-циклогексанол; 15-этиловый эфир масляной кислоты; 16-метилпропилкетон; 17-метилбутилкстон; 18-метиламилкетон; 19-метилгексилкетон; 20-фенол; 21-гидрохинон; 22-анилин; 23-гваякол.

Хаккерман [43, 44] в качестве основного параметра, характеризующего адсорбционную способность органических соединений, предложил использовать их потенциал ионизации (I). Изучая адсорбцию соединений на порошке железа из неполярного растворителя (бензол), он пришел к выводу, что энергия ионизации является «фундаментальной постоянной». Это подтвердилось в результате последующих работ [45, 46].

Несмотря на то, что исследователи в процессе анализа и обобщения полученных результатов определили достаточное количество коррелятивных параметров и смогли выявить среди них приоритетные для описания закономерностей явления адсорбции на твердой поверхности, условия избирательной адсорбции изучаемого органического соединения на конкретном адсорбенте в рамках подхода, предполагающего линейные

соотношения свободных энергий, не могли быть установлены.

Принципиально иначе подошел к решению этого вопроса Е. А. Нечаев [23, 47, 48]. Он предположил и показал на большом количестве объектов, что зависимость адсорбции органических соединений на твердой поверхности из водных растворов от потенциала ионизации адсорбата носит экстремальный характер. Причем значение I , при котором наблюдается максимум взаимодействия («резонанс») с адсорбентом, является основной адсорбционной характеристикой твердой поверхности. Так, зависимость теоретически рассчитанной и экспериментальной энергии адсорбции органических соединений на ртути от потенциала ионизации адсорбата, приведенная на рис. 1.1, убедительно свидетельствует в пользу данной теории.

13. Учет влияния электрического поля на адсорбцию органических веществ

Поверхность твердого тела в водных растворах несет электрический заряд. Способность такой поверхности адсорбировать заряженные частицы из раствора, естественно, в значительной степени определяется зарядом ионов и их видом. Адсорбционные параметры ионогенных поверхностно-активных органических веществ в основном определяются знаком заряда поверхности адсорбента.

Заряд поверхности оксидов металлов зависит от концентрации потенциалоопределяющих ионов H_3O^+ и OH^- . В зависимости от знака заряда поверхности на оксидах могут преимущественно адсорбироваться за счет электростатических сил катионо- или анионоактивные ПАВ. Однако электрическое поле влияет на адсорбцию и незаряженных органических соединений.

В соответствии с теорией адсорбции на металлах, разработанной А. Н. Фрумкиным и Б. Б. Дамаскиным [49 – 54], одним из основных факторов, определяющих количество адсорбированного вещества, является электрическое поле двойного слоя.

Предложенная А. Н. Фрумкиным модель двух параллельных конденсаторов находится в хорошем согласии с экспериментальными данными для соединений, адсорбционное состояние которых не зависит от потенциала электрода. Согласно этой модели при $E = \text{const}$ заряд электрода изменяется линейно со степенью заполнения:

$$q = q_0(1 - \Theta) + q' \Theta, \quad (1.16)$$

где q_0 – заряд электрода в растворе без ПАВ; q' – при $\Theta = 1$.

В рамках этой модели изотермы адсорбции конгруэнтны по отношению к потенциалу, а зависимость константы адсорбционного равновесия от потенциала электрода выражается соотношением [55]

$$B(\varphi) = B_0 \exp \left[- \frac{\Delta\sigma + C' \varphi (\varphi_N - \frac{\varphi}{2})}{RT\Gamma_\infty} \right], \quad (1.17)$$

где C' – емкость двойного электрического слоя при $\Theta = 1$; φ_N – сдвиг потенциала нулевого заряда (ПНЗ) при переходе от $\Theta = 0$ к $\Theta = 1$; $\Delta\sigma_0 = \int_0^\varphi q_0 d\varphi$; φ – потенциал электрода относительно ПНЗ.

При дальнейшем развитии данной теории в работах Б. Б. Дамаскина и соавт. [55] показано, что соотношение (1.17) справедливо в условиях, когда C' существенно меньше, чем емкость в растворе фона. Для более строгого описания совокупности процессов, проходящих на поверхности электрода в растворе электролита, необходимо принимать во внимание, что величина a в

изотерме Фрумкина (1.13) не является константой, а представляет собой некоторую функцию от φ . В рамках допущения данной зависимости удалось добиться практически полного совпадения рассчитанных

$$B(\varphi) = B_0 \exp \left[-\frac{\Delta\sigma + c' \varphi (\varphi_N - \frac{\varphi}{2})}{RT\Gamma_\infty} \right] \exp(a_0 - a(\varphi)) \quad (1.18)$$

и экспериментальных данных при адсорбции простых алифатических соединений на электродах из ртути, висмута, свинца, кадмия, на сплавах In + Ga и Ga + Tl, а также на монокристаллах цинка [55].

Как следует из уравнения (1.17), адсорбционная способность вещества уменьшается при удалении от ПНЗ. Это послужило основанием предложенной Л. И. Антроповым [56 – 60] шкалы потенциалов (φ -шкала). Согласно [59], адсорбционные измерения на ртути можно перенести на другие металлы в условиях равенства их φ -потенциалов. Адсорбция исследованных добавок значительно в большей степени зависит от свойств органических соединений, чем от природы металла». Естественно, что такие представления справедливы лишь в предположении об отсутствии специфических взаимодействий между металлом, адсорбентом и растворителем. Несмотря на указанные ограничения, φ -шкала получила широкое применение, поскольку учет ПНЗ и сопоставление его величины со значением электродного потенциала позволяют заранее определить группу веществ, которая должна обладать повышенной адсорбционной способностью к поверхности электрода за счет электростатических взаимодействий.

Наряду с влиянием поля двойного электрического слоя на количество адсорбированного вещества воздействуют природа и концентрация фонового электролита [61, 62]. Согласно [55], существуют, по крайней мере, три механизма влияния электролита на адсорбцию органических веществ: через изменение скачка потенциала в диффузном слое [63 – 65]; эффект высаливания [66 – 68]; конкурирующую адсорбцию ионов [68].

Количественный учет первых двух эффектов на константу адсорбционного равновесия проводится по уравнению [55]

$$\ln(B_0^0 c) + 2,3kc_s = \left(\int_0^\varphi q_0^u d\varphi_u + C'_{02} \varphi_u (\varphi_N - \frac{\varphi_u}{2}) / RT\Gamma_\infty \right) + \\ + \ln[\Theta / (1 - \Theta)] - 2a\Theta + (z_a F \varphi_0 / RT), \quad (1.19)$$

где B_0^0 – константа адсорбционного равновесия из раствора, не содержащего электролита фона; k – коэффициент высаливания в уравнении Сеченова; c – концентрация электролита фона; $\varphi_u = \varphi - \varphi_0$ (φ_0 – скачок потенциала в диффузном слое); C'_{02} – емкость плотного слоя при $\Theta = 1$;

z_a – зарядовое число органического иона с учетом знака; $z_a F \varphi_0$ – энергия иона, связанная с его прохождением через электрическое поле диффузного слоя. Последний член выражения (1.19) вносит поправку в уравнение изотермы Фрумкина на падение потенциала внешней плоскости Гельмгольца при адсорбции из растворов органических ионов.

При больших концентрациях электролита, что наблюдается практически во всех растворах в гальванотехнике, падением потенциала в диффузном слое можно пренебречь и область адсорбции органических веществ на электроде, ограниченная потенциалами десорбции ($E_{\text{дес}}$), будет определяться лишь эффектом высаливания. В этом случае для нейтральных органических соединений зависимость $E_{\text{дес}}$ от c_z , как показано [66, 67], имеет экстремальный характер.

Если анионы фона обладают специфической адсорбируемостью, то одновременно с двумя рассмотренными механизмами необходимо учитывать совместную адсорбцию органических молекул или ионов и анионов электролита. Следуя данным [55], это можно сделать, рассматривая адсорбцию органического вещества на фоне поверхностноактивного электролита как индивидуальную, описываемую в первом приближении, с помощью изотермы Фрумкина: в классическом виде (1.13), или с учетом размеров адсорбированных частиц с некоторыми эффективными значениями адсорбционных параметров B^* и a^* . Сопоставление такого приближенного подхода с анализом совместной адсорбции на основе модели трех параллельных конденсаторов показало [55], что

$$B^* = B_1 m_1 (1 - \Theta_2^0)^m \exp(2m_1 a_{12} \Theta_2^0), \quad (1.20)$$

где индекс «1» относится к органическим молекулам, а индекс «2» – к анионам фона; Θ_2^0 – значение Θ_2 при $C = 0$; m_1 – количество молекул растворителя, вытесняемых молекулой поверхностно-активных веществ. Из формулы (1.20) видно, что если аттракционная постоянная взаимодействия органических молекул с анионами фона (a_{12}) больше 0,5, величина $B^* < B_1 m_1$, т. е. специфическая адсорбция анионов фона вызывает уменьшение энергии адсорбции органических веществ. Так, $-\Delta G_a^0$ алифатических спиртов на положительно заряженной поверхности ртути снижается в ряду $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$ [55]. И, наоборот, специфическая адсорбция анионов значительно уменьшается при накоплении на поверхности электрода молекул спиртов [69].

Если величина $a_{12} < 0,5$, можно ожидать увеличения энергии адсорбции органических веществ с ростом специфической адсорбции анионов, что наблюдается на ряде металлов [50] при адсорбции катионов тетрабутиламмония на фоне KI. Последнее приводит к выводу, что одним из определяющих факторов даже при обратимой адсорбции органических веществ, не осложненной специфическими взаимодействиями, является природа металла.

Теория Фрумкина–Дамаскина, обобщив огромный экспериментальный материал, позволила количественно описать адсорбционное поведение нейтральных и заряженных органических веществ на границе раздела металл–водный раствор с учетом специфики взаимодействия металл–растворитель.

Однако в ряде случаев вклад составляющей металл–адсорбат в энергию адсорбции оказывается определяющим. Так, на металлах группы железа и платины адсорбционное равновесие устанавливается очень медленно и часто не зависит от потенциала электрода, пики адсорбции–десорбции отсутствуют [52]. Независимо от строения и природы заместителей ароматические соединения специфически адсорбируются на платине [70], да и в случае ртути все они при определенных потенциалах образуют с поверхностью химическую связь с участием π -электронов [71 – 75].

Между тем, несмотря на огромное количество работ по адсорбции органических веществ на металлах, результаты которых обобщены, например, в [50, 76, 77], остается нерешенным имеющий фундаментальное значение вопрос о связи между адсорбционным поведением системы и электронным строением адсорбата и адсорбента.

ГЛАВА 2 ПРИРОДА АДСОРБЦИОННЫХ СИЛ

При взаимодействии органической молекулы с твердой поверхностью возможны разные формы сорбции, которые принято делить на два основных вида – адсорбцию химическую и физическую [78]. Физическая и химическая формы различаются происхождением сил, удерживающих адсорбированную молекулу на поверхности твердого тела. В первом случае адсорбируемая молекула и решетка адсорбента могут рассматриваться как две независимые системы. Действие адсорбента на адсорбат может трактоваться в этом случае как слабое возмущение, и задача может решаться методом теории возмущения [79 – 81]. При химической адсорбции адсорбированная молекула и решетка образуют единую электронную систему (химическое соединение) и рассматриваются соответствующим образом [82 – 86]. Несмотря на то, что для этих классов сорбции теоретическое рассмотрение (по сути, степень произвола при решении основного квантово-механического уравнения) различно, четкую границу между ними провести невозможно [79] и единственным признаком подобия взаимодействия в пределах класса служит энергия связи ($-\Delta G_a$) адсорбированной молекулы с поверхностью твердого тела. Считается, что в случае физической адсорбции величина $-\Delta G_a$ составляет не более, а в случае химической – не менее 1 эВ, однако такое деление более чем условно. Поэтому, даже чисто терминологически нам кажется более приемлемым подход В. М. Яковлева [87], характеризующий сорбционные процессы как «условно-химические» и «условно-физические», подразумевая при этом, что формы адсорбции могут переходить одна в другую, а в случае энергетического подобия адсорбата и адсорбента – проявлять себя как единое целое.

Следует отметить, что химическое взаимодействие, как правило, возникающее в адсорбционной системе, непременно сопровождается взаимодействием физическим. Если первое начинает проявляться с расстояний, не превосходящих полусуммы диаметров невозбужденных молекул (атомов) в основном состоянии, то второе присутствует всегда и в системе адсорбат-среда-адсорбент определяет поведение молекулы адсорбата, начиная с ее появления в объеме раствора.

Более того, как известно из классического курса химической кинетики, энергия активации (высота активационного барьера) в уравнении Аррениуса, определяющая скорость и возможность протекания химического процесса, непосредственно зависит от энергии исходного физического комплекса. Об этом свидетельствуют многочисленные экспериментальные данные, начиная с классических работ японских исследователей [25].

2.1. Физическая адсорбция. Микроскопический подход

Как известно, для всех межмолекулярных сил характерно распространение на относительно большие расстояния. В отличие от валентных сил они не обладают свойствами насыщаемости и не связаны с переходом или значительным смещением электронов. Вопрос энергетики этих сил однозначно не решен и в литературных источниках оценивается по-разному. Так, Ф. Ф. Волькенштейн [78] утверждает, что энергия связи адсорбированной молекулы с поверхностью твердого тела в случае физической адсорбции составляет 0,01–0,1 эВ. М. И. Шахпаронов [88] не допускает, что силы межмолекулярного взаимодействия намного превышают kT , т. е. энергию теплового движения молекул, а Ю. С. Бараш [89] называет величину 0,01–0,001 эВ. Авторы [90–92] предполагают значение энергии индукционных сил в пределах 0,02, ориентационных – 0,4, дисперсионных – 0,5 и водородных – 0,6 эВ.

Очевидно, что однозначной границы здесь просто не существует, поскольку эффект от действия молекулярных сил возрастает с увеличением силы гармонического осциллятора и молекулярной массы соединения. Так, у полимеров, размер молекул и число атомов которых велики, молекулярное взаимодействие (например, дисперсионная составляющая для полиэтилена) может превосходить величину валентных сил, поскольку данные соединения, как правило, при нагревании разлагаются до испарения.

Обычно средняя энергия межмолекулярного взаимодействия индивидуального соединения с твердой поверхностью сопоставима с теплотой испарения адсорбата (соотношение Левина – Гифтопулоса), которая для органических соединений (производных бензола и нафталина) находится в пределах 0,4 – 0,5 эВ. Данное предположение подтверждают многочисленные экспериментальные факты. Среди них можно отметить типичную работу [93], где авторы по изотермам поверхностного избытка элементарных газов на поверхности фторида натрия непосредственно определили теплоту адсорбции и сопоставили ее с теплотой их собственной конденсации. Обнаружено, что энергия взаимодействия благородных газов (Аг, Кг)

несколько ниже, а метана, кислорода и азота – несколько выше их теплот конденсации.

Показано [46, 81], что при адсорбции из водных растворов объемных, слабополярных невозбужденных молекул органического вещества на слабополярном адсорбенте межмолекулярные силы играют немалую, если не доминирующую, роль. Так, по данным [22], даже для соединений с химически реакционными группами (карбоновые кислоты) в условиях ориентации полярной группы к поверхности (адсорбция из неводного слабополярного растворителя) при использовании в качестве адсорбентов активных *d*-металлов – железа, никеля, хрома – физическим взаимодействием определяется соответственно не менее 70, 50 и 40 % адсорбции.

Многими авторами предпринимались попытки получить экспериментальные значения энергии адсорбции с использованием различных интерполяционных соотношений – через потенциал Леннарда – Джонса с применением формулы Кирквуда – Мюллера [81], учитывающей поляризуемость атома и соответствующего иона решетки сорбента, их диамагнитную восприимчивость и т. д. Авторы [46], исходя из классических соотношений микроскопической теории (формулы Лондона и Дебая), провели корреляции стандартной свободной энергии адсорбции органических веществ на металлах, противопоставляя им зависимости от потенциала ионизации, лишь с поляризуемостью адсорбата, что вызывает большие сомнения, поскольку поляризуемость как статическая величина является брутто-характеристикой многих параметров молекулы. Так, для 40 исследованных в работе органических соединений поляризуемость изменяется антибатно их потенциалу ионизации (коэффициент корреляции 0,975) и, следовательно, не является величиной независимой. В то же время коэффициент корреляции полученных зависимостей, судя по приведенным в работе [46] рисункам не превышает 0,6 – 0,7.

В общем случае энергию физической адсорбции можно описать с помощью двух принципиально разных приемов – с точки зрения теорий «микроскопической» и «макроскопической». Первая теория исходит из рассмотрения парного взаимодействия двух отдельных частиц (адмолекулы и элемента твердого тела), предполагая, что влияние частиц твердого тела друг на друга незначительно, а на адмолекулу – арифметически аддитивно. Как известно, данная теория построена на явлении возмущения электронного облака одной молекулы таковым другой. По данным квантово-механического расчета, энергия такого взаимодействия состоит из энергии возмущения первого порядка – электростатической или ориентационной и энергий возмущения более высоких порядков (второго порядка – энергии индукционной и дисперсионной) [88]. Ориентационное взаимодействие обычно отождествляют с кулоновскими электростатическими силами взаимодействия собственных дипольных моментов молекул. Так, для взаимо-

действия двух молекул с дипольными моментами соответственно μ_a и μ_b находящихся на расстоянии r друг от друга, из классической теории следует выражение

$$U_{\text{dip-dip}} = - \frac{2}{3kT} \frac{\mu_a^2 \mu_b^2}{r^6} \quad (2.1)$$

Если одна из молекул обладает квадрупольным моментом Θ_b , в выражении для общего молекулярного потенциала указанной системы появляется слагаемое

$$U_{\text{dip-quad}} = - \frac{2}{3kT} \frac{\mu_a^2 \Theta_b^2}{r^8} \quad (2.2)$$

Возникновение индукционного взаимодействия возможно при сближении полярной и любой другой молекулы – молекула, обладающая дипольным моментом, наводит в другой молекуле, полярной или неполярной, индуцированный дипольный момент. В системе полярная молекула a (дипольный момент μ_a) – неполярная молекула b (поляризуемость α_b) энергию взаимодействия можно записать как

$$U_{\text{ind}} = - \frac{2}{3kT} \frac{\mu_a^2 \alpha_b}{r^6} . \quad (2.1)$$

Существуют также молекулы, для которых электростатическое взаимодействие исключается благодаря сферически симметричному распределению заряда и отсутствию не только дипольного, но и квадрупольного, октупольного и других электрических моментов (например, благородные газы). Однако и эти соединения способны переходить в твердое состояние (кроме гелия). В данном случае силы, действующие между молекулами, называют дисперсионными. Они играют большую роль и при взаимодействии всех других молекул. Модельное представление о дисперсионном взаимодействии можно составить, рассматривая ядро атома и электрон, движущийся вокруг него, как положительный и отрицательный полюсы мгновенно осциллирующего диполя. Хотя среднее значение дипольного момента при этом равно нулю, однако, например, среднее значение для квадрата дипольного момента уже не равно нулю. При встрече двух атомов мгновенные диполи ориентируются относительно друг друга и их направление изменяется «в такт». Это уменьшает потенциальную энергию системы на величину, называемую энергией дисперсионного взаимодействия [94]. В классическом случае (соотношение Лондона) энергия дисперсионного взаимодействия двух атомов (молекул) со статическими поляризуемостями α_a и α_b

$$U_{\text{disp}} = - \frac{C}{r^6} . \quad (2.4)$$

Здесь $C = \frac{3}{2} \frac{E_a E_b}{E_a + E_b} \alpha_a \alpha_b$, величины E_a и E_b примерно соответствуют потенциалам ионизации молекул.

Суть происходящего заключается в том, что электроны в атомах и молекулах можно уподобить колеблющимся около ядра частицам – осцилляторам. Согласно квантово-механическим представлениям, осциллятор даже при абсолютном нуле совершает колебания с нулевой энергией: $E_0 = 1/2 h \nu_0$, где ν_0 – частота колебаний осциллятора. Существует адекватность таких систем хорошо известной из классической механики системе двух маятников, связанных слабой пружиной. С этим связано, например, происхождение термина «квантово-химический резонанс», описывающего взаимодействие волновых функций атомов в сопряженных системах [95, 96].

При близких расстояниях, когда r сопоставимо с размерами молекул (L), дисперсионное взаимодействие усложняется и обычно называется корреляционным. Его энергию обычно рассчитывают методами квантовой химии (теория возмущений и метод конфигурационного взаимодействия).

При сверхдальних расстояниях $r \approx 100$ нм на взаимодействие молекул влияет конечность скорости света, в силу чего заряды взаимодействуют не «мгновенно», а U_{disp} оказывается пропорциональной примерно r^{-7} .

Так, соотношение (2.4), полученное для наиболее простого случая, не может корректно описать дисперсионное взаимодействие даже для двух отдельных молекул. Например, если заряд осциллирует по цепочке сопряженных связей длиной L и обе молекулы расположены так, что их центры тяжести находятся на одной нормали к сопряженной системе, необходимо учитывать интеграл перекрытия β :

$$U_{\text{ind}} = - \frac{16}{\pi^9} \frac{e^4 L^5}{r^6 \beta l}, \quad (2.5)$$

где l – длина одной связи. Данный пример – наиболее простой из совокупности возможных, когда взаимодействие зависит от геометрии, ориентации, расстояния, особых свойств и т. д. молекул, учесть которые в рамках данного подхода невозможно.

К наиболее существенному недостатку микроскопического подхода в рассмотрении межмолекулярных сил следует отнести неучет природы растворителя. Действительно, Аксильрод и Теллер [97] показали, что даже в системе из трех атомов межмолекулярные силы проявляют слабую неаддитивность уже в рамках третьего порядка теории возмущений. Неаддитивность взаимодействия атомов и молекул более существенна при переходе от нескольких атомов к конденсированным средам, в частности при описании адсорбции на твердой поверхности. Для конкретного учета свойств конденсированной фазы и влияния среды на межмолекулярное взаимодействие, вообще говоря, необходимо учитывать вклад от высших порядков теории возмущения. В ранних работах о взаимодействии атома с макроскопическим телом [98 – 100] взаимодействие находилось как простая сумма парных взаимодействий отдельных атомов. По современным оценкам,

величина межмолекулярного взаимодействия макроскопических тел, получаемая при аддитивном сложении парных сил, уже в простейших случаях отличается от правильного результата на 20 – 30 % [101 – 103]. В более сложных примерах погрешность существеннее [104]. Поведение металлов и адсорбционные явления даже качественно нельзя описывать с микроскопической точки зрения [105 – 108]. При изучении межмолекулярных сил вообще и адсорбционных явлений в частности выяснилось, что для ориентационного, индукционного и дисперсионного взаимодействий характерна общая черта – их флуктуационное электромагнитное происхождение (в настоящее время к межмолекулярным или ван-дер-ваальсовым относят все силы, имеющие флуктуационное происхождение [89]). Это побудило теоретиков к созданию единой теории межмолекулярных взаимодействий в системах, содержащих любые совокупности молекул и конденсированные тела.

2.2. Физическая адсорбция. Макроскопический подход

Предпосылки к созданию теории межмолекулярного взаимодействия конденсированных сред как суперпозиции флуктуационного электромагнитного поля, присущего любому физическому телу и выходящего за его пределы в виде бегущих или стоячих волн, создал П. Н. Лебедев [109]. Еще в конце XIX в. он высказал несколько предположений, удивительно точно подтвердившихся в дальнейшем при развитии современной теории ван-дер-ваальсовых сил: «В исследованиях Герца, в интерпретации световых колебаний как электромагнитных процессов, скрыта еще и другая, до сих пор не затронутая задача – задача об источниках лучеиспускания, о тех процессах, которые совершаются в молекулярном вибраторе в то время, когда он отдает световую энергию в окружающее пространство: такая задача ведет нас, с одной стороны, в область спектрального анализа, а с другой, как бы совершенно неожиданно, приводит к одному из наиболее сложных вопросов современной физики – к учению о молекулярных силах. Последнее обстоятельство вытекает из следующих соображений: становясь на точку зрения теории света, мы должны утверждать, что между двумя молекулами, как между двумя вибраторами, в которых возбуждены электромагнитные колебания, существуют пондеомоторные силы: они обусловлены электродинамическими взаимодействиями переменных электрических токов в молекулах (по законам Ампера) или переменных зарядов в них (по законам Кулона); мы, следовательно, должны утверждать, что между молекулами в этом случае существуют молекулярные силы, причина которых неразрывно связана с процессами лучеиспускания.

Наибольший интерес и наибольшую трудность по своей сложности представляет собой случай, имеющий место в физическом теле, в котором одновременно действуют друг на друга много молекул, причем колебания этих последних, благодаря их близкому соседству, независимы друг от друга. Если когда-нибудь явится возможность вполне решить этот вопрос, то, пользуясь данными спектрального анализа, мы сможем заранее предвычислить величины интермолекулярных сил, обусловленных взаимным лучеиспусканием молекул, указать законы зависимости их от температуры и, сравнивая эти вычисленные величины с наблюдаемыми на опыте, решить коренной вопрос молекулярной физики: сводятся ли все так называемые «молекулярные силы» к заранее известному пондеомоторному действию лучеиспускания, электромагнитным силам, или в состав их входят еще и другие силы, неизвестного до сих пор происхождения».

В 1954 г. Е. М. Лифшиц показал [110 – 112], каким образом, основываясь на флуктуационном электромагнитном происхождении ван-дер-ваальсовых сил, можно прийти к единому, учитывающему коллективные эффекты, описанию данных сил между находящимися в вакууме макроскопическими конденсированными телами с произвольными диэлектрическими проницаемостями. Флуктуационное происхождение межмолекулярных сил позволило при их описании воспользоваться флуктуационно-диссипационной теоремой, установленной в общем виде Калленом и Белтоном [113] и примененной к электромагнитному полю М. А. Леонтовичем и С. М. Рытовым [114, 115]. В работе [112] в общем виде решена задача о ван-дер-ваальсовом взаимодействии толстых конденсированных пластин, разделенных пустой щелью. Е. М. Лифшиц также показал, что в предельном случае разреженных сред из полученного им результата вытекают все соотношения, описывающие основные компоненты микроскопической теории. Теория применима при разных температурах к любым телам, вне зависимости от их молекулярной природы (ионные или молекулярные кристаллы, аморфные тела или жидкости, металлы, диэлектрики и т. д.).

Позже авторы [116], используя тензор напряжения электромагнитного поля в поглощающей среде, распространили данный подход на взаимодействие через среду. Так, согласно данной теории, в наиболее простом случае (взаимодействие двух симметричных тел, разделенных третьей средой) сила притяжения будет иметь вид [116]

$$U(x) = -\frac{kT}{\pi c^3} \sum_{n=0}^{\infty} \epsilon_2'^{3/2} \xi_n^2 \int_0^{\infty} p^2 \left[\left\{ \left(\frac{s+p}{s-p} \right)^2 \exp \left(2px \xi_n \frac{\epsilon_2^{1/2}}{c} \right) - 1 \right\}^{-1} + \right. \\ \left. \left\{ \left(\frac{s+p\epsilon_1/n\epsilon_2}{s-p\epsilon_1/n\epsilon_2} \right) \exp \left(2px \xi_n \frac{\epsilon_2^{1/2}}{c} \right) - 1 \right\}^{-1} \right] dp, \quad (2.6)$$

где c – скорость света; $p = (\xi^2/c^2 - q^2)^{1/2}$; $s = (\varepsilon_1/\varepsilon_2 - 1 + p^2)^{1/2}$; ε_1 и ε_2 – диэлектрические проницаемости взаимодействующих тел и прослойки соответственно как функции мнимой частоты $i\xi$; q – вектор. Суммируют целые числа n , а штрих у знака суммы означает, что член с $n = 0$ берется с половинной массой.

Показано [116], что при условии $x \ll (c\hbar/kT)$ и для взаимодействующих тел, имеющих поглощение в области оптических частот, т. е. $kT \ll \hbar\omega_0$ (ω_0 – собственная частота гармонического осциллятора вещества), суммирование по n можно заменить интегрированием.

Трудность практического применения уравнений, предлагаемых в данных работах, заключается в сложности и громоздкости необходимых вычислений. В последние годы предприняты попытки упростить расчеты при вычислении сил Ван-дер-Ваальса, которые привели к значительному успеху. Упрощения касались главным образом способов вывода основной формулы для силы $f(x)$ (или свободной энергии $U(x)$) взаимодействия макроскопических тел (например, [117 – 120]). В результате упрощений в общем виде решены такие сложные задачи, как взаимодействие макроскопических тел различной формы, анизотропных тел, многослойных пленок и т. д.

Согласно теории Дзялошинского – Лифшица – Питаевского [116], в ряде случаев при соответствующем учете соизмеримости расстояний между взаимодействующими телами x и длин волн (или частот ω_0), характерных для спектров поглощения контактирующих тел, возможны значительные упрощения собственно формулы для сил сцепления в два предельных случая. Первый случай $x \ll (c/\omega_0)$ означает, что характерный период движения электронов в атомах взаимодействующих тел значительно больше времени взаимодействия, т. е. нет эффекта запаздывания. В результате $s \approx p$ и первое слагаемое в (2.6) обращается в нуль. При введении новой переменной интегрирования $z = 2\chi\rho\xi(\varepsilon_2^{1/2}/c)$ получим

$$f(x) = -\frac{h}{16\pi x^3} \int_0^\infty \int_{z_0}^\infty x^2 \left\{ \left[\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \right] \exp(z) - 1 \right\}^{-1} dz d\xi, \quad (2.7)$$

где $z_0 = 2\chi\xi(\varepsilon_2^{1/2}/c)$.

Обычно единицей в фигурных скобках можно пренебречь, тогда после интегрирования по z

$$f(x) = -\frac{h}{8\pi^2 x^3} \int_0^\infty \left[\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \right]^2 \exp[2\chi\xi(\varepsilon_2^{1/2}/c)] \left[1 + 2\chi\xi \left(\frac{\varepsilon_2^{1/2}}{c} \right) + (2\chi\xi/c)^2 \right] d\xi. \quad (2.8)$$

Если принять, что для малых расстояний $z = 0$, расчетная формула еще более упрощается:

$$f(x) = -\frac{h}{8\pi^2 x^3} \int_0^\infty \left[\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \right]^2 d\xi. \quad (2.9)$$

Аналогично для несимметричных систем

$$f(x) = -\frac{h}{8\pi^2 x^3} \int_0^\infty \left[\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \right] \left[\frac{\varepsilon_3 - \varepsilon_2}{\varepsilon_3 + \varepsilon_2} \right] d\xi. \quad (2.10)$$

Здесь ε_3 относится ко второму взаимодействующему телу.

Используя подобный подход, можно получить соотношение, описывающее энергию притяжения к полубесконечному телу (поверхности) малой частицы (молекулы) вещества [121]:

$$f(x) = -\frac{h}{8\pi^2 x^3} \int_0^\infty \alpha^* \left[\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \right] d\xi. \quad (2.11)$$

Здесь α^* – функция поляризуемости молекулы вещества на мнимой оси частот в данной диэлектрической среде (растворителе).

Этот случай, как показано во многих работах (см. монографию [89]) является доминирующим при описании поведения частицы (атома, молекулы), адсорбированной поверхностью твердого тела. Именно здесь проявляются особенности электронного строения адсорбата, адсорбента и среды, а также специфические взаимодействия в системе. Для другого предельного случая «больших расстояний» $x \gg (\varepsilon/\omega_0)$, но для таких, когда выполняется неравенство $x < (hc/kT)$, основная расчетная формула превращается в соотношение, представляющее собой по сути аналитическое выражение правила Ребиндера, где в качестве основных критериев взаимодействия фигурируют статические диэлектрические проницаемости компонентов системы адсорбат – среда – адсорбент и силы притяжения имеют смысл обычной кулоновской электростатики.

Из анализа соотношения (2.6) (взаимодействие двух одинаковых полубесконечных тел, разделенных третьей средой) в случае запаздывающих сил можно получить

$$f(x) = -\frac{\pi^2 hc}{24x^4 \varepsilon_{20}^{1/2}} \left[\frac{\varepsilon_{10} - \varepsilon_{20}}{\varepsilon_{10} + \varepsilon_{20}} \right]^2 \varphi \left\{ \frac{\varepsilon_{10}}{\varepsilon_{20}} \right\}, \quad (2.12)$$

где $\varepsilon_{10}, \varepsilon_{20}$ – статические значения диэлектрических проницаемостей; $\varphi\{\varepsilon_{10}/\varepsilon_{20}\}$ – функция, которую можно решить методом численного интегрирования.

Следует отметить, что закон сближения (изменения взаимодействия в зависимости от расстояния) в этих предельных случаях различен и пропорционален для запаздывающих сил четвертой, а незапаздывающих – третьей степени расстояния между телами.

Диэлектрическую проницаемость вещества на мнимой оси частот $i\xi$

можно выразить через мнимую компоненту комплексной диэлектрической проницаемости вещества на действительной оси частот $\varepsilon''(\omega)$ с помощью известного соотношения Крамерса – Кронига:

$$\varepsilon(i\xi) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega \varepsilon''(\omega)}{\omega^2 + \xi^2} d\omega. \quad (2.13)$$

При анализе формул (2.6) – (2.13) видно, что в конечном итоге единственными характеристиками контактирующих тел, определяющими силы межмолекулярного взаимодействия, являются функции их диэлектрической проницаемости или поляризуемости, что с точки зрения излагаемого далее материала тождественно. (Действительно, согласно соотношению Израэллашвили [121], поляризуемость отдельно взятой молекулы (атома) изменяется с частотой симбатно диэлектрической проницаемости конденсированной среды:

$$\alpha(\omega) = r^3 \left\{ \frac{\varepsilon(\omega) - 1}{\varepsilon(\omega) + 2} \right\}. \quad (2.14)$$

Здесь r – радиус молекулы, а мнимая и действительная компоненты $\alpha(\omega)$ имеют тот же физический смысл, что и $\varepsilon(\omega)$).

Как известно, диэлектрическая проницаемость является комплексной величиной:

$$\varepsilon(\omega) = \text{Re}[\varepsilon(\omega)] + i\text{Im}[\varepsilon(\omega)] \equiv \varepsilon' + i\varepsilon''. \quad (2.15)$$

Причем частотная зависимость ε'' идентична спектру поглощения электромагнитной волны веществом [122]. В области вакуумного ультрафиолета (ВУФ) вид функции мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости подобен спектру фотоэлектронной эмиссии, возникающей при взаимодействии электромагнитного излучения с веществом [122, 123], т. е. для молекулы в газовой фазе – спектру вертикальных потенциалов ионизации (это очевидно, если рассматривать ионизацию молекулы как ее бесконечную поляризацию). Действительная компонента связана с мнимой соотношением Крамерса – Кронига (2.13).

В данном случае соотношение Максвелла для диэлектрической проницаемости и показателя преломления запишется в виде [120]

$$\varepsilon^{1/2} = n - ik, \quad (2.16a)$$

где n – показатель (коэффициент) преломления; k – показатель поглощения. При разделении вещественной и мнимой частей

$$\varepsilon' = n^2 - k^2; \quad (2.16б)$$

$$\varepsilon'' = 2nk. \quad (2.16в)$$

Отсюда следует, что если $k = 0$ (вещество не поглощает), то $\varepsilon'' = 0$

(потери энергии отсутствуют) и выполняется соотношение Максвелла для прозрачных сред $\varepsilon = n^2$.

Диэлектрические потери, а, следовательно, и дисперсия показателя поглощения связаны в основном с процессами поляризации в диэлектрике при воздействии электромагнитного поля [124 – 127]. Установление поляризации того или иного вида (упругое смещение электронов и ионов, перебросы связанных ионов, тепловое смещение электронов и ионов и т. д.) вызывает потери энергии поля в том случае, когда изменение последнего совпадает с периодом собственных колебаний осцилляторов. Диэлектрическая проницаемость связана с тремя основными эффектами, каждый из которых характеризуется своим временем релаксации. Дипольная (ориентационная) поляризация обусловлена поворотом в электрическом поле молекул, обладающих дипольным моментом. Она наиболее существенна в молекулах, имеющих дипольный момент. Характерное время релаксации $10^{-10} - 10^{-9}$ с зависит от температуры, агрегатного состояния вещества. Ионная поляризация, т. е. смещение ионов, составляющих остов твердого тела, и более существенна для ионных кристаллов. Характерное время $\approx 10^{-13}$ с. Электронная поляризуемость дает основной вклад в случае симметричных неполярных молекул. Характерное для нее время релаксации (время смещения электронных орбит) $\approx 10^{-15}$ с. Поляризация, вызванная ионизирующим излучением, рассмотрена ранее. По виду зависимости ε'' от частоты в широком диапазоне все материалы условно можно разделить на два класса: со сплошными спектрами поглощения и дискретными.

К первому классу соединений относятся, например, металлы. Их поглощение, обусловленное высокой проводимостью, велико в широкой области спектра. В хороших проводниках электромагнитные волны затухают очень быстро, переходя в джоулево тепло, выделяемое возбужденным полем волны и токами проводимости [128, 129]. Необходимо отметить, что металлы обладают и селективным поглощением. Так, цвет таких металлов, как золото, медь и др., определяется именно селективным поглощением в видимой области.

Диэлектрики и полупроводники поглощают излучение селективно, их спектры имеют вид полос разной ширины. Значения k для них – небольшие, и только поглощение на некоторых частотах может проходить с коэффициентами, сравнимыми с таковыми для металлов. Как правило, основные полосы поглощения диэлектриков лежат в диапазоне, начиная с области оптических частот и выше. Причем при бесконечном возрастании частоты, начиная с некоторого предела, значение ε'' для всех соединений становится равным нулю, а ε' стремится к единице. Следует отметить также, что начиная с частот порядка $10^{-14} - 10^{-15}$ исчезает даже количественное отличие металлов и диэлектриков и, поскольку магнитная восприимчивость становится равной единице, соотношением Максвелла (2.16а) – (2.16в) [130] в данном диапазоне можно описать все конденсированные системы.

Вид функции, используемой непосредственно для расчета сил сцепления по классическим формулам (2.6) – (2.12), более прост и у всех соединений практически одинаков. Как следует из соотношения (2.13), $\varepsilon(i\xi)$ монотонно возрастает от единицы при $\omega \rightarrow \infty$ до ε_0 при нулевых частотах. Это побудило многих исследователей к поиску аппроксимационных зависимостей для описания $\varepsilon(i\xi)$. Наиболее удачными приближениями следует считать соотношения Парседжиана и Нинхема [131], а также Нира [120]. В первом случае авторы разделили вклады в $\varepsilon(i\xi)$ различных спектральных областей с помощью дисперсионного соотношения Лоренца:

$$\varepsilon(i\xi) = 1 + \sum \frac{C_{rot}}{1 + \xi/\xi_{rot}} + \sum \frac{C_j}{1 + (\xi/\xi_j)^2 + \gamma_j \xi}, \quad (2.17)$$

где ξ_j – характеристические частоты, соответствующие максимумам полос поглощения в спектрах тел на действительной оси; C_j – константы, пропорциональные силам осцилляторов; γ_j – коэффициенты затухания; C_{rot} и ξ_{rot} соответствуют релаксационным процессам в микроволновой области.

Позднее Нир предложил улучшенную модель с использованием уравнения Дебая для полярных жидкостей:

$$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+1} = \frac{4\pi q}{3} \left\{ \frac{\mu^2/3kT}{1-i\xi\tau} + \alpha_\omega \right\}, \quad (2.18)$$

где

$$\alpha_\omega = \sum_2^n \frac{C_j}{\xi_j^2 - \xi^2 + i\gamma_j \xi}; \quad (2.19)$$

μ – постоянный дипольный момент; τ – время релаксации.

В случае высоких частот ($\xi > 10^{16} \text{ с}^{-1}$) дисперсия диэлектрической проницаемости стремится к пределу, описываемому плазменным уравнением [130]:

$$\varepsilon(i\xi) = 1 - (4\pi q^2 e^2)/(m_e \xi^2). \quad (2.20)$$

Здесь e и m – заряд и масса электрона соответственно.

К сожалению, переходная область между осцилляторной и плазменной формами исследована недостаточно, хотя именно она часто вносит основной вклад во взаимодействие. Различные математические приемы используют всевозможные аппроксимационные функции – от степенных до экспоненциальных, предполагая обязательным условие о монотонном характере зависимости, которой принадлежит хотя бы по одной точке сопрягаемых участков $\varepsilon(i\xi)$.

Полученные таким образом функции $\varepsilon(i\xi)$ можно применять для расчета сил взаимодействия различных систем.

С момента создания макроскопической теории молекулярных сил интерес к ней со стороны исследователей постоянно усиливается. Это обусловлено ее универсальностью и фундаментальностью исходных положений. Уже первые попытки измерения молекулярных сил, осуществленные в работе [132], показали удовлетворительное совпадение теоретических расчетов и экспериментальных данных.

Позднее хорошо согласующиеся с теоретическими оценками результаты получены другими исследователями [133 – 135], что побудило многих специалистов в различных областях науки (физике, химии, биологии) уделять данной теории более пристальное внимание для описания и объяснения наблюдаемых явлений [136 – 143]. Появляется ряд работ, посвященных адсорбции за счет незапаздывающих молекулярных сил на поверхности твердого тела из вакуума [144 – 150], влияния физической сорбции атомов и молекул на перераспределение заряда и дополнительную поляризацию компонентов [151 – 153], а также изменение работы выхода электрона из адсорбента [154 – 157]. При развитии теории физической адсорбции получено [158, 159] помимо уравнения (2.11) аналогичное ему, но с учетом более высоких порядков возмущения и показано, что с увеличением порядка силы становятся более короткодействующими. Автор [160] энергию взаимодействия атома с поверхностью (в частности, с металлом) делит на две составляющие, характеризующиеся терминами изображения и интерференции. Происхождение второго слагаемого предполагает суперпозицию электромагнитных полей адсорбата и адсорбента. В работах [161 – 170] дальнейшее развитие теории межмолекулярных сил приводит к интересным, порой неожиданным результатам, о которых подробно изложено ниже.

Вместе с тем роль молекулярных сил при адсорбции на твердой поверхности изучена недостаточно. Безусловно, направление исследований в русло более реальных систем и объектов существенно усложнит задачу математического моделирования, но возможности прогнозирования сорбции и управления связанных с ней технологических процессов рано или поздно заставят многих ученых обратить внимание на теорию межмолекулярных сил.

Макроскопический подход особенно актуален в последнее время, когда появилась возможность количественно рассчитывать физико-химические свойства органических веществ, в том числе и электронные спектры поглощения [171], а также с увеличением количества соответствующих экспериментальных данных по всем спектрам твердой поверхности в удобной для обработки форме – в том числе и на гибких магнитных носителях. Так, по сообщению [172], в 1992 г. начато издание нового журнала «Surface Science Spectra» Американского вакуумного общества (AVS).

2.3. Хемосорбция на межфазных границах

В основе хемосорбционной теории адсорбции лежит работа Ф. Ф. Волькенштейна [78]. При создании электронной теории катализа он показал, что решающая роль при адсорбции с образованием химической связи принадлежит электронному строению адсорбата и твердой поверхности.

Равновесные относительные содержания различных форм хемосор-* бции или, иначе говоря, вероятности того, что хемосорбированная частица будет находиться в том или ином состоянии, характеризующемся разным типом связи с поверхностью, в этом случае будут иметь вид

$$\eta^0 = \frac{1}{1 + \exp\left[-\frac{E_F - E_d}{kT}\right] + \exp\left[-\frac{E_a - E_F}{kT}\right]}; \quad (2.21a)$$

$$\eta^+ = \frac{\exp\left[-\frac{E_F - E_d}{kT}\right]}{1 + \exp\left[-\frac{E_F - E_d}{kT}\right] + \exp\left[-\frac{E_a - E_F}{kT}\right]}; \quad (2.21б)$$

$$\eta^- = \frac{\exp\left[-\frac{E_a - E_F}{kT}\right]}{1 + \exp\left[-\frac{E_F - E_d}{kT}\right] + \exp\left[-\frac{E_a - E_F}{kT}\right]}. \quad (2.21в)$$

Здесь k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, E_F – уровень энергии Ферми адсорбента, E_a и E_d – соответственно акцепторный и донорный уровни адсорбата.

В зависимости от относительного расположения электронных уровней в молекулах и уровня Ферми в адсорбенте изменяется энергия адсорбционного взаимодействия и его характер – от слабой хемосорбции до прочной ионной связи. При слабой хемосорбции (2.21a) сорбированная молекула электрически нейтральна, а частица и решетка твердой поверхности связаны без участия свободного электрона или свободной дырки кристаллической решетки. При сильной хемосорбции (2.21б) молекула удерживает около себя свободный электрон или свободную дырку (2.21в) кристаллической решетки, которые принимают участие в образовании связи. Как видно из рис. 21, по мере удаления уровня Ферми от валентной зоны в полупроводнике относительная доля частиц, адсорбированных с образованием прочной акцепторной связи, монотонно возрастает. Число частиц, связанных с поверхностью прочной донорной связью, постепенно убывает. Относительное содержание слабой формы хемосорбции при перемещении уровня Ферми проходит через максимум.

Представления, развитые Волькенштейном, чрезвычайно плодотворны при выявлении условий хемосорбции на полупроводниках. Вместе с тем, учитывая, что поверхность металлов в водных растворах в ряде случаев покрыта полупроводниковым чехлом, электронную теорию хемосорбции можно успешно применить для описания реальных процессов в растворах.

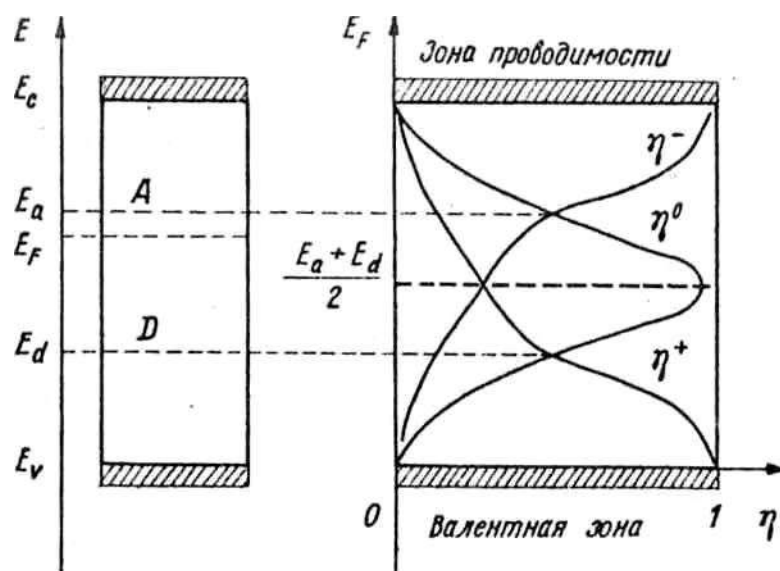


Рис. 2.1. Доля частиц, находящихся на твердой поверхности в состоянии «слабой» (η^0), «прочной» донорной (η^+) и «прочной» акцепторной (η^-) связи.

Для установления условий проявления специфической адсорбции на металлах из растворов в последнее время все активнее применяются квантово-химические расчеты [83-85, 173-184].

Однако перед теорией хемосорбции, находящейся на стыке квантовой теории молекул и твердых частиц, стоит ряд проблем, для преодоления которых приходится вводить те или иные приближения [183]. Анализ различных подходов в использовании методов квантовой химии при электрохимических исследованиях посвящена работа [184]. Авторы полагают, что для выявления качественных корреляций между адсорбцией и электронным строением молекул достаточно применения полуэмпирических расчетных схем: методы МО ЛКАО, полного пренебрежения дифференциальным перекрыванием (ППДП) и др.

Следует отметить еще один подход к рассмотрению адчастицы как поверхностного дефекта кристаллической решетки – теорию кристаллического поля и теорию поля лигандов, где хемосорбция на атоме или катионе переходного металла уподобляется реакции комплекса, сопровождающейся увеличением количества лигандов. Причем одним из лигандов будет адсорбированная молекула, а остальными анионы (электроотрицательные атомы) кристаллической решетки. Во время адсорбции происходит увеличение координационного числа, при десорбции – его уменьшение. Поэтому применение теории ком-плексообразования к явлениям адсорбции и катализа на твердых телах, содержащих на поверхности атомы и ионы переходных металлов, авторы [185] считают вполне обоснованным.

Вообще, для описания хемосорбции в настоящее время наиболее широко используются три основных метода: кластерный, метод функционала плотности и модельных гамильтонианов [84]. Первые два метода – чисто теоретические, оперирующие фундаментальными физическими константами, требуют громоздкого математического расчета и позволяют исследовать

(обычно чисто качественно) лишь наиболее простые сорбционные системы.

Использование метода функционала плотности строго обоснованно только для случая неоднородного электронного газа, находящегося в основном состоянии. Так, для металлов наиболее простой является так называемая модель «желе», когда решетка ионов заменяется однородным положительно заряженным фоном. При появлении вблизи поверхности стороннего источника заряда z наблюдается возмущение электронной системы «желе». В линейном приближении функция отклика является характеристикой подложки и не зависит от величины z адсорбата; меняя z , можно рассмотреть хемосорбцию различных ионов. Асимптотическое выражение для зарядов, локализованных достаточно далеко от поверхности, совпадает с выражением для классического потенциала изображения в статическом состоянии. В рамках данного приближения можно добиться удовлетворительного совпадения с экспериментальными значениями ионной энергии связи E_i , наведенного дипольного момента μ , частоты колебаний атома ω и равновесного расстояния r_0 для наиболее простых случаев адсорбции в вакууме (например, щелочные металлы на однородной поверхности вольфрама) [84], а также напряжения десорбирующего поля.

Однако с помощью модели «желе» невозможно объяснить различие в свойствах разных граней кристалла или энергетически выгодные адсорбционные места на неоднородной поверхности металла и т.д. Для решения данной задачи однородное «желе» заменяют совокупностью псевдопотенциалов отдельных ионов и под возмущением понимают разность между псевдозарядом ионов и плотностью заряда однородного фона. В случае сильного возмущения формализм линейного отклика неприемлем. Использование вместо нелинейного уравнения Эйлера вариационного метода еще более снижает предсказательную ценность расчетов. Другой вариант метода функционала плотности, основанный на решении эффективных одноэлектронных уравнений Шредингера, более сложен с точки зрения математического аппарата, однако позволяет по крайней мере качественно оценить общие закономерности, выполняющиеся для широкого класса различных адсорбатов. Например, при расчете адсорбции Li, Si и Cl на поверхности Al обнаружено, что литий и хлор хемосорбируются по ионному механизму (рис. 2.2), причем направление переноса заряда согласуется с электроотрицательностью адсорбатов и поверхности алюминия. В то же время резонансное состояние кремния включает энергию Ферми и только частично заполнено. В данном случае адсорбция носит ковалентный характер [84]. Расчеты в рамках данного метода чрезвычайно плодотворны при понимании природы хемосорбции и сил, действующих в сорбционных системах. Однако к методу функционала плотности более чем к каким-либо другим применимо определение «расчет как цель, а не средство». Самосогласованные расчеты в рамках метода, несмотря на громоздкость вычислений, «пока не достигли стадии, когда их можно количественно сравнивать с экспериментом» [186].

Достаточно удобен для прогнозирования любых хемосорбционных ситуаций подход с позиции молекулярного кластера (МК) [183]. Принципиальной трудностью в модели МК является строгий учет граничных условий. Согласно [179], особое внимание в модельных расчетах следует обратить на выбор конфигурации поверхностного кластера различных граней металлов. Размер кластера, т.е. совокупности атомов, ионов или молекул определяется, с одной стороны, тем минимумом

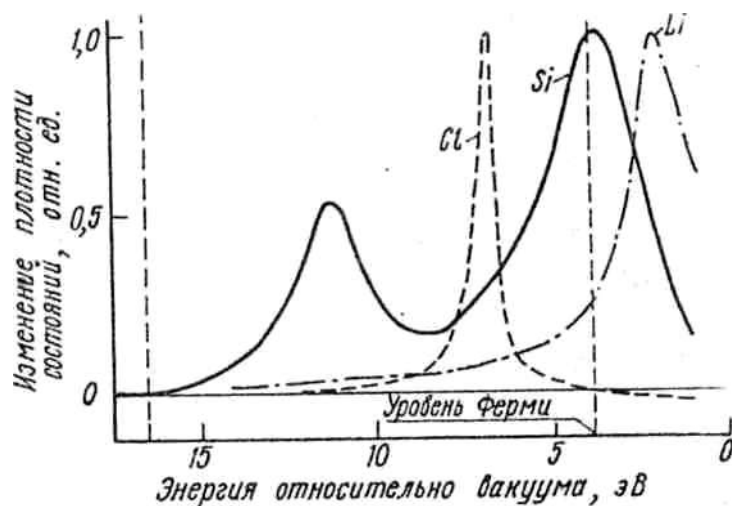


Рис. 2.2. Изменение плотности состояний, вызванное хемосорбцией адатома на равновесном расстоянии от «желе»-подложки Al при $r = 2$ [84]

элементов, при котором данная совокупность будет иметь физико-химические свойства материала и, с другой — возможностями используемых для расчетов ЭВМ. Методы, применяемые в кластерных расчетах, можно разделить на две основные группы: эмпирические и неэмпирические. Внутри каждой группы имеется практически бесконечное количество подгрупп. Неэмпирические методы можно подразделить на два общих класса: вариационные (типа метода Хартри-Фока) и методы, использующие локальные потенциалы согласно теореме Хоэнберга-Кона. Эмпирические методы практически необозримы, наиболее применимый сегодня — расширенный метод Хюккеля. При исследованиях не учитывается кинетическая энергия ядер и, следовательно, используется обычное приближение Борна-Оппенгеймера. Частный пример орбитального взаимодействия в рамках метода молекулярного кластера рассмотрен ниже.

Использование при расчетах приближения Хартри-Фока имеет много недостатков, основной из которых — неучет кулоновских корреляций между электронами. Кроме того, это приближение преувеличивает вклад ионных конфигураций адатома и недооценивает вклад нейтральных конфигураций (параметр V , характеризующий перенос заряда между адатомом и подложкой). Как показано [84], вероятность существования заряженных конфигураций очень мала, особенно при больших значениях корреляционной энергии U , характеризующей взаимное кулоновское отталкивание электронов адатома. Одной из наиболее применяемых в методе модельного гамильтониана является модель Андерсона (и ее обобщения), в которой параметры V и U считаются конечными. Так, простейший подход к изучению данной проблемы состоит в построении теории возмущений по параметрам V и U , в которой в качестве нулевых приближений используются точно решаемые предельные задачи, соответствующие случаям $V = 0$ или $U = 0$. В более сложном случае в модель-

ном гамильтониане выделяют несколько членов, играющих роль обменного взаимодействия: член ферромагнитного типа, представляющий собой гейзенберговский член в кулоновской энергии, антиферромагнитный член и т.д.

Из приведенного анализа следует, что при взаимодействии органических молекул с твердой поверхностью возможны различные формы хемосорбции, отличающиеся характером связи адсорбированной частицы с металлом. Вместе с тем общеприняты представления, что специфическая адсорбция сопровождается частичным или полным переносом заряда между адсорбатом и адсорбентом. С этой точки зрения зависимость свободной энергии адсорбции от электронного строения органических молекул, характеристикой которого может служить потенциал ионизации, должна иметь монотонный характер.

Такие представления находятся в соответствии с основными положениями электронной теории катализа, развитой Волькенштейном [187] (случай «прочной» хемосорбции).

Следует отметить, что перераспределение зарядов в системе при хемосорбции многие исследователи понимают как результат перехода электрона с адсорбата на адсорбент или наоборот. Подобные представления справедливо критикуются авторами [78]. В квантовой механике термин «электронный переход» имеет не геометрический, а энергетический смысл, означая переход электрона с одного энергетического уровня на другой, отличающийся от исходного.

В результате обобщения литературных и собственных экспериментальных данных по адсорбционному поведению органических веществ на висмуте [188], ртути [189], цинке [190], олове [191], хrome [192], других металлах и оксидах [47] Е. А. Нечаевым установлено, что в водных растворах адсорбция протекает избирательно, а зависимость Γ от I проходит через максимум, получивший название «резонансный потенциал» I_r . Значение I_r является, по-существу, характеристикой адсорбционных свойств поверхности.

Отклонения потенциала ионизации адсорбата от I_r адсорбента приводят к резкому снижению адсорбции (рис. 2.1). При этом, как видно из рис. 1.1, строение молекул, природа и число заместителей имеют второстепенное значение.

В отличие от общепринятых представлений о линейной зависимости энергии хемосорбции от электронных параметров молекул, теоретическое обоснование экстремальной зависимости свободной энергии адсорбции от потенциала ионизации адсорбата дано Н. И. Урбахом и Е. А. Нечаевым [189]. Они предполагают, что в молекуле органического соединения, находящейся в объеме раствора, электроны располагаются на строго фиксированных уровнях, энергия которых определяется значениями потенциалов ионизации. При приближении молекулы к поверхности в результате взаимодействия электронов адсорбата с электронами адсорбента расщепляются электронные уровни молекулы и смещаются на величину Λ [193, 194]. При этом вместо строго фиксированного электронного уровня появляется набор уровней с раз-

личной энергией. В данном случае говорят, что электронный уровень приобретает ширину Γ .

Изменение электронного строения молекул приводит к тому, что изменяется энергия системы. Разность в энергиях системы, когда молекулы находятся вдали от поверхности адсорбента и непосредственно на поверхности, определяет энергию адсорбции (E_{MA}). Для количественного выражения E_{MA} необходимо знать величины Λ и Γ .

Показано [195 – 197], что для уровней, обладающих одним и тем же типом симметрии, величина смещения Λ является функцией потенциала ионизации и имеет минимум при некотором характерном для данного металла значении $I = I^*$. В частности, для адсорбции на простых металлах, к которым относится и ртуть, получено [189] выражение

$$\Lambda = \Lambda_0 + C \left\{ V - 2E - \frac{2\hbar E^{1/2}}{(2m)^{1/2}x_0} \frac{\hbar^2}{2mx_0^2} \right\} \exp\left[(-2/\hbar)^*(2mE)^{1/2}x_0\right] + \lambda(x_0)e\varphi,$$

$$E = I - \Lambda_0 - \lambda(x_0)e\varphi \quad (2.22)$$

где x_0 – расстояние от центра электронной орбиты до поверхности адсорбента; V – расстояние от дна зоны проводимости металла до дна зоны проводимости внешней среды; C – постоянная, зависящая от объемных свойств адсорбента и x_0 ; m – масса электрона; \hbar – постоянная Планка; Λ_0 – часть смещения уровня, не зависящая или слабо зависящая от потенциала ионизации. В величину Λ_0 можно включить, например, энергию взаимодействия электрона с собственными силами изображения и с силами изображения иона, а также энергию различных межэлектронных взаимодействий на адсорбированной частице. Энергия этих взаимодействий определяется главным образом степенью заполнения электронных уровней (n_g):

$$n_g = \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \arctg \frac{E_F - E_a}{\Gamma}. \quad (2.23)$$

Здесь E_F – положение уровня Ферми металла относительно дна зоны проводимости внешней среды (рис. 23). Величина n_g зависит от потенциала ионизации только в узком интервале энергии $[E_p - E_a] \ll \Gamma$. Слагаемое $\lambda(x_0)e\varphi$ в уравнении (2.22) учитывает влияние скачка потенциала φ на границе металл–электролит на положение уровней молекул адсорбата. Коэффициент λ при x_0 порядка толщины слоя Гельмгольца изменяется в пределах от $1/2$ до 1 [198].

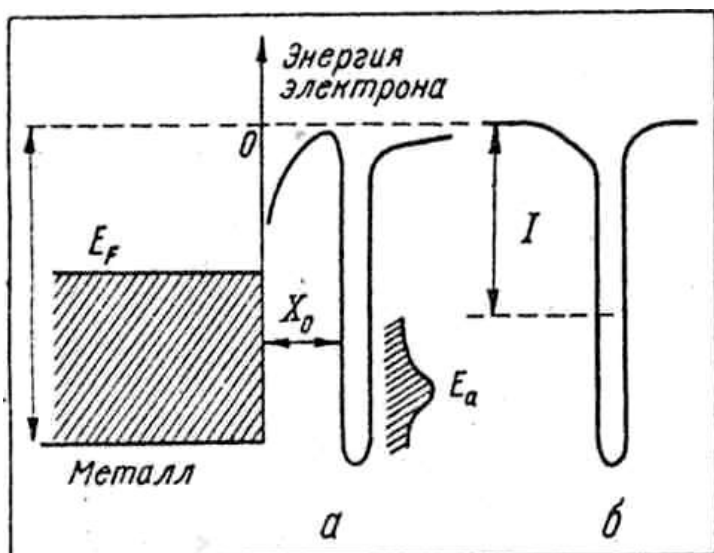


Рис 23. Схема распределения электронов в системе металл-адсорбированная молекула:

а – адсорбированная молекула, уровень которой размылся и сместился на $E_a + I$; б – изолированная молекула с потенциалом ионизации I . Энергия отсчитывается от дна зоны проводимости электрода.

Из выражения (2.22) следует, что смещение уровня $\Lambda(I)$ имеет минимум при значении потенциала ионизации, удовлетворяющем уравнению

$$I^* - \Lambda_0 - \lambda(x_0)e\varphi = V/2. \quad (2.24)$$

Через параметры Λ и Γ выражаются различные термодинамические величины, связанные с адсорбцией, например, энергия связи молекул с поверхностью, которую, согласно [195], можно записать в виде

$$E_{\text{МА}} = \int_{-\infty}^{E_F} (E - E_F) \left\{ \frac{1}{\pi} * \frac{\Gamma}{(E - E_a)^2 - I^2} - \delta(E + I) \right\} dE + U(n_s) =$$

$$= (E_a - E_F)n_s + \frac{\Gamma}{2\pi} * \ln \left[\frac{(E_a - E_F)^2 + I^2}{(V + E_a)^2 + I^2} \right] + (I + E_F)\theta(E_F + I) + U(n_s), \quad (2.25)$$

где θ – функция скачка; $U(n_s)$ – часть энергии, зависящая не непосредственно от величин Λ и Γ , а от степени заполнения электронных уровней n_s . В величину $U(n_s)$ можно включить все виды электростатических взаимодействий на поверхности адсорбента (взаимодействие ионов с подложкой, между собой, с растворителем и т.д.). Величина $U(n_s)$ не зависит от I .

Приведенные уравнения (2.22) – (2.25) описывают обменное взаимодействие, обусловленное перекрыванием волновых функций электронов молекул адсорбата и электронов адсорбента. Образующаяся при этом химическая связь, по мнению авторов [189], подобна по своей природе ковалентной, а выигрыш энергии определяется изменением энергии электронов при образовании этой связи.

Физическая суть этого явления, по-видимому, такая же, как и при взаимодействии свободной пары электронов гетероатома с π -электронами ароматического кольца. Как показали многочисленные исследования, проведенные методом фотоэлектронной спектроскопии [199], делокализация свободной пары электронов гетероатома в ароматических соединениях происходит только в том случае, если связывающие и несвязывающие орбитали близки по энергии и подобны по симметрии. В противном случае

свободная пара электронов локализуется у гетероатома и не участвует в образовании общей электронной системы.

Вполне возможно, что аналогичные условия должны соблюдаться и при хемосорбции органических соединений на металлах с образованием общей электронной системы. По крайней мере, для перекрывания волновых функций электронов адсорбата и адсорбента необходимо вполне определенное соотношение энергий электронных уровней. При этом, как видно из рис. 1.1, не имеет значения, какие электроны адсорбата участвуют в образовании связи (π - или n -электроны).

Из уравнений (2.22) – (2.25) вытекает, что энергия связи E_{MA} , а следовательно, и свободная энергия адсорбции, а также количество адсорбционного вещества максимальны при $I = I^*$.

Полагают [189], что аналогичные представления применимы и в случае оксидов. Поскольку ширина адсорбционного максимума должна зависеть от ширины ближайшей к уровню молекулы электронной зоны адсорбата, а эта величина для валентных зон оксидов много меньше, чем для металлов, то адсорбция органических веществ на оксидах будет происходить чрезвычайно избирательно. Справедливость этих выводов подтверждена многими экспериментальными данными [47].

Адсорбционная теория Нечаева позволяет целенаправленно осуществлять подбор органических соединений, специфически адсорбирующихся на границе раздела металл-раствор, для чего достаточно знать лишь резонансный потенциал поверхности и иметь информацию о значениях I широкого круга органических соединений. В отличие от общепринятых представлений о влиянии строения органических веществ на хемосорбцию она содержит принципиальную возможность учета роли двойного электрического слоя, влияния растворителя и неоднородности поверхности адсорбента.

Вместе с тем в теории имеется и ряд нерешенных вопросов:

в ряде случаев зависимость адсорбции от потенциала ионизации носит полиэкстремальный характер и неясно, какой максимум отвечает собственно поверхности металла;

не определено значение коэффициента λ в уравнении (2.24), что не позволяет количественно оценить влияние электрического поля на условие проявления избирательной адсорбции.

Следует отметить, что, несмотря на принятые допущения, данное взаимодействие, по мнению автора, носит характер «сильной» связи [47]: «Энергия этой связи должна быть настолько велика, чтобы стало возможным вытеснение с поверхности молекул воды, которые ... адсорбируются на оксидах с образованием водородной связи. Очевидно, в данном случае речь идет об образовании химической связи, относящейся по интерпретации Волькенштейна к разряду прочных». Например, показано [22], что адсорбция органических соединений на оксидах металлов существенно зависит от присутствия воды в системе. Введение ее вызывает понижение адсорбции практически во всех случаях. Действительно, адсорбированная вода значи-

тельно снижает адсорбционные способности оксидов титана в *n*-ксилоле по отношению к октадеканолу, в бензоле – к стеариновой кислоте и т.д. В то же время адсорбция из бензола 1,1-дифенил-2-пикрилгидразина при введении в систему воды в аналогичных условиях повышается, а не понижается. Более того, в ряде работ показано, что взаимодействие молекулы с гидроксильной поверхностью может протекать непосредственно через гидроксильные группы. В работе [200] на основании экспериментальных данных и квантово-механическим расчетом по методу Гоффмана (с позиций орбитального взаимодействия) показано, что только при адсорбции воды и гидроксильном гидроксировании поверхности Al_2O_3 его собственные энергетические уровни (потенциалы ионизации), равные 16,3; 16,3 и 33,75 эВ, смещаются и образованная система, имеющая уровни энергии 15,9; 16,45; 173 и 34,6 эВ, способна избирательно сорбировать молекулы $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ с совпадающими значениями потенциалов ионизации $I_v = 15,9; 16,5$ и 173 эВ.

Кроме того, применение изложенного подхода ограничено, так как для многих органических соединений, представляющих практический интерес, потенциалы ионизации не установлены. В литературе отсутствуют, например, данные о значениях I ионов органических веществ, образующихся в растворе в результате диссоциации, а также высокомолекулярных ПАВ и сложных молекул, содержащих несколько гетероатомов и функциональных групп.

ГЛАВА 3 ВОЗМОЖНОСТЬ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ СОРБЦИОННЫХ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПРОЦЕССОВ НА ГРАНИЦАХ РАЗДЕЛА ФАЗ

Адсорбция органических соединений на границах раздела фаз – сложный физико-химический процесс, включающий ряд последовательных и параллельных стадий.

Адсорбция на незаряженной поверхности определяется по уравнению [55]:

$$-\Delta G_a^0 = -(\Delta G' + \Delta G_{т/а} - \Delta G_{т/р}), \quad (3.1)$$

где $-\Delta G_a^0$ – стандартная свободная энергия адсорбции органических веществ на твердой поверхности; $\Delta G'$ примерно соответствует энергии адсорбции органических молекул на границе раствор–воздух ($\Delta G' = +\Delta G_{р/в}$); $\Delta G_{т/а}$ и $\Delta G_{т/р}$ – энергии связи твердой поверхности с адсорбатом и растворителем (водой) соответственно.

Соотношение (3.1) весьма полезно для понимания природы процессов, протекающих в сорбционной системе. Однако и оно не лишено недостатков, основной – первоначальное предположение об арифметической аддитивности энергий, что, строго говоря, при рассмотрении системы в целом, не вполне корректно.

Энергетические слагаемые выражения (3.1) описывают различные физико-химические процессы и определяются разными адсорбционными силами, которые в двух предельных случаях могут иметь различную квантово-механическую природу (гл. 2).

Если предположить, что стандартную свободную энергию адсорбции можно описать выражением (3.1), легко видеть, что в зависимости от соотношения $\Delta G'$, $\Delta G_{т/а}$ и $\Delta G_{т/р}$ данный процесс может иметь не-специфический:

$$|\Delta G' - \Delta G_{т/р}| \gg \Delta G_{т/а} \quad (3.2a)$$

и преимущественно специфический характер:

$$|\Delta G' - \Delta G_{т/р}| \ll \Delta G_{т/а} \quad (3.26)$$

В реальных системах левые и правые части неравенств (3.2) близки и данное условие выполняется лишь в некоторых случаях, например при адсорбции органического соединения на границе раствор–воздух

(неравенство (3.2a), так как $\Delta G_{T/a}, \Delta G_{T/p} = 0$) или при хемосорбции на гидрофильном металле или гидратированной поверхности оксида (неравенство (3.26), так как $\Delta G_{T/a}$ и $\Delta G_{T/p}$ велики).

Поскольку параметры, определяющие различные по своей физико-химической природе процессы, неодинаковы, поиск функциональной и даже коррелятивной зависимости значения $-\Delta G_a^0$ от любого из них не корректен, даже в пределах одного адсорбента и геометрического подобия молекул адсорбатов ($\Delta G_{T/p} \approx \text{const}$).

Поэтому возникает необходимость подбора коррелятивных параметров для прогнозирования значений отдельных термов выражения (3.1) или хотя бы для разграничения вкладов неспецифического и специфического поведения органических молекул в общую энергию адсорбции.

3.1. Физическая адсорбция из растворов на твердой поверхности

Как показано выше, межмолекулярное взаимодействие в системе адсорбат–среда–адсорбент играет основную роль при концентрировании органических молекул на поверхности твердого тела. Авторы [201] утверждают, что в случае водных растворов «наиболее общей причиной физической адсорбции молекул является энергия дисперсионного взаимодействия молекул и атомов, образующих поверхность адсорбента. Дисперсионное взаимодействие практически полностью определяет адсорбцию неполярных молекул на полярной поверхности. Велик вклад этого взаимодействия в энергию адсорбции полярных молекул и органических ионов из растворов».

3.1.1. НЕСПЕЦИФИЧЕСКАЯ АДСОРБЦИЯ И ЭФФЕКТЫ «СОЛЬВОФОБНОЙ СОЛЬВАТАЦИИ»

Как правило, неспецифическую адсорбцию, т.е. адсорбцию, не связанную с конкретными физическими свойствами твердой поверхности объясняют поведением органической молекулы в объеме раствора. Многочисленные попытки прогнозирования такого рода процессов (например, в монографии [201]) привели к построению достаточно строгой молекулярной теории растворов и адсорбции за счет сил сольвофобной сольватации. Наиболее удачным обобщением с точки зрения фундаментальности исходных предпосылок явилась «макроскопическая» теория межмолекулярных сил Лифшица [110]. Однако, несмотря на значительный успех, практическое применение основных положений теории к конкретным объектам затруднено из-за необходимости располагать для строгого расчета информацией о

широком спектре физических свойств взаимодействующих тел и структуры раствора, а также громоздкого математического аппарата.

Поэтому вопрос о выборе доступного количественного полуэмпирического критерия, характеризующего способность молекулы вступать в неспецифическое межмолекулярное взаимодействие и являющегося по сути критерием полярности и структуры вещества, не потерял своей актуальности.

Выводы о полярности вещества, как правило, основываются на численных значениях его молекулярных постоянных (дипольный момент μ , потенциал ионизации, сродство к электрону и т.д.). Такая информация имеется не обо всех соединениях. Кроме того, «полярность молекулы не определяется только величиной дипольного момента, а зависит от размеров и конфигурации молекулы» [202].

В связи с этим рассчитать количественно полярность вещества весьма сложно и в большинстве случаев используют лишь качественную сторону данного понятия.

Для прогнозирования свойств молекулярных неорганических соединений предложен [203] параметр, характеризующий отклонение от взаимодействия, реализуемого в неполярных сферически симметричных молекулах (взаимодействия дисперсионного).

Поскольку данный параметр, получивший название ψ -фактора, применим прежде всего к веществам, удовлетворяющим следующим требованиям: преимущественно ковалентному характеру химической связи в молекуле; образованию кристаллов молекулярного типа при затвердевании; образованию молекулярных (неионных) жидкостей при плавлении; он вполне приемлем для описания межмолекулярного взаимодействия органических соединений.

Для расчета ψ -фактора вещества необходимо располагать двумя его достаточно доступными характеристиками – температурой кипения $T_{\text{кип}}$ (К) и молярным объемом жидкости при этой температуре $V_{\text{кип}}$ (см³/моль) [203]:

$$\psi = 0,1 \ln T_{\text{кип}} - 0,122 \ln V_{\text{кип}} + 0,006. \quad (3.3)$$

Как известно, $K_{\text{кип}} = M/\rho_{\text{кип}}$, где M – молекулярная масса вещества; $\rho_{\text{кип}}$ – плотность жидкого вещества при температуре кипения. Значение $\rho_{\text{кип}}$ с погрешностью, не превышающей 1 % можно рассчитать из соотношения [203]

$$\rho_{\text{кип}} = \rho / (1,46 - 0,46 T/T_{\text{кип}}) \quad (3.4)$$

где ρ – плотность жидкого вещества при температуре T .

Поскольку установлена [203] численная связь между значениями потенциалов Леннарда–Джонса, Штокмайера и ψ -фактором молекул, использование этого параметра может позволить прогнозировать растворимость (эффект сольвофобной сольватации) и адсорбционное поведение веществ на межфазных границах, определяемых интенсивностью неспецифических межмолекулярных взаимодействий.

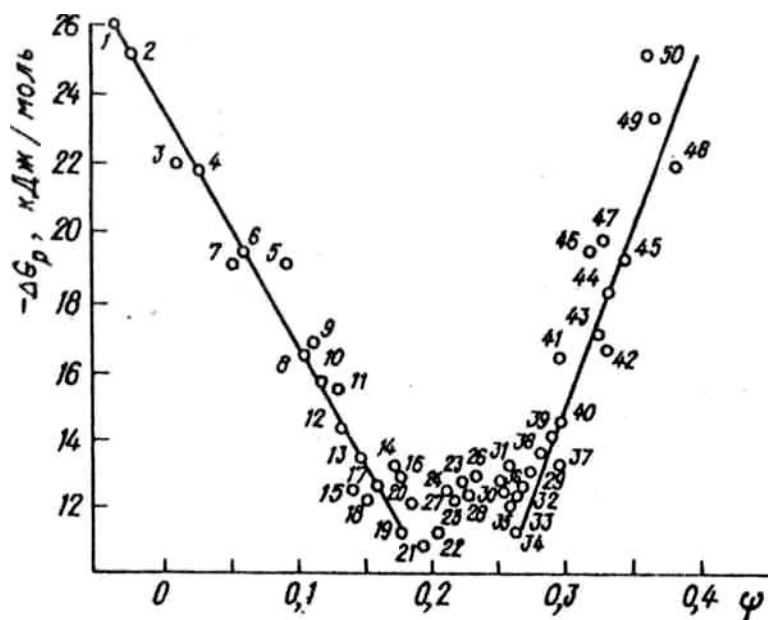


Рис. 3.1. Зависимость стандартной свободной энергии растворения от ψ -фактора неорганических соединений, для воды $\psi = 0,241$:

1 — $\text{Fe}(\text{CO})_5$; 2 — Cu_2I_2 ; 3 — CBr_4 ; 4 — $\text{Ni}(\text{CO})_4$; 5 — HgBr_2 ; 6 — CS_2 ; 7 — AsI_3 ; 8 — Br_2 ; 9 — OsO_4 ; 10 — RuO_3 ; 11 — HgCl_2 ; 12 — AuCl_3 ; 13 — CdI_2 ; 14 — CdBr_2 ; 15 — FeCl_3 ; 16 — SnCl_2 ; 17 — KSCN ; 18 — CaI_2 ; 19 — ZnBr_2 ; 20 — NH_4Cl ; 21 — SbF_3 ; 22 — ZnCl_2 ; 23 — CdCl_2 ; 24 — CaBr_2 ; 25 — RbI ; 26 — KBr ; 27 — CuCl_2 ; 28 — KI ; 29 — MgCl_2 ; 30 — MnCl_2 ; 31 — RbBr ; 32 — CaCl_2 ; 33 — RbCl ; 34 — CsCl ; 35 — SrCl_2 ; 36 — NiCl_2 ; 37 — KCl ; 38 — Na_2S ; 39 — BaCl_2 ; 40 — CoCl_2 ; 41 — LiI ; 43 — AlF_3 ; 44 — B_2O_3 ; 45 — BaO ; 46 — BaF_2 ; 47 — MgO ; 48 — MgF_2 ; 49 — CaF_2 ; 50 — ZnS [204].

для воды ($\psi_{\text{H}_2\text{O}} = 0,241$) (рис. 3.1). Таким образом, критерий подобия, широко используемый при подборе растворителей различных гетерофазных процессов (типа параметра растворимости и т. д.), получает с помощью ψ -фактора конкретное количественное выражение.

Для органических соединений линейная зависимость энергии растворения от их ψ -фактора также сохраняется (с коэффициентом корреляции $r = 0,947$ для 30 веществ ароматического и алифатического рядов).

Для гомологических рядов коэффициент корреляции выше. Так, при исследовании данных, приведенных в работе [205] (табл. 3.1 и рис. 3.2), видно, что зависимость логарифма раство-

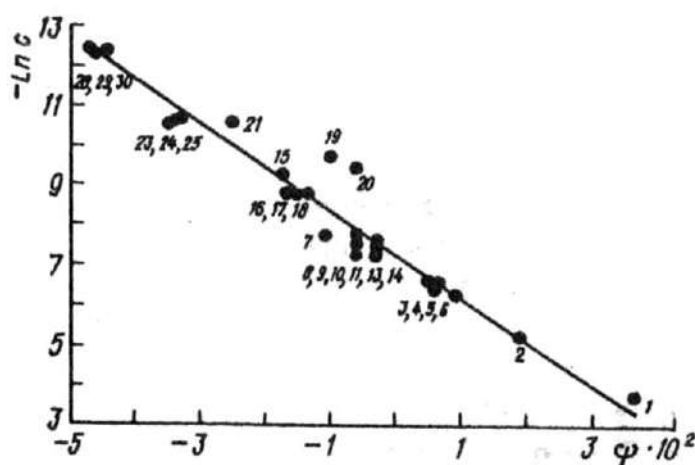


Рис. 3.2. Сравнительная корреляция (сплошная линия) и экспериментальные данные при 298 К (точки) для производных бензола. Нумерация точек соответствует номерам соединений в табл. 3.1

Так как соотношение (3.2a) отвечает в первую очередь адсорбции органических веществ на границе раствор — воздух, представляло интерес сопоставить значения $\Delta G_{\text{p/в}}$ ($\Delta G'$) этих соединений с их ψ -фактором.

Из соотношения Бокриса (1.14) следует, что поверхностная активность вещества увеличивается с уменьшением его растворимости в данной среде. Как показано, энергия растворения ряда неорганических соединений в воде является однозначной и немонотонной функцией их ψ -фактора (рис.3.1).

Максимальной растворимостью обладают соединения, имеющие ψ -фактор, близкий к соответствующему значению

Т а б л и ц а 3.1 Зависимость растворимости производных бензола от их ψ -фактора

№ п/п	Вещество	$\psi \cdot 10^2$	-Ln c (моль/л)		№ п/п	Вещество	$\psi \cdot 10^2$	-Ln c (моль/л)	
			298 К	373 К				298 К	373 К
1	Бензол	3,66	3,798	3,020	16	<i>m</i> -DEB* ⁴	-1,58	8,506	7,656
2	Толуол	1,96	5,138	3,988	17	<i>o</i> -DEB* ⁴	-1,32	8,661	7,810
3	Этил- бензол	0,63	6,469	5,467	18	<i>p</i> -DEB* ⁴	-1,57	8,657	7,805
4	<i>m</i> -Ксилол	0,64	6,417	5,289	19	1,2,3,4-TtMB* ¹	-1,00	9,817	8,966
5	<i>o</i> -Ксилол	0,94	6,178	5,211	20	1,2,3,5-TtMB* ¹	-0,96	9,444	8,592
6	<i>p</i> -Ксилол	0,58	6,269	5,242	21	Пентилбен- зол	-2,47	10,564	9,772
7	Пропил- бензол	-1,04	7,745	6,85	22	Гексилбензол	Нет свед	11,982	10,989
8	Кумол	-0,69	7,788	6,766	23	1,2,3-TEB	-3,27	10,643	9,791
9	<i>m</i> -Этил- толуол	-0,53	7,283	6,431	24	1,2,4-TEB	-3,14	10,643	9,791
10	<i>o</i> -Этил- толуол	-0,24	7,167	6,540	25	1,3,5-TEB	-3,39	10,568	9,715
11	<i>p</i> -Этил- толуол	-0,56	7,148	6,415	26	1-Фенилгеп- тан	Нет свед	12,829	11,901
12	1,2,3- ТМВ* ²	Нет свед	7,518	7,071	27	1-Фенилок- тан	»	13,547	12,621
13	1,2,4- ТМВ* ²	-0,25	7,656	6,848	28	1,2,3,4-TtEB* ³	-4,50	12,272	11,419
14	Мезити- лен	-0,47	7,824	6,735	29	1,2,3,5-TtEB* ³	-4,61	12,234	11,382
15	Бутил- бензол	-1,61	9,184	8,440	30	1,2,4,5-TtEB* ³	-4,63	12,253	11,402

*¹ тетраметилбензол, *² триметилбензол, *³ тетраэтилбензол, *⁴ диэтилбензол.

растворимости в воде алифатических производных бензола от ψ -фактора также носит линейный характер ($-\text{Ln } c = A\psi + B$) с коэффициентом корреляции $r = 0,974$ при температуре $T = 298 \text{ К}$ ($A = 107,542$; $B = -7,256$) и $r = 0,973$ при температуре $T = 373 \text{ К}$ ($A = 109,451$; $B = -6,351$).

Более того, зависимость энергии растворения (ΔG_p) индивидуального органического соединения от ψ -фактора растворителя носит аналогичный характер (рис. 3.3), причем абсцисса минимума $\Delta G_p(\psi)$ -кривой соответствует значению ψ -фактора растворяемого вещества, а его ордината – энергия идеального растворения, рассчитанной с помощью соотношений Шредера и Ван-Лаара.

Очевидно, что стандартная свободная энергия адсорбции органического соединения на границе раствор–воздух ($-\Delta G_{p/v}$) будет линейно зависеть от его

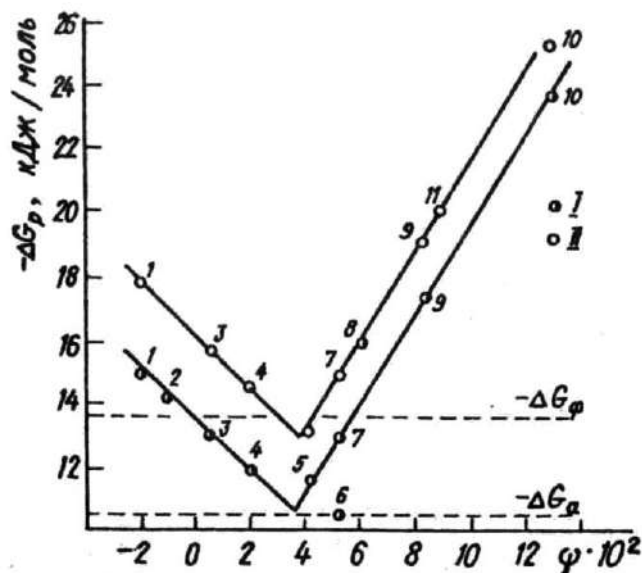


Рис. 3.3. Зависимость свободной энергии растворения антрацена (I) и фенантрена (II) от ψ -фактора растворителя ($-\Delta G_\phi$ и $-\Delta G_a$ — энергии идеального растворения фенантрена и антрацена соответственно, рассчитанные по уравнению Шредера и Ван-Лаара):

1 — циклогексан; 2 — *n*-гексан; 3 — диэтиловый эфир; 4 — четыреххлористый углерод; 5 — хлороформ; 6 — фенол; 7 — ацетон; 8 — *n*-пропанол; 9 — этанол; 10 — метанол; 11 — уксусная кислота

подобная корреляция будет выполняться и для зависимости $-\Delta G_a^0(\psi)$ в отсутствие специфического взаимодействия адсорбента и адсорбата. Это предположение подтверждается данными, приведенными на рис. 3.5. В случае алифатических спиртов, адсорбция которых является следствием прежде всего эффектов гидрофобной гидратации, природа металла проявляется лишь в снижении $-\Delta G_a^0$ с ростом гидрофильности поверхности (рис. 3.5, а).

Исходя из уравнения (3.1) по разности значений энергий адсорбции органического вещества (например, амилового спирта) на границе металл–раствор и раствор–воздух ($\Delta\Delta G$) можно приближенно оценить гидрофильность металла, принимая $\Delta G_{p/v} \approx \text{const}$.

Примечательно, что между $\Delta\Delta G$ и ψ -фактором металлов наблюдается линейная зависимость (рис. 3.5, б). Разброс точек на прямой может быть связан с применением различных фоновых электролитов и температурными условиями проведения адсорбционных исследований.

Подобные соображения справедливы в предположении, что ψ -фактор можно применять как критерий интенсивности взаимодействия в металле.

Правомочность применения ψ -фактора как энергетического параметра в ряду металлов можно обосновать и следующими соображениями: ψ -фактор в трактовке И. Б. Сладкова [203] учитывает отклонение зависимости $\ln T_{\text{кип}} = f(\ln V_{\text{кип}})$ от прямой линии, которое наблюдается для полярных, несферических

ψ -фактора ($\psi_{\text{ОВ}}$). Как видно из рис. 3.4, данная зависимость выполняется для алифатических спиртов, аминов и кислот и описывается одним эмпирическим соотношением:

$$-\Delta G_{p/v} = (\psi_{\text{H}_2\text{O}} - \psi_{\text{ОВ}} \ln R)\gamma, \quad (3.5)$$

где γ — внесистемный коэффициент, равный 100 кДж/моль.

Значения $-\Delta G_{p/v}$ определены из экспериментальных зависимостей поверхностного натяжения водных растворов (σ) от концентрации органических веществ (c), обобщенных в работе [206]. Методика обработки σ , c -кривых не отличалась от принятой в [2, 3].

Изложенный подход позволяет прогнозировать поверхностную активность органических веществ на границе раствор–воздух в зависимости от их ψ -фактора. Можно предположить, что

молекул, т.е., по сути, вклад ориентационных сил в энергию межмолекулярного взаимодействия и является критерием полярности вещества. В учении о поверхностных явлениях термином «полярность» обозначается интенсивность поля молекулярных сил, а важнейшей константой, характеризующей полярность вещества, является удельная свободная поверхностная энергия σ при $T = \text{const}$.

Таким образом, между ψ -фактором и σ должна наблюдаться однозначная численная связь. Действительно между поверхностным натяжением жидкого металла при температуре плавления ($\sigma_{\text{пл}}$) и ψ -фактором существует прямо пропорциональная зависимость. Как известно [215], исходя из уравнения Гельмгольца, общая поверхностная энергия $U_s = \sigma_{\text{ТВ}} - Td\sigma_{\text{ТВ}}/dT$ (где $\sigma_{\text{ТВ}}$ — поверхностное натяжение твердого металла при стандартных условиях).

Поскольку для твердого металла $Td\sigma_{\text{ТВ}}/dT \ll \sigma_{\text{ТВ}}$, то $U_s = f(\sigma_{\text{ТВ}})$ и, как показано в работе [215], практически для всех металлов $\sigma_{\text{ТВ}}/\sigma_{\text{пл}} = 1,1$, т.е. $U_s = f(\sigma_{\text{пл}})$. Зависимость $\ln\sigma_{\text{пл}} - \psi$ для металлов (кроме Se, Te) носит линейный характер с коэффициентом корреляции $r = 0,938$ (40 значений) и параметрами $a = 7,63$ и $b = 3,33$. Относительная погрешность корреляции не превышает 8 % для щелочных металлов и 5 % — для остальных. Данные, приведенные в табл. 3.2, подтверждают это предположение (значение σ при 298,2 К взято из [215]).

Применение ψ -фактора как критерия гидрофильности металлов обоснованно и с точки зрения макроскопической теории молекулярных сил, где энергия взаимодействия описывается дисперсией функции диэлектрической проницаемости вещества на оси частот, а вклад той или иной спектральной области в общую энергию определяется оптической плотностью в данном диапазоне длин волн. Поскольку эффекты специфического поведения и соответственно взаимодействия металлов проявляются в области прозрачности воды (3–10 эВ), а основной вклад в диэлектрические свойства и ψ -фактор воды и металлов вносит область частот от нуля до ИК включительно, можно сделать предположение о преимущественной роли электростатических сил «изображения» в адсорбции воды на незаряженной поверхности металла.

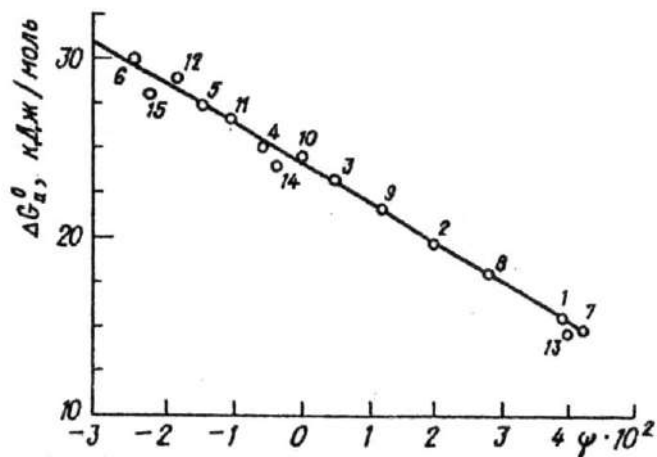


Рис. 3.4. Зависимость стандартной свободной энергии адсорбции от ψ -фактора спиртов (1 — 6), кислот (в присутствии 0,01 моль/л HCl) (7 — 12) и аминов (в присутствии 0,01 моль/л NaOH) (13 — 15) на границе раздела фаз водный раствор — воздух при температуре 298 К:
1 — бутанол; 2 — пентанол; 3 — гексанол; 4 — гептанол; 5 — октанол; 6 — нонанол; 7 — бутановая кислота; 8 — пентановая; 9 — гексановая; 10 — гептановая; 11 — октановая; 12 — нонановая; 13 — пропиламин; 14 — гексиламин; 15 — октиламин. Прямая линия — расчет по уравнению (3.5)

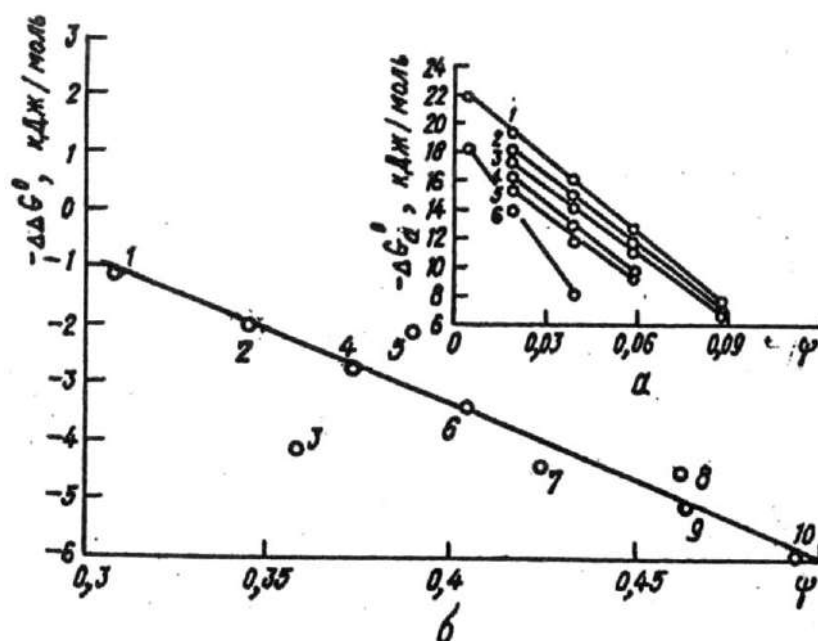


Рис. 3.5. Зависимость стандартной свободной энергии адсорбции алифатических спиртов ряда C_2 – C_6 на границе раздела раствор–металл (а) и выигрыша в энергии адсорбции n -амилового спирта в водном растворе электролита при переходе с границы раздела раствор–воздух на границу раствор–металл от ψ -фактора адсорбата (а) и адсорбента (б).

а: 1 – Hg [501]; 2 – Sn [207]; 3 – In–Ga [208]; 4 – Cd [209]; 5 – Zn [210]; 6 – Au [211]; б: 1 – Hg [50]; 2 – Bi [212]; 3 – Cd [209]; 4 – Pb [213]; 5 – Sn [207]; 6 – In–Ga [208]; 7 – Zn [210]; 8 – Ag (100); 9 – Ag (111) [214]; 10 – Au [211]. Для In–Ga ψ -фактор рассчитан как $\psi = 0,164\psi_{In} + 0,8360,164\psi_{Ga}$

Следует отметить, что ряд по ψ -фактору металлов с учетом введенных ограничений не является собственно рядом гидрофильности, а лишь отражает способность металла вступать в неспецифические взаимодействия. Так, несмотря на то что ψ -фактор кремния велик (больше, чем Ga) ввиду прозрачности кремния в ИК-диапазоне частот, он является весьма гидрофобным материалом.

Т а б л и ц а 3.2 Связь между удельной свободной поверхностной энергией при стандартных условиях и ψ -фактором металлов

Металл	σ (298,2 К), кДж/м ²	ψ -фактор	Металл	σ (298,2 К), кДж/м ²	ψ -фактор
Натрий	0,497	0,298	Германий	0,760	0,472
Ртуть	0,483	0,300	Серебро	1,302	0,474
Висмут	0,482	0,365	Кремний	1,107	0,489
Кадмий	0,697	0,372	Марганец	1,440	0,491
Свинец	0,334	0,386	Золото	1,626	0,493
Магний	0,803	0,387	Медь	1,934	0,325
Индий	0,391	0,393	Никель	2,364	0,327
Цинк	0,936	0,423	Кобальт	2,709	0,334
Олово	0,321	0,425	Платина	2,691	0,335
Алюминий	1,085	0,459	Железо	2,939	0,338
Галлий	0,720	0,467			

Очевидно, что применение ψ -фактора позволяет также разделить специфическую и неспецифическую адсорбцию. В последнем случае справедливы линейные соотношения. Так, предположение авторов [216] о специфическом взаимодействии *n*-амилового спирта с поверхностью железа в водном растворе совершенно очевидно из анализа $\Delta\Delta G$ – ψ -зависимости (рис. 3.5, б), где при ожидаемом в рамках ориентационного взаимодействия значении $\Delta\Delta G = 6,8$ кДж/моль ($\psi_{Fe} = 0,538$), экспериментально получено значение $2,4 - 2,2$ кДж/моль ($-\Delta G_a^0 = 17,4-17,6$ кДж/моль), что значительно превышает эффект обычной гидрофобной гидратации с учетом вытеснения молекул воды с гидрофильной поверхности железа и подтверждает предположение о хемосорбции или другой форме специфической адсорбции.

С учетом установленной корреляции между ψ -фактором органических соединений и их неспецифической адсорбцией на границе раздела фаз можно выявить вклад в общую энергию адсорбции составляющей, обусловленной эффектами гидрофобной гидратации ($-\Delta G_{p/v}$).

В табл. 3.3 приведены значения стандартной свободной энергии адсорбции некоторых органических веществ на границе раздела раствор–воздух, определенные из соотношения (3.5). Ряд соединений, труднорастворимых в воде, имеют значения $-\Delta G_{p/v}$ равные 20–22 кДж/моль.

Т а б л и ц а 3.3. Потенциалы ионизации, ψ -фактор и расчетные значения энергии адсорбции органических веществ на границе раствор–воздух

Вещество	I , эВ	ψ -фактор	$-\Delta G_{p/v}$, кДж/моль
N,N-диметиланилин	7,14	0,0104	21,90
Дифениламин	7,25	0,0113	21,70
α -Нафтиламин	7,30	0,0271	18,36
<i>m</i> -Толуидин	7,30	0,0311	17,32
Анилин	7,70	0,0494	13,64
α -Нафтол	7,76	0,0384	15,97
α -Метилнафталин	7,96	0,0064	22,74
Пирогаллол	8,00	0,0814	6,86
Пирокатехин	8,07	0,0810	6,95
Анизол	8,32	0,0234	19,15
Резорцин	8,31	0,0780	7,38
Фенол	8,30	0,0558	12,29
Хинолин	8,62	0,0258	18,64
Анисовый альдегид	8,7	0,0239	19,04
2,6-Лутидин	8,85	0,0170	20,50
2-Пиколин	9,04	0,0312	17,49
Фурфурол	9,31	0,0575	11,92
Пиридин	9,30	0,0537	12,73
Бензамид	9,40	0,0749	8,24
Бензальдегид	9,51	0,0359	16,50
Бензойная кислота	9,60	0,0615	11,08
Бензонитрил	9,71	0,0360	16,48
Нитробензол	9,85	0,0392	15,80
Динитротолуол	10,15	0,0160	20,71
1,3-Динитробензол	10,43	0,0524	13,00
Акрилонитрил	10,90	0,0724	8,77

Однако объяснение экстремального характера зависимости адсорбции от потенциала ионизации, экспериментально наблюдаемого на различных адсорбентах, эффектами «выжимания» органических молекул близкого электронного строения неправомерно. Так, максимальные значения $-\Delta G_a^0$ на большинстве адсорбентов составляют 30–40 кДж/моль [47, 217], что намного выше предельных значений $-\Delta G_{p/v}$. Кроме того, если растворимость определяет избирательность адсорбции органических веществ, то α -метилнафталин должен накапливаться на всех адсорбентах, что не находит экспериментального подтверждения.

Итак, легко видеть, что если выполняется соотношение (3.2а) (т.е. при неспецифической адсорбции, когда инкремент $-\Delta G_{т/а} \rightarrow 0$), согласно соотношению (3.1) достаточное условие адсорбции органической молекулы на поверхности твердого тела из раствора можно записать как $|\Delta G'| > |\Delta G_{т/р}|$. Или для водных растворов с учетом соотношения (3.5)

$$\psi_{ОВ} \leq \psi_{lim} \cong \frac{\psi_{H_2O} - \Delta G_{т/р}/\gamma}{\ln R}. \quad (3.6)$$

Для металлов значение ψ_{lim} может меняться в широких пределах – от 0,03 (ориентировочно) для Fe до 0,11 для Hg.

Вклад последнего слагаемого выражения (3.1) ($\Delta G_{т/а}$), имеющего, как правило, специфическую природу, может превалировать в общем балансе над прочими, тогда выполняется неравенство 3.26. Однако и при выполнении условия (3.2а), вычитая из общей стандартной свободной энергии адсорбции значения $\Delta G'$ и $\Delta G_{т/р}$, рассчитанные с помощью ψ -фактора целесообразно определить величину инкремента $\Delta G_{т/а}$ и проанализировать его связь со свойствами твердой поверхности адсорбента. В противном случае целостной картины сорбционных процессов, происходящих в системе, получить невозможно.

3.1.2. СПЕЦИФИЧЕСКАЯ АДСОРБЦИЯ И «СПЕКТРАЛЬНЫЙ РЕЗОНАНС»

Вопрос о том, насколько физическое взаимодействие может быть специфическим, является одним из наиболее интересных для теории межмолекулярных сил.

Вообще, в термин «специфическое взаимодействие» разные авторы вкладывают различный смысл. Часто под этим понятием подразумевается функциональная зависимость сил притяжения от расстояния, что благоприят-

ствуется адсорбции определенного сорта молекул в конкурентном взаимодействии с поверхностью среди прочих молекул, такой специфичности не проявляющих. Для зависимости ван-дер-ваальсовых сил от расстояния между телами во многих случаях характерна определенная универсальность [89]. Так, при пренебрежении запаздыванием энергия взаимодействия для двух атомов обратно пропорциональна расстоянию в шестой степени, для атома и поверхности конденсированной среды – в третьей, для взаимодействия двух толстых пленок – во второй. При этом специфика взаимодействующих тел, т.е. их конкретные свойства, сказывается лишь на значениях соответствующих коэффициентов пропорциональности, но не функциональной зависимости энергии взаимодействия от расстояния между телами. В этом смысле ван-дер-ваальсовые силы иногда условно характеризуют как неспецифические. Не вдаваясь в дискуссию по этому вопросу, отметим лишь [89], что, однако, имеются такие примеры, когда зависимость ван-дер-ваальсовых сил от расстояния при пренебрежении запаздыванием имеет специфический характер и существенно связана с конкретным видом диэлектрических проницаемостей взаимодействующих тел как функции частоты. Это относится, например, к взаимодействию тонкого слоя или нити с каким-либо телом [162]. По нашему мнению, для осуществления специфического взаимодействия достаточно, чтобы молекула за счет индивидуального, только ей присущего набора параметров, реализуемых в спектральной зависимости ее оптических характеристик, могла избирательно удерживаться на поверхности твердого тела, сближаясь с ним по любым термодинамическим законам, вплоть до броуновских процессов и связанной с ними гауссианы вероятности.

Еще в 1924 г. Я. И. Френкель [201] показал, что средняя продолжительность пребывания молекулы в адсорбированном состоянии, или, по терминологии Ленгмюра, «время жизни» адсорбированной молекулы t_a , связано с уменьшением внутренней энергии системы $-\Delta U$ или с энергией (теплотой) адсорбции соотношением [201]

$$t_a = t_0 \exp(-\Delta U/RT), \quad (3.7)$$

где t_0 – период колебаний атомов (молекул) в кристаллической решетке адсорбента; $-\Delta U \cong -\Delta G_a^0$.

Из соотношения (3.7) видно, что стандартная свободная энергия адсорбции является единственной величиной, определяющей «специфичность» при удержании молекулы адсорбата на поверхности твердого тела.

В то же время, как показано в монографии [89] и предлагаемых в ней ссылок, вблизи минимума межмолекулярного потенциала изменения в ван-дер-ваальсовом взаимодействии носят специфический характер. В случае, когда существенно перекрывание волновых функций взаимодействующих тел, но они еще в значительной степени сохраняют свою индивидуальность, полная энергия системы естественным образом представляется в виде суммы энергий изолированных тел и потенциала их взаимодействия. В таких условиях ван-дер-ваальсовое взаимодействие проявляется совместно с обменным и другими вкладами. Вместе с

тем оно не утрачивает самостоятельного значения до тех пор, пока его энергия фигурирует в виде отдельного члена в выражении для полного межмолекулярного потенциала. Пожалуй, этими соображениями можно объяснить, например, необычное поведение инертных газов на поверхности некоторых металлов и полупроводников. Так, при общей тенденции к увеличению значения ван-дер-ваальсового коэффициента взаимодействия в системе молекула газа – твердое тело в ряду Ag–Kг–Xe первые два вещества лучше удерживаются на поверхности Cu, Ag и Au, а ксенон – на поверхности германия, причем во всех случаях отличия превышают 10% [148 – 150].

Усиление взаимодействия при фрикционном контакте полимеров в случае совпадения характеристических полос в их ИК-спектрах обнаружили авторы [168]. Несмотря на некорректность анализа классического выражения для запаздывающих ван-дер-ваальсовых сил и некоторый произвол в принятых допущениях, им удалось оценить общую тенденцию изменения межмолекулярного потенциала в зависимости от соотношения в спектрах контактирующих тел.

Впервые вопрос о специфичности межмолекулярных сил изучен С. М. Рытовым [164]. На основании анализа флуктуационной теории он писал: «Проведенные Е. М. Лифшицем исследования показали, что для зазора x существенны следующие масштабы: 1) радиус корреляции теплового поля $\lambda_k = 2\pi\hbar c/kT$ и 2) «основные длины волн» в спектрах поглощения тел λ_α , которые играют преобладающую роль в процессе взаимодействия»; «Для тел с неперекрывающимися спектрами поглощения сила сцепления должна быть ослаблена и наоборот, для одинаковых тел она должна быть в определенном смысле наибольшей».

Наряду с проблемой избирательности физической адсорбции существенное значение имеет вопрос о вкладе во взаимодействие той или иной спектральной области. Данный вопрос был решен в работах [120, 121, 133, 136, 138], из которых можно сделать следующие выводы: во-первых, при прочих равных условиях значительнее вклад той области, где наблюдается перекрытие в спектрах контактирующих тел, во-вторых, в отсутствие запаздывания (при адсорбции) наиболее существенный вклад вносят коротковолновые флуктуации, начиная с оптических частот с максимумом в валентной области потенциалов ионизаций. В то же время авторы [218] обнаружили усиление взаимодействия при совпадении колебательных мод, т.е. полос поглощения в ИК-области спектра адсорбата и адсорбента, причем при увеличении зазора между контактирующими телами вклад спектрального диапазона в энергию взаимодействия испытывает «батохромный сдвиг» до микроволновой и низкочастотной областей включительно. При приближении молекулы к поверхности определяющий взаимодействие диапазон и вклад диэлектрических параметров меняются от нулевых частот и статической диэлектрической проницаемости (чисто кулоновское электростатическое притяжение) до валентной области, где в силу вступает обменное взаимодействие. Любопытно,

что в данном случае обменное, чисто химическое взаимодействие зависимо от взаимодействия физического. (На это указывает, например, С. Сагава [25], который на основании изучения адсорбции антиоксидантов на растущей полимерной макромолекуле показал, что, во-первых, при пересечении основных энергетических уровней адсорбента таковыми адсорбата «сила» физического комплекса достигает максимума и, во-вторых, энергия последующего химического взаимодействия имеет аналогичный вид.)

Нинхем и Парседжиан [136], изучая поведение тонких углеводородных пленок толщиной l между слоями воды, установили, что в случае этана и н-декана вклад в энергию взаимодействия той или иной спектральной области неодинаков. Из рис. 3.6 видно, что если $l \rightarrow 0$ при практически постоянном вкладе области ИК вклад УФ-области для декана понижен (как было показано ранее, при малых зазорах или толщинах пленок вклад УФ-области должен все же преобладать). Данный факт находит объяснение с точки зрения собственных частот колебаний гармонического осциллятора углеводородов и воды.

Известно [165], что вода как диэлектрический континуум имеет слабое поглощение при частоте $\omega = 1,14 \cdot 10^{16} \text{ с}^{-1}$ и сильное поглощение при $\omega = 1,507 \cdot 10^{16} \text{ с}^{-1}$. Диэлектрическая проницаемость углеводородов в широком диапазоне частот (от нуля до средней области УФ) практически не изменяется и невелика, что не препятствует воде свободно взаимодействовать через пленку углеводорода. Однако в ультрафиолетовой области собственные частоты колебаний углеводородов, связанные с потенциалом ионизации, различаются, что определяет специфику их поведения. Так, если для этана значение $\omega = 1,7 \cdot 10^{16} \text{ с}^{-1}$ и значительно отличается от такового для воды, то для декана значение $\omega = 1,54 \cdot 10^{16} \text{ с}^{-1}$ [166] очень близко к значению собственных колебаний осцилляторов диэлектрического континуума воды ($1,507 \cdot 10^{16} \text{ с}^{-1}$). В этом случае взаимодействие воды через пленку декана в УФ-области существенно понижается. Независимыми методами с использованием различных спектральных данных получено [120, 136–138] значение сложной константы межмолекулярного взаимодействия для пленки декана в водной среде на 10–20 % меньше, чем для этана.

Межмолекулярные силы вообще и дисперсионные в частности обычно отождествляют с силами «изображения», возникающими при возмущении электронной системы адсорбента электронами адсорбата, и наоборот. Например,

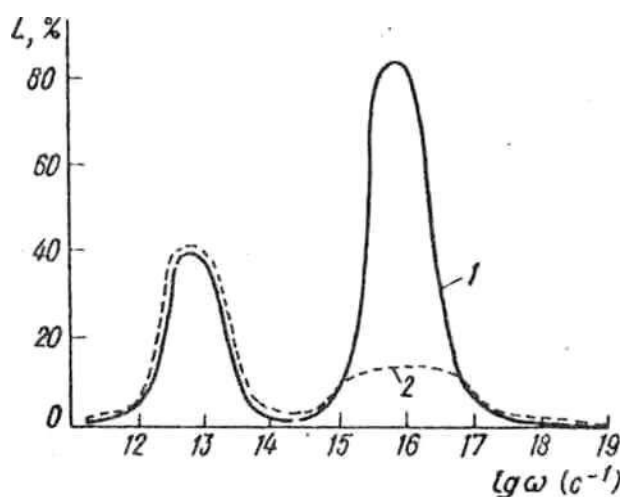


Рис. 3.6. Относительный вклад участков спектрального диапазона в энергию взаимодействия воды через тонкую углеводородную пленку при толщине пленки $l > 0$ между слоями воды. На рисунке сплошная кривая — этан, штриховая — декан [136]

энергию взаимодействия статического точечного заряда Q с поверхностью металла можно записать в виде [219]

$$E_{im} = -\varphi Q^2, \quad (3.8)$$

где φ – энергия взаимодействия для единичного точечного заряда.

С «микроскопической» точки зрения парных взаимодействий, по мнению авторов [55], если раствор рассматривать в виде сплошного диэлектрика с диэлектрической постоянной ε_2 (речь идет о статической диэлектрической проницаемости), то силу F , действующую на ион с зарядом $z_i e_0$ на расстоянии x от границы раздела с другой фазой, имеющей диэлектрическую постоянную ε_1 , можно определить как

$$F = \frac{(z_i e_0)^2}{4x^2} * \frac{(\varepsilon_1 \varepsilon_2)}{(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)}. \quad (3.9)$$

Данные соотношения справедливы в случае статических зарядов и «идеально отражающей» поверхности, однако, поскольку электронная система молекулы с точки зрения квантовой электродинамики характеризуется набором частот собственных осцилляций заряда, а твердая поверхность лишь на определенных частотах приближается к свойствам «идеально отражающей», для описания реальных адсорбционных систем в рамках представления о поле зарядов-изображений более приемлем подход, предлагаемый Ю. С. Барашем [89].

Выражение для полного потенциала ван-дер-ваальсового взаимодействия атома (молекулы) с поверхностью (при условии $x \ll l_0 \ll c\hbar/T$) в этом случае складывается из двух потенциалов, первый из которых описывает взаимодействие за счет поляризации подложки флуктуирующим дипольным моментом адсорбата:

$$U_1(x) = -\frac{\hbar}{4\pi x^3} \int_0^\infty d\omega \operatorname{Im}[\alpha(\omega)] \operatorname{Re} \left\{ \frac{[\varepsilon_1(\omega)-1]}{[\varepsilon_1(\omega)+1]} \right\}, \quad (3.10a)$$

а второй – в результате индуцирования дипольного момента в адчастице спонтанными флуктуациями поляризации:

$$U_2(x) = -\frac{\hbar}{4\pi x^3} \int_0^\infty d\omega \operatorname{Re}[\alpha(\omega)] \operatorname{Im} \left\{ \frac{[\varepsilon_1(\omega)-1]}{[\varepsilon_1(\omega)+1]} \right\}. \quad (3.10б)$$

В отсутствие диссипации в среде потенциал $U_1(x)$ связан только со спектром поверхностных возбуждений. Для металлов речь при этом идет о поверхностных плазмонах.

Возвращаясь к полному потенциалу взаимодействия, можно записать [89]

$$U(x) = U_1(x) + U_2(x) = -\frac{\hbar}{4\pi x^3} \operatorname{Im} \int_0^\infty d\omega [\alpha(\omega)] \frac{[\varepsilon_1(\omega)-1]}{[\varepsilon_1(\omega)+1]}. \quad (3.11)$$

Интеграл в данном случае имеет смысл обобщенной частоты электромагнитных колебаний взаимодействующих тел («частота взаимодействия» ϖ). Легко видеть, что в случае наличия в качестве среды взаимодействия (прослойки) третьего диэлектрика с $\varepsilon_3(\omega)$ выражение для ϖ примет вид

$$\varpi = \text{Im} \int_0^\infty d\omega [\alpha(\omega)] \frac{[\varepsilon_1(\omega) - \varepsilon_3(\omega)]}{[\varepsilon_1(\omega) + \varepsilon_3(\omega)] \varepsilon_3(\omega)}. \quad (3.12)$$

Обычно для расчета энергии взаимодействия используется прием смещения контура интегрирования на верхнюю полуось мнимой оси частот на основании того, что подынтегральная функция во всех выражениях для расчета $U(x)$ является аналитической.

Однако эта процедура в ряде случаев не вполне корректна, поскольку существуют такие частоты, при которых мнимыми частями частот, в отличие от мнимых частей поляризуемостей (диэлектрических проницаемостей) тел, можно пренебречь. Такое возможно, если не учитывать запаздывание, в случае $x \ll \lambda_0$ (λ_0 – длина волны излучения, связанная с характерным временем изменения среднего дипольного момента $\langle \mu \rangle$, x – расстояние взаимодействия), когда взаимодействие связано со спонтанными флуктуациями дипольных моментов в телах – например, при адсорбции на частотах, соответствующих потенциалам ионизации вещества.

Данный факт более очевиден, если рассматривать ионизацию как бесконечную поляризацию. Для собственных колебаний дипольного момента в изолированном теле из соотношения

$$d(\omega) = \alpha(\omega) E_{\text{exter}}(\omega) \quad (3.13)$$

видно, что в отсутствие внешнего поля $E_{\text{exter}}(\omega)$ дипольный момент тела может быть не равен нулю, если на данной частоте поляризуемость обращается в бесконечность,

$$\alpha(\omega)^{-1} = 0. \quad (3.14)$$

Из дисперсионного соотношения для поляризуемости атома в основном s -состоянии [89]

$$\alpha(\omega) = \frac{\alpha_{(0)}}{1 - \frac{\omega^2}{\omega_j^2} - i\eta_j \omega}, \quad (3.15)$$

где $\alpha_{(0)}$ – статическая поляризуемость вещества; ω_j – собственная частота гармонического осциллятора; η_j – коэффициент затухания. Видно, что в пределе $\eta_j \rightarrow 0$ решения уравнения (3.14), т.е. собственная частота вещественна; в то же время мнимая часть поляризуемости отлична от нуля даже в указанном пределе [89]:

$$\lim_{\eta_j \rightarrow +0} \text{Im}[\alpha(\omega)] = \pi \alpha_{(0)} \delta\left(1 - \frac{\omega^2}{\omega_j^2}\right) \text{sign } \omega. \quad (3.16)$$

Учитывая изложенное выше, перемещение контура интегрирования для расчета частоты взаимодействия на мнимую ось не производили.

Анализ зависимости энергии (частоты взаимодействия ϖ (3.12)) от собственной частоты гармонического осциллятора адсорбата ω проводили с использованием соотношения (3.15) для поляризуемости молекулы, а также аналогичных зависимостей диэлектрической проницаемости твердого тела и прослойки (растворителя), предложенных, например, в работе [222]:

$$\varepsilon(\omega) - 1 = \sum \frac{f_k - i\eta_j}{1 - \frac{\omega^2}{\omega_k^2} - i\gamma_k \omega}, \quad (3.17)$$

предполагая наличие у адсорбента одной полосы поглощения, характеризуемой собственной частотой ω_k силой осциллятора f_k и коэффициентом затухания γ_k . При этом принимали осциллятор лорентцевского типа ($\eta_j = 0$).

Как и следовало ожидать, расчетная зависимость энергии межмолекулярного взаимодействия реальной диэлектрической подложки с молекулой, имеющей в рамках изложенной выше модели одну полосу поглощения в ВУФ-диапазоне, от частоты, соответствующей положению максимума данной полосы в вакууме, подобна частотной зависимости функции $\varepsilon''(\omega)$ для подложки, т.е. электронному спектру поглощения [220].

Установлено, что при введении в качестве среды взаимодействия (прослойки) в изучаемую систему третьего диэлектрика (воды) общий характер зависимости не изменяется. Однако, ввиду того что абсолютное значение ϖ снижается и в определенных случаях наблюдается отталкивание молекулы от поверхности ($\varpi < 0$), эффект специфического взаимодействия более очевиден (рис. 3.7).

Необходимо отметить, что и в вакууме адсорбционная зависимость носит более резко выраженный специфический характер, чем представленная на рис. 3.7 за счет перемещения «нулевого уровня», определяемого энергией теплового движения и внутримолекулярных колебаний. Как показано [221], для того чтобы молекула перешла в адсорбированное состояние, т.е. энергия поступательного движения молекулы как целого перешла в энергию ее внутренних колебаний, глубина потенциальной адсорбционной ямы, или энергии межмолекулярного взаимодействия, должна быть больше $h\nu_0$ (ν_0 – частота внутренних колебаний молекулы). В нашем случае данное граничное условие запишется в виде $\varpi \gg \nu_0$.

Следует отметить, что в области ВУФ вода имеет собственные полосы поглощения при 8,3(8,2), 10,0(10,0), 11,4(11,2), 13,0(12,9), 14,9(14,4), 18,5(18,0) эВ [222, 223] и при совпадении хотя бы с одной из них полосы поглощения адсорбата, если значения коэффициентов поглощения в максимумах полос близки, энергия взаимодействия понижается.

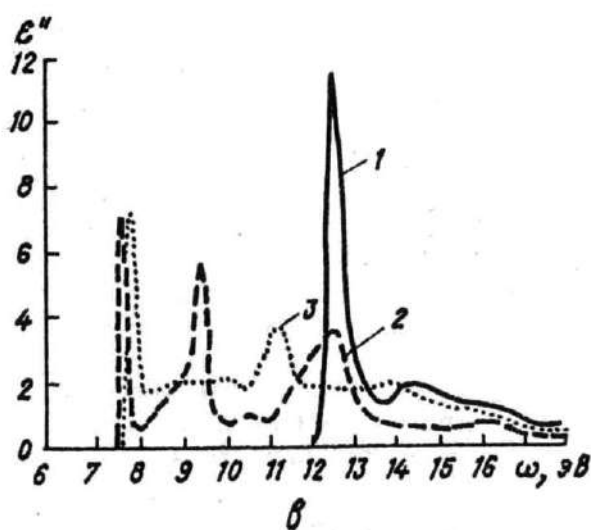
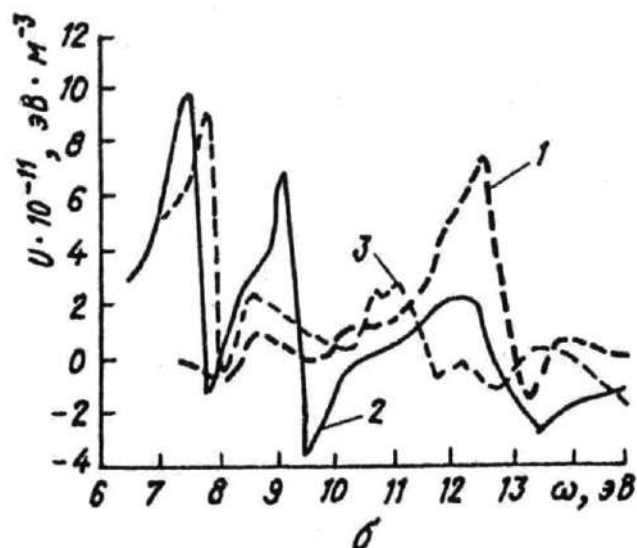
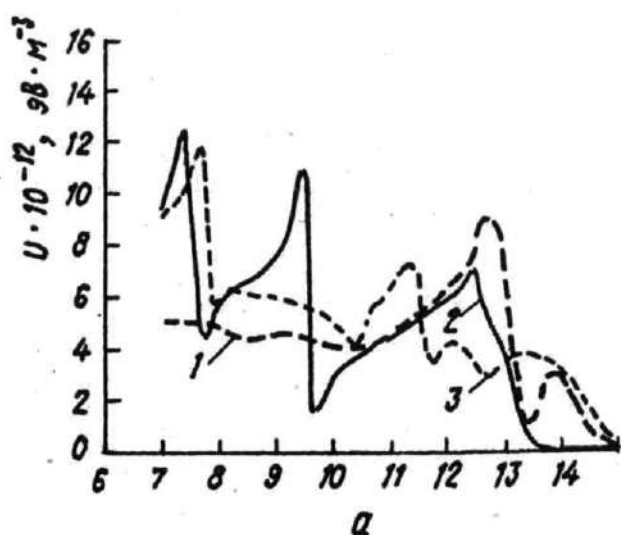


Рис. 3.7. Расчетная зависимость константы взаимодействия галогенидов щелочных металлов LiF (1), KCl (2), NaCl (3) с модельной адмолекулой, имеющей одну полосу поглощения в ВУФ-диапазоне от частоты, соответствующей положению максимума данной полосы в вакууме (а) и в воде (б), и дисперсия мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости данных соединений (в).

В расчете для подложки (галогениды щелочных металлов) использовали реальные спектральные данные [224], для воды – интерполяционное соотношение и экспериментальные данные [222], молекулу моделировали с использованием соотношения (3.15) при $\eta_k \rightarrow +0$.

В этой связи становится понятной формальность подхода к описанию совокупности сорбционных процессов в реальной системе с использованием соотношения (3.1) и следствий (3.2), полученных в предположении, что влияние растворителя на молекулы адсорбата носит неспецифический, а на адсорбент – преимущественно специфический характер. К аналогичному выводу о возможности возникновения специфических «резонансных» взаимодействий в объеме раствора на основании экспериментальных данных приходят авторы [224]. В данной работе также уточняется частотный диапазон такого рода взаимодействий: «...наибольшие изменения в спектрах под влиянием резонансных межмолекулярных взаимодействий происходят в области наиболее интенсивных электронно-колебательных полос поглощения. Для молекул, входящих в состав большинства органических

жидкостей, эти полосы лежат в ВУФ-области спектра».

Для проверки адекватности развиваемого подхода электронные спектры адсорбента и адсорбата сопоставлены с экспериментальными данными по адсорбции органических веществ на твердых подложках из водного раствора с концентрацией 0,1 ммоль/л.

Поскольку взаимодействие должно возникать при совпадении хотя бы одной (любой) полосы диссипации энергии электромагнитной волны контактирующих веществ в определяющем диапазоне длин волн, во внимание принимали весь ряд потенциалов ионизации адсорбата до значений 20 эВ включительно (верхний предел интегрирования, когда вклад частот в общую энергию взаимодействия незначителен для расстояний физической адсорбции, т.е. превышающих полусумму собственных радиусов невозбужденных молекул $x \cong 10$ нм, $\omega = c/x = 3 \cdot 10^{16} \text{ с}^{-1}$, или $\cong 20$ эВ).

В качестве адсорбентов использовали SiO_2 , Si_3N_4 , алмаз – изотропные кристаллические соединения, имеющие в ВУФ-диапазоне четкие полосы поглощения со значительной силой гармонического осциллятора и малым значением коэффициента затухания [224].

Как видно из рис. 3.8 – 3.10, повышенной адсорбционной активностью на данных адсорбентах отличаются соединения, значение одного из вертикальных потенциалов ионизации которых близко к характеристической частоте, отвечающей положению максимума полосы поглощения в спектре твердого тела. Причем отклонение в положении адсорбционного максимума от полосы поглощения адсорбента тем больше, чем выше коэффициент затухания гармонического осциллятора подложки.

Несмотря на то что общая закономерность смещения «резонансного потенциала» вполне очевидна, достаточно строгое совпадение параметров в случае, например, алмаза для нас несколько неожиданно, поскольку даже для слабополярных ароматических соединений в водном растворе $a(\omega) \neq \alpha^*(\omega)$. Это требует дополнительного изучения.

В рамках концепции межмолекулярного взаимодействия как суперпозиции электромагнитных волн интересно показать физический смысл дисперсионных сил в качестве их электромагнитного аналога – сил сцепления двух магнитосвязанных RCL-контуров.

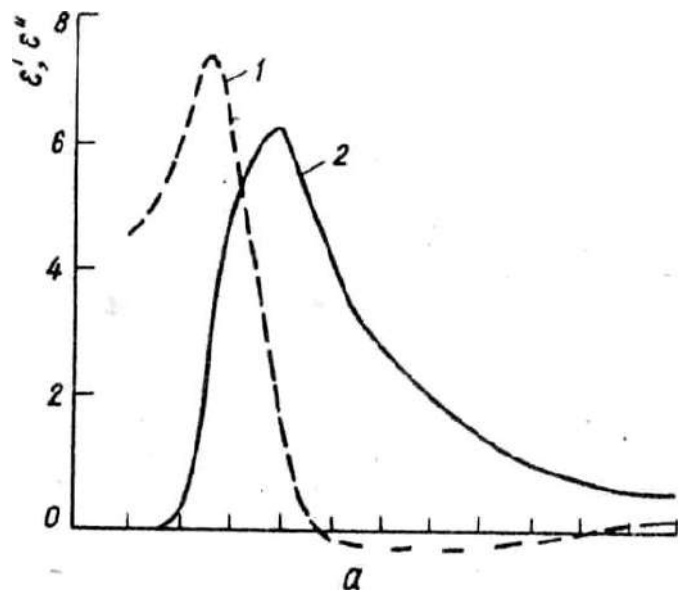
Из теоремы о балансе мощностей интересующая нас реактивная мощность

$$W_r = \text{Im}[UL], \quad (3.18)$$

где U – напряжение на участке цепи; I – сопряженный комплекс тока («ток изображения»).

Рис. 3.8. Дисперсия компонент комплексной диэлектрической проницаемости Si_3N_4 ε' (1) и ε'' (2) (а) и зависимость адсорбции органических соединений на Si_3N_4 из 0.1 ммоль/л водного раствора от положения потенциалов ионизации адсорбата (б):

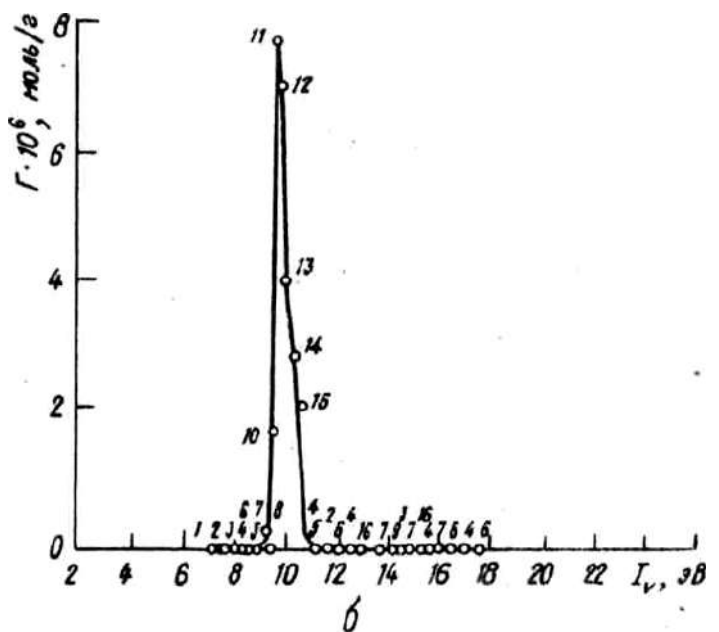
1 – α -нафтиламин; 2 – *n*-толуидин; 3 – индол; 4 – анилин; 5 – анизол; 6 – фенол; 7 – 2,6-лутидин; 8 – хинолин; 9 – бензамид; 10 – бензальдегид; 11 – 2-пиколлин; 12 – N,N -диметиланилин; 13 – дибензофуран; 14 – нитробензол; 15 – бензонитрил; 16 – 3,5-динитробензойная кислота; 17 – *n*-крезол; 18 – флороглюцин; 19 – 1,2,3-бензотриазол; 20 – бензидин; 21 – α -метилнафталин; 22 – фурфурол; 23 – дифениламин; 24 – пирогаллол; 25 – пиридин; 26 – пикриновая кислота; 27 – нафталин; 28 – 2-аминопиридин



Пусть токи в этих контурах изменяются по закону

$$I_{1,2} = I \exp[i(\omega_{1,2} t + \varphi_{1,2})]. \quad (3.19)$$

Величина W_r состоит из мощностей двух индуктивно-несвязанных контуров (собственные мощности) и мощности взаимоиндукции:



$$W_r = I_1 I_2 X m \{ \exp[i((\omega_1 - \omega_2)t + (\varphi_1 - \varphi_2))] + \exp[-i((\omega_1 - \omega_2)t + (\varphi_1 - \varphi_2))] \}. \quad (3.20)$$

Предполагая, что контуры могут свободно ориентироваться, так, что

$$\varphi_1 - \varphi_2 = 2\pi n, \quad n = 0, 1, 2, \dots, k, \quad (3.21)$$

получаем

$$W_r = 2I_1 I_2 X m \cos[(\omega_1 - \omega_2)t]. \quad (3.22)$$

Из выражения (3.21) можно предположить, что в оптимальном случае соотношения ω_1 и ω_2 собственное и добавочное потокосцепления сумми-

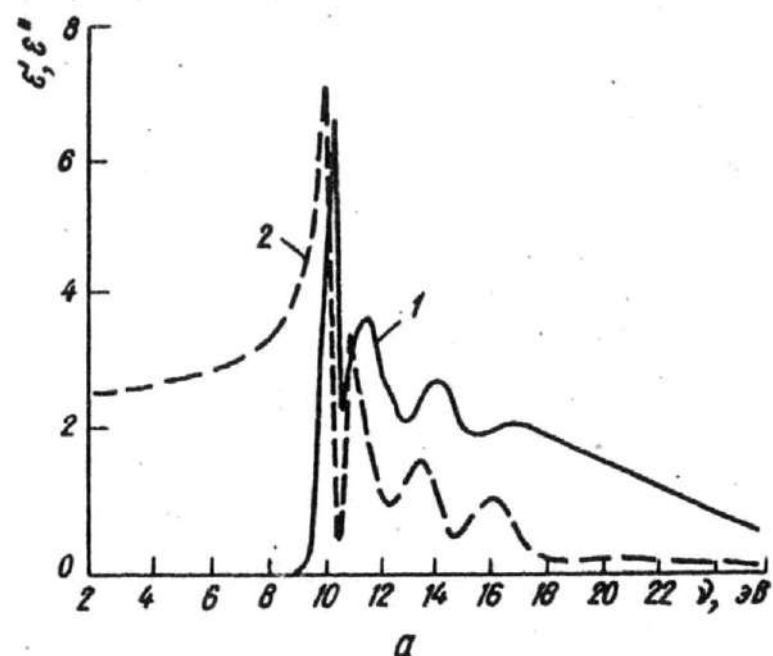
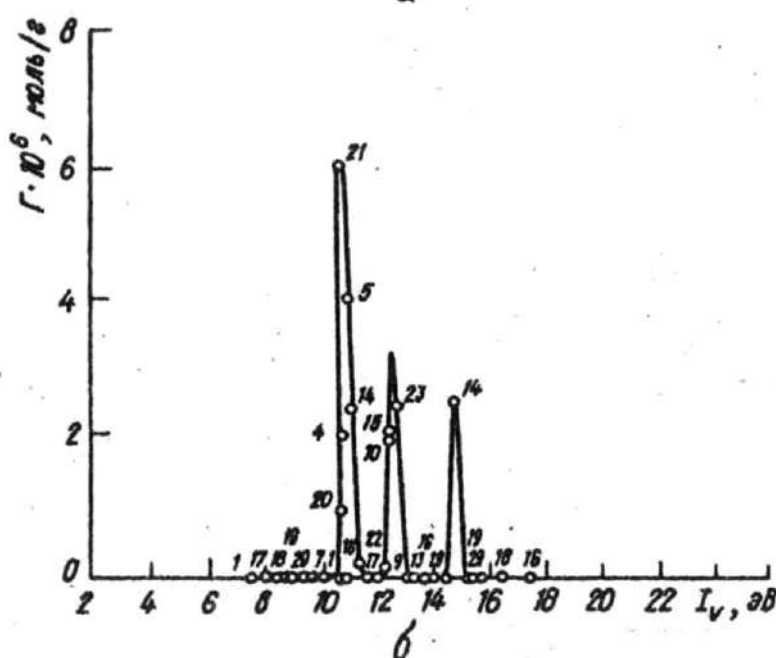


Рис. 3.9. Дисперсия компонент комплексной диэлектрической проницаемости ϵ' (1) и ϵ'' (2) SiO_2 (а) и зависимость адсорбции органических соединений на SiO_2 из 0,1 ммоль/л водного раствора от положения потенциалов ионизации адсорбата (б). Обозначения те же, что и на рис. 3.8

руются. Из уравнения (3.22) видно, что лишь при $(\omega_1 = \omega_2)$ $W_r \neq f(t)$. Во всех остальных случаях мощность взаимной индукции меняется по гармоническому закону и, следовательно, ее среднее значение $W_{r(cp)} \rightarrow 0$.

Очевидно, что в молекулярных системах повышенную адсорбционную активность будут проявлять соединения, имеющие собственные частоты максимального поглощения энергии электромагнитной волны, близкие к таковым для твердой фазы. Однако, в отличие от модели RCL-контуров, в случае несовпадения собственных частот адсорбента и адсорбата



взаимодействие не равно нулю и изменяется с ростом ω монотонно. Последнее легко получить с помощью микроскопической теории межмолекулярных сил (соотношения Лондона) или при перемещении контура интегрирования на мнимую ось.

Как показано, взаимодействие молекулы адсорбата с поверхностью твердого тела на больших расстояниях достаточно корректно можно описать с применением классических законов электростатики (кулоновские силы); специфические межмолекулярные силы начинают проявляться лишь с расстояний, значительно меньших длины волны резонансной диссипации энергии в спектрах контактирующих тел, т.е. вблизи потенциальной ямы и

Рис. 3.10. Дисперсия компонент комплексной диэлектрической проницаемости ε' (1) и ε'' (2) алмаза (а) и зависимость адсорбции органических соединений на алмазе из 0,1 ммоль/л водного раствора от положения потенциалов ионизации адсорбата (б). Обозначения те же, что и на рис. 3.8

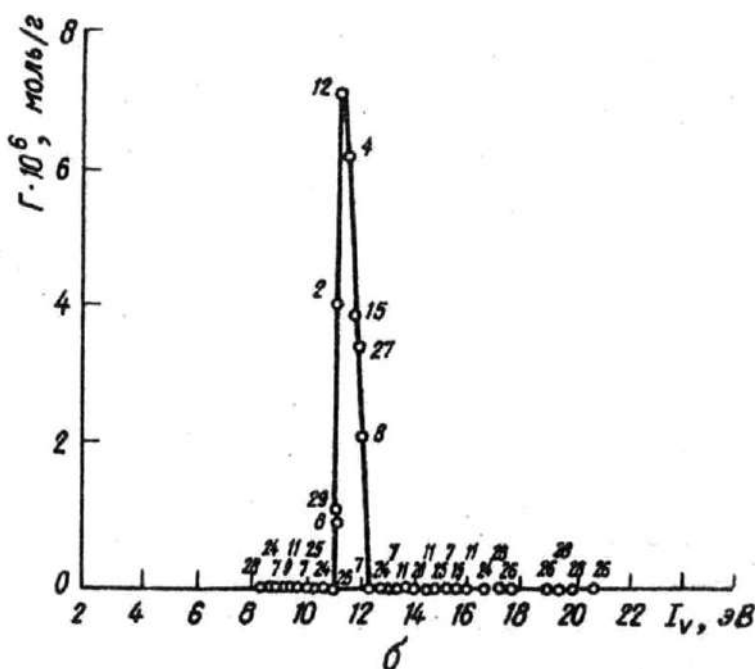
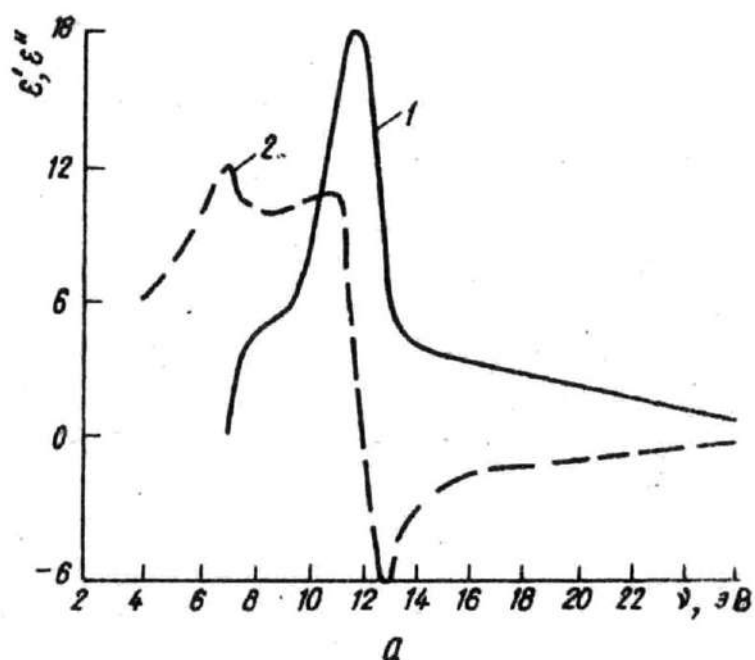
только при выполнении условий

$$\begin{cases} \varepsilon_1^{-1}(\omega) = 0, \\ \alpha_*^{-1}(\omega) = 0, \\ \varepsilon_2^{-1}(\omega) \neq 0, \end{cases} \quad (3.23)$$

где $\alpha_*(\omega)$ — функция поляризуемости молекулы адсорбата в данной диэлектрической среде, индексы 1 и 2 относятся соответственно к твердой поверхности адсорбента и растворителю.

При этом возникает дополнительная сложность, связанная с разграничением специфического физического взаимодействия (обмена эквиэнергетическими фотонами) и специфического обменного, чисто химического взаимодействия (обмена эквиэнергетическими электронами с дополнительными граничными условиями).

Несмотря на то что имеется огромное количество экспериментального материала, подтверждающего экстремальную зависимость энергии адсорбции органических молекул на твердой поверхности от их электронных параметров (в первую очередь от потенциала ионизации), окончательно вопрос сорбционных сил, доминирующих в максимумах адсорбционных кривых, до сих пор не решен, иначе говоря, по словам В. М. Яковлева, «насколько велика доля рассматриваемого вклада по отношению к другим возможным взаимодействиям; необходимо сопоставить вклады двух типов когерентности — когерентность спектров электромагнитного излучения, дающую избирательность при дисперсионном связывании и когерентность электронных орбитальных структур, обеспечивающую ковалентное связывание».



В связи с этим возникает необходимость в проведении экспериментов с такими объектами (адсорбентом и/или адсорбатом), чьи физические параметры (диэлектрические или магнитные) могут быть управляемы при неизменности химического состава. К наиболее интересным относятся системы с адсорбентами, испытывающими фазовые переходы без изменения агрегатного состояния в ходе опыта. Такие системы интересны еще и тем, что, по всей видимости, «резонансные» эффекты также относятся к критическим явлениям и сопровождаются фазовыми переходами (скачкообразные изменения термодинамических функций):

адсорбция из растворов и газовой фазы органических молекул различной полярности на поверхности сегнетоэлектриков (пироэлектриков): температурная зависимость вблизи точки Кюри–Вейсса;

адсорбция из растворов и газовой фазы органических молекул различной магнитной восприимчивости на ферро- и ферримангнетиках: температурная зависимость вблизи точки Кюри–Нееля;

адсорбция из растворов и газовой фазы органических молекул на сверхпроводящих материалах;

адсорбция из растворов и газовой фазы органических молекул на полупроводниках: зависимость от длины волны стороннего излучения в окрестностях энергии запрещенной зоны и т.д.

Например, известно, что при сегнетоэлектрическом фазовом переходе (ФП) неполярный кристалл спонтанно поляризован (при антисегнетоэлектрическом – наоборот). При микроскопическом подходе обычно говорят о ФП типа смещения и типа «порядок-беспорядок». С макроскопической точки зрения ФП сегнетоэлектриков делят на фазовые переходы первого и второго рода (ФП1 и ФП2). При ФП1 основные термодинамические функции вещества (H , S , U) испытывают скачок, а их первые производные – бесконечный разрыв. В случае ФП2 энергия, энтропия, объем и т.д. изменяются непрерывно, а их первые производные (в том числе теплоемкость и поляризуемость) в критической точке испытывают конечный скачок. С точки зрения изучения адсорбции интересны оба вида ФП, поскольку спонтанная поляризуемость и диэлектрическая проницаемость в обоих случаях меняется таким образом, что в окрестностях точки Кюри даже небольшое возмущение должно вызывать радикальное изменение природы адсорбционных сил (рис. 3.11).

Особенно существенным это изменение должно быть для полярных молекул. С микроскопической точки зрения в полярной фазе основной вклад во взаимодействие таких молекул будут вносить ориентационные, дебаевские силы, выше критической точки – только дисперсионные. На энергии хемосорбции такое изменение полярности должно сказаться очень незначительно. При макроскопическом подходе следует принимать во внимание, что основной вклад в статическую диэлектрическую проницаемость (поляризуемость) полярных молекул вносит низкочастотная область (от нуля до частот ИК включительно).

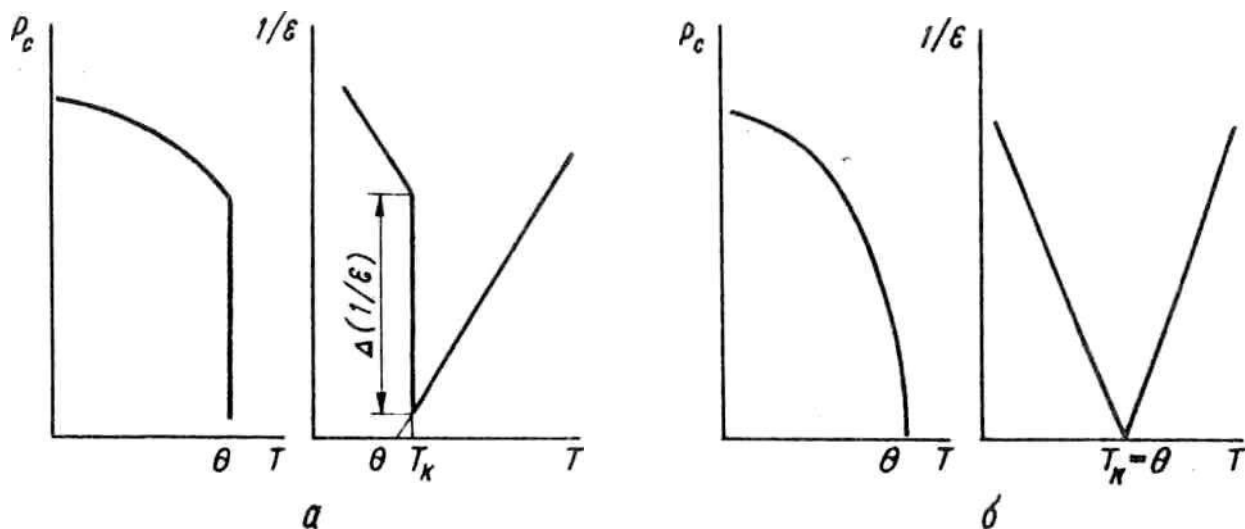


Рис. 3.11. Температурная зависимость спонтанной поляризованности и обратной диэлектрической проницаемости для сегнетоэлектриков с ФП1 (а) и ФП2 (б) [127]

Из анализа температурно-частотной дисперсии, например, для типичного сегнетоэлектрика смешения (BaTiO_3) видно (рис. 3.12), что при понижении частоты, во-первых, растет абсолютное значение диэлектрической проницаемости и, во-вторых, зависимость диэлектрической проницаемости от температуры становится более резкой при смещении к нулевым частотам. Рис. 3.12 представляет собой мнимую и действительную части функции:

$$\epsilon^*(\omega, T) = \epsilon_\infty + \frac{C}{T - \theta} * \frac{\omega_0^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}, \quad (3.24)$$

полученной из уравнения Друде–Лорентца и соотношения Лиддейна–Сакса–Теллера с учетом закона Кюри–Вейсса. Температурную зависимость частоты осциллятора выражали соотношением Кокрена [127]:

$$\omega_0 = A * (T - \theta)^{1/2} \quad (3.25)$$

Для BaTiO_3 принимали $C = 1,1 \cdot 10^5 \text{ K}$; $A = 3 \text{ см}^{-1} \cdot \text{K}^{1/2}$ и $\gamma = 50 \text{ см}^{-1}$.

Следует отметить, что приведенные на рис. 3.12. зависимости (соотношение 3.25) для наглядности идеализированны, поскольку не учитывают дисперсию резонансного типа. В этом случае вид функции $\epsilon^*(\omega, T)$ был бы значительно сложнее.

Следует отметить, что в результате предварительных опытов по изучению температурной зависимости адсорбции на сегнетоэлектриках однозначного результата не получено.

Так, хроматографические исследования бензола и пиридина на порошке титаната бария вблизи точки Кюри показали слабую линейную зависимость константы Генри от температуры. Титанат бария получали высокотемпературным синтезом из оксидов и не анализировали на содержание основного вещества; возможно, опыт был недостаточно корректным.

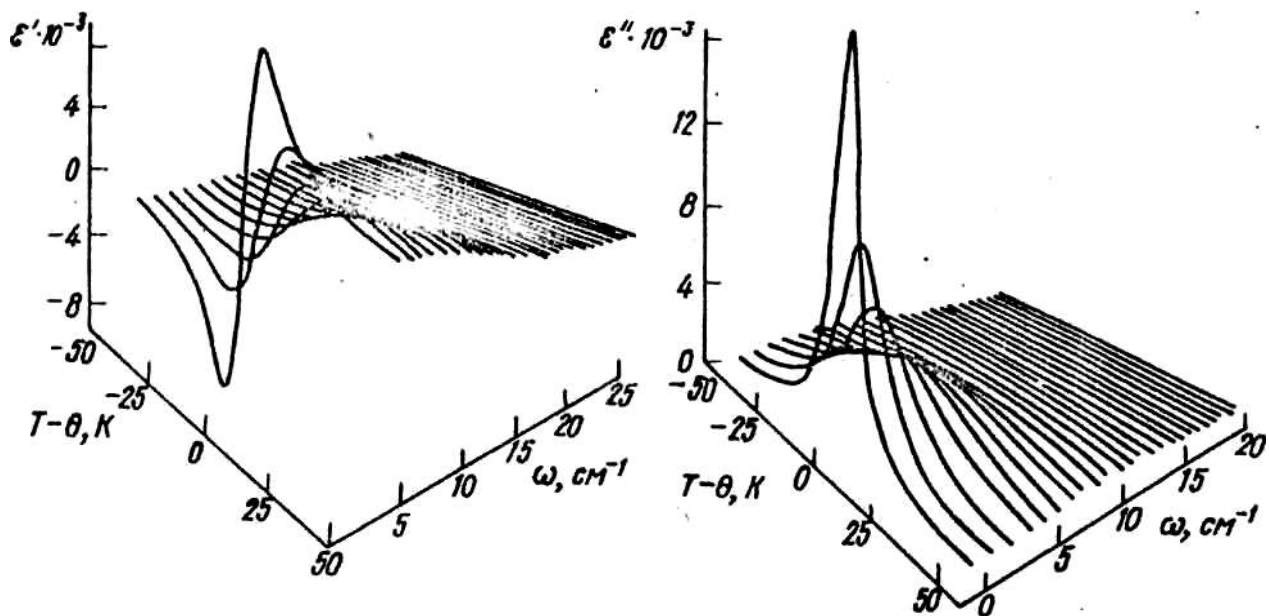


Рис. 3.12 Температурно-частотная дисперсия комплексной диэлектрической проницаемости титаната бария

Прямые спектрофотометрические исследования адсорбции органических веществ на порошке сегнетовой соли (СС) из растворов в изооктане в термостатируемой кювете показали возможность реализации указанных эффектов. Из рассмотренного набора ПАВ наиболее интересен оксиэтилированный нонилфенол (неонол АФ-9). Зависимость $\Gamma - T$ для этого адсорбата носит немонотонный (экстремальный) характер; данный факт любопытен еще и тем, что на некотором участке ΔT физическая адсорбция с ростом температуры возрастала.

Особенность поведения в данной системе именно неонола можно объяснить, принимая во внимание, что основные межмолекулярные силы, действующие в любых оксиэтилированных соединений, — силы водородной связи. Кроме того, именно кристаллогидратная вода играет определяющую роль в сегнетоэлектрических свойствах СС (для этой группы сегнетоэлектриков наблюдается изотопический эффект — смещение точки Кюри при замене водорода дейтерием).

Однако и данный опыт нельзя считать достаточно «чистым», поскольку в процессе исследования СС подплавляется в кристаллизационной воде и, таким образом, меняется удельная свободная поверхность адсорбента.

Вообще, в данных исследованиях наибольшую трудность представлял выбор подходящего объекта (адсорбента), который должен отвечать следующим условиям: иметь доступную точку Кюри (не выше температуры кипения растворителя; для воды оптимальный диапазон $30 - 50^\circ\text{C}$ — в случае адсорбции из растворов или не выше температуры деструкции адсорбата — при адсорбции из газовой фазы); быть достаточно химически инертным; не менять своего агрегатного состояния в ходе опыта (в том числе не растворяться в адсорбционной среде — именно поэтому не проводили исследование адсорбции на таких интересных объектах, как СС или триглицинсульфат натрия из водного раствора). При удачном выборе сегнетоэлектрика такое исследование может иметь не только теоретическое, но и практическое значение — например, возможность создания промышленных адсорбционно-десорбционных температурно управляемых установок.

Возвращаясь к «резонансным» взаимодействиям, с точки зрения

энергетического подобия можно прийти к выводу, что эти явления подобны даже терминологически. Как показано в монографии [84], в работах Бренига, а также Кранца и Гриффина обсуждался вопрос «изображений спина», который возникает при учете обменных взаимодействий и является аналогом эффекта изображения заряда.

Так, если для статического потенциала изображения достаточно воспользоваться методом функционала плотности (см. выше), то правильное квантово-механическое описание динамических аспектов проблемы (запаздывания, зависимости от энергии и т.д.) можно получить при учете поправок к собственной энергии адатома – например, с помощью метода модельного гамильтониана. Часто эта задача решается в рамках упрощенной модели, в которой плотность флуктуаций на поверхности подложки заменяется простыми бозонами (идеализированными поверхностными плазмонами).

Так, А. И. Волокитин [219] для описания совокупности экспериментальных данных привлекает динамические аспекты проблемы потенциала изображения в рамках локальной поляронной модели, в которой взаимодействие флуктуирующего заряда с электронами металла моделировалось взаимодействием с простой бозонной модой с частотой ω_0 .

Несмотря на то что автор [219] не рассматривает условия равенства частот флуктуаций заряда адатома ω_f и поверхностного плазмона ω_0 , интерес представляют предельные случаи:

если $\omega_0 \ll \omega_f$, то плазменная система не успевает подстраиваться под быстрые изменения заряда адатома, поэтому она остается в смещенном, но статическом положении, определяемом взаимодействием с усредненным зарядом адатома $\langle Q \rangle$, где $\langle Q \rangle$ – оператор заряда адатома. В этом случае в соотношении (3.8) под Q^2 следует понимать $\langle Q \rangle^2$;

в противоположном пределе $\omega_0 \gg \omega_f$ плазменная подсистема успевает подстраиваться под медленные изменения заряда адатома и в соотношении (3.8) Q^2 будет иметь смысл Q^2 ;

Поскольку в общем случае $\langle Q \rangle^2 \neq \langle Q^2 \rangle$, то, например, даже в нейтральном состоянии ($\langle Q \rangle = 0$) за счет флуктуаций заряда $E_m = -\varphi \langle Q \rangle^2 \neq 0$.

С точки зрения физической модели данная задача соответствует пределу Кондо в задаче о примеси или обменной модели объемного магнетизма Гейзенберга. Спин адатома индуцирует в подложке компенсирующее облако спинов, имеющих противоположную поляризацию, и в результате образуется синглетное основное состояние. В случае, когда ширина зоны подложки W гораздо больше соответствующего члена в эффективном гамильтониане J_{eff} , перекрывание можно учесть по теории возмущений. Для наполовину заполненной зоны в низшем порядке по перекрыванию энергия [84]

$$\Delta E = 2 \sum_{kk'} \frac{f_k(1-f_{k'})}{\varepsilon_k - \varepsilon_{k'}} \left[|J_{\text{eff}}|^2 + (\varepsilon_{k'} - \varepsilon_k) |\Delta|^2 J_{\text{eff}} \right] - \frac{1}{2} J_0. \quad (3.26)$$

Первый член, квадратичный по J_{eff} , пропорционален локальной спиновой восприимчивости в подложке и описывает уменьшение энергии спинов подложки,

обусловленное взаимодействием со спином адатома; член J_0 соответствует обменному отталкиванию. Выше характеристической температуры $T_k \cong W \cdot \exp(-W/J)$ тепловые флуктуации приводят к разрыву связи между спином адатома и соответствующим ему облаком (аналогично температуре Кюри–Нееля для ферромагнетиков).

В противоположном пределе, когда $W \ll J$, можно сначала решить задачу для поверхностной молекулы, состоящей из адатома и атома подложки, а затем также по теории возмущений учесть ее взаимодействие с остальной частью твердого тела.

3.2. Хемосорбция органических веществ на металлах и диэлектриках

3.2.1. РЕЗОНАНСНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ МЕТАЛЛОВ

Как следует из анализа данных, приведенных в гл. 1, 2, при взаимодействии органической молекулы с поверхностью металла возможны различные формы хемосорбции, приводящие к монотонной и экстремальной зависимостям энергии адсорбции от электронного строения адсорбата и адсорбента.

В соответствии с представлениями, развитыми Е. А. Нечаевым [47], для прогнозирования избирательной адсорбции достаточно знать I_r поверхности. Однако экспериментальные данные, полученные на порошках металла, не всегда позволяют сделать однозначный вывод о значении резонансного потенциала ювенильной поверхности.

Как следует из результатов исследований, практически на всех порошкообразных адсорбентах наблюдаются полиэкстремальные зависимости адсорбции от потенциала ионизации.

Наличие нескольких максимумов на Γ, I -кривых может быть связано с существованием на поверхности металлов различных по природе адсорбционных центров. Например, из рис. 3.13 следует, что на меди адсорбируются вещества, имеющие потенциалы ионизации, близкие к 7,2 и 7,9 эВ. В то же время на соответствующих зависимостях для CuO и Cu₂O наблюдается один ярко выраженный максимум при $I = 7,9$ эВ. В соответствии с этим можно предположить, что резонансный потенциал меди составляет 7,2 эВ. Однако такой прием для выявления I_r металла в случае олова, никеля, алюминия и ряда других металлов малоэффективен.

В работах [217, 225 – 230] совместно с В. М. Яковлевым, Е. А. Нечаевым и Н. В. Перцовым предложен подход, позволяющий количественно характеризовать условия проявления избирательной адсорбции органических соединений на металлах и оценивать значения I_r , не прибегая к эксперименту.

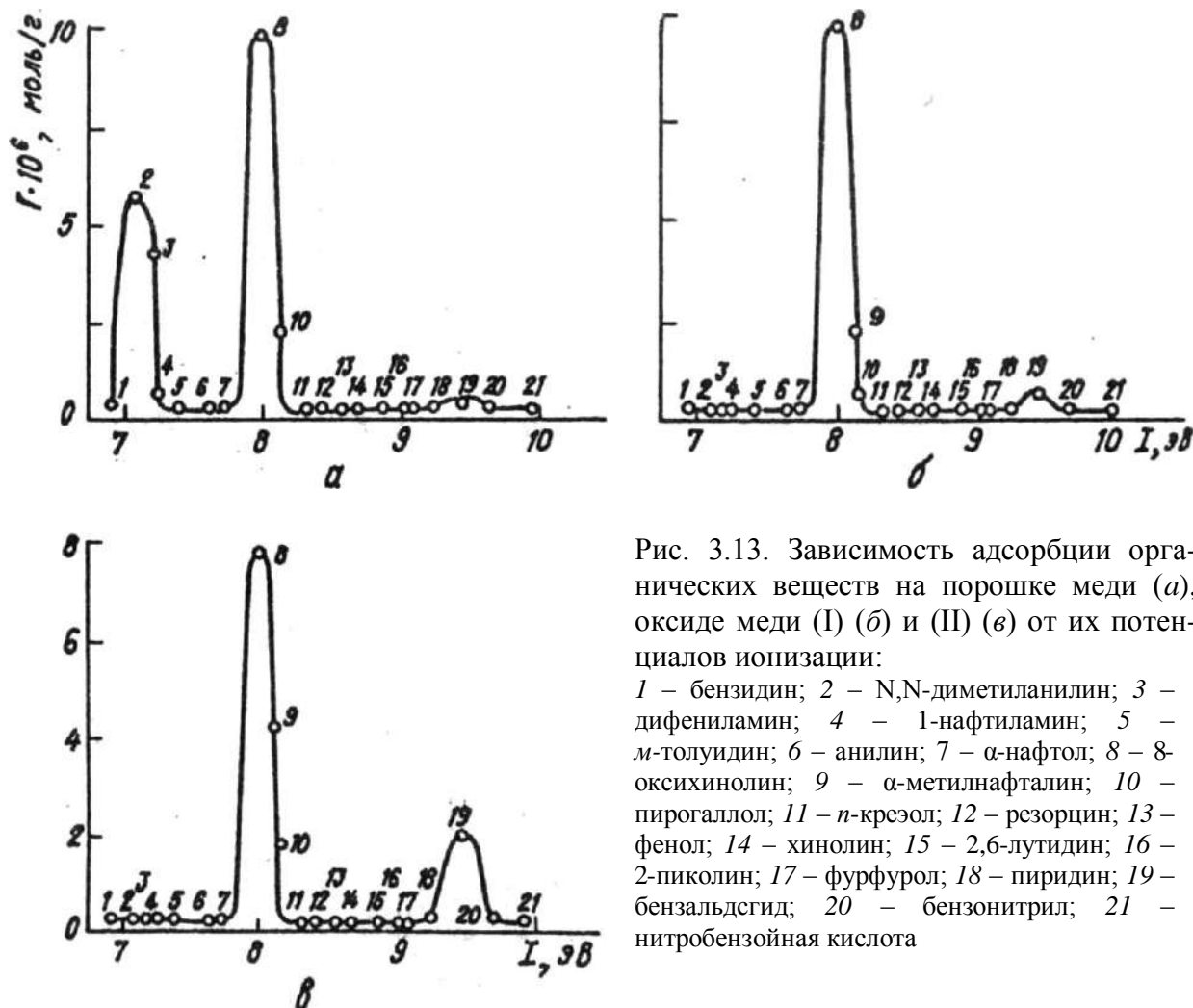


Рис. 3.13. Зависимость адсорбции органических веществ на порошке меди (а), оксиде меди (I) (б) и (II) (в) от их потенциалов ионизации:

1 – бензидин; 2 – N,N-диметиланилин; 3 – дифениламин; 4 – 1-нафтиламин; 5 – м-толуидин; 6 – анилин; 7 – α-нафтол; 8 – 8-оксихинолин; 9 – α-метилнафталин; 10 – пирогаллол; 11 – n-крезол; 12 – резорцин; 13 – фенол; 14 – хинолин; 15 – 2,6-лутидин; 16 – 2-пиколлин; 17 – фурфурол; 18 – пиридин; 19 – бензальдгид; 20 – бензонитрил; 21 – нитробензойная кислота

В основе развиваемого подхода лежат теоретические представления об обменном взаимодействии при определенном соотношении электронных уровней адсорбата и адсорбента, изложенные в работе [189].

На рис. 23 изображен ход потенциала в системе металл – адчастица. При приближении адсорбата к поверхности адсорбента электрон с уровня E_a адмолекулы получает возможность виртуально туннелировать на свободное состояние металла с энергией $E_k > E_F$, если $E_a < E_F$.

Этому процессу во втором порядке теории возмущений Бриллюэна–Вигнера соответствует следующий вклад в энергию хемосорбции [227]:

$$\Delta E_a = - \sum_k^{unocc} \left(\frac{|V_{ak}|^2}{-\Delta E_a + E_k - E_F} \right) \quad (3.27)$$

(V_{ak} – матричный элемент гибридизации; E_F – уровень Ферми металла)

$$V_{ak} = \int \varphi_k(r) V_{X-\Phi} \varphi_a(r) dr.$$

Здесь $V_{Х-Ф}$ – самосогласованный потенциал Хартри – Фока, $\varphi_k(r)$ и $\varphi_a(r)$ – волновые функции электрона в металле и адмолекуле.

Данное соотношение представляет собой учет первого слагаемого в соотношении (3.26).

Из формулы (3.27) следует:

а) если $-\Delta E_a < E_F - E_\infty$ то

$$\Delta E_a = -\sum_k^{unocc} \left(\frac{|V_{ak}|^2}{E_k - E_F} \right) \approx -\sum_k^{unocc} \left(\frac{|V_{ak}|^2}{E_F - E_a} \right) \quad (3.28)$$

б) если $-\Delta E_a > E_F - E_\infty$ то

$$\Delta E_a = -(\sum_k^{unocc} |V_{ak}|^2)^{1/2}. \quad (3.29)$$

При $E_a > E_F$ аналогичный расчет дает

$$\Delta E_a = -\sum_k^{occ} \left(\frac{|V_{ak}|^2}{E_a - E_F} \right), \quad (3.30)$$

если $|\Delta E_a| < E_F - E_\infty$, и

$$\Delta E_a = -(\sum_k^{occ} |V_{ak}|^2)^{1/2}, \quad (3.31)$$

если $|\Delta E_a| > E_F - E_a$.

В выражениях (3.30) и (3.31) суммирование осуществляется по незанятым состояниям металла.

Для симметричной зоны с учетом [231]

$$\sum_k^{occ} |V_{ak}|^2 \approx \sum_k^{unocc} |V_{ak}|^2 = \beta^2/2. \quad (3.32)$$

$$\text{Откуда } \Delta E_a \approx -\frac{1}{2}\beta^2 / (|E_a - E_F|), \quad (3.33)$$

если $|\Delta E_a| < |E_a - E_F|$, и

$$\Delta E_a \approx -\beta 2^{-1/2},$$

если $|\Delta E_a| > |E_a - E_F|$.

Таким образом, при пересечении уровня Ферми уровнем адмолекулы $|\Delta E_a|$ проходит через максимум. Если учесть кулоновское отталкивание между

электронами в адчастице, то энергия ее уровня определяется по выражению [232]

$$-E_a = (I + EA)/2 = X_a. \quad (3.34)$$

Отмеченное условие равновесия электронного обмена представляется в виде

$$X_a = X_m = \Phi_m, \quad (3.35)$$

где EA – сродство к электрону; X_m – электроотрицательность по Малликену адсорбата.

Условие равенства электроотрицательности металла по Малликену и его работы выхода убедительно доказано в сборнике [233].

При контакте металла с водным раствором в уравнение (3.35) вместо Φ_m следует подставить величину $\Phi_{m(H_2O)}$ – работу выхода электрона в водный раствор [234]:

$$\Phi_{m(H_2O)} = \Phi_m + e\psi_{m(H_2O)} - U_{H_2O} \quad (3.36)$$

здесь $\psi_{m(H_2O)}$ – вольт-потенциал на соответствующей межфазной границе при потенциале нулевого заряда ($E_M^{q=0}$); e – абсолютная величина заряда электрона ($e > 0$); U_{H_2O} – реальная свободная энергия гидратации электрона.

Естественно, что величина U_{H_2O} должна учитываться и при расчете электроотрицательности адсорбата в водном растворе. Тогда следует записать

$$\Phi_m + e\psi_{m(H_2O)} - U_{H_2O} = (I + EA)/2 - U_{H_2O}. \quad (3.37)$$

Учитывая, что для исследуемых молекулярных систем $EA \ll 1$ [235], а адсорбированный на электроде слой молекул воды экранирует акцепторные уровни органических молекул, в первом приближении следует:

$$\Phi_m + e\psi_{m(H_2O)} - U_{H_2O} = I/2. \quad (3.38)$$

Поскольку избирательность адсорбции проявляется при $I = I_r$, соотношение (3.38) позволяет оценить значение резонансного потенциала металла:

$$I_r = 2(\Phi_m + e\psi_{m(H_2O)}). \quad (3.39)$$

Расчет значений $\psi_{m(H_2O)}$ для различных металлов легко осуществить из соотношения [236]

$$(E_{Hg}^{q=0} - E_M^{q=0}) = (\Phi_{Hg} - \Phi_m) + e(\psi_{Hg(H_2O)}; \psi_{m(H_2O)}) \quad (3.40)$$

с учетом известных значений $E_{Hg}^{q=0} = -0,19$ В; $\Phi_{Hg} = 4,52$ эВ; $\psi_{Hg(H_2O)} = -0,26$ В [52].

Однако применение уравнения (3.40) предполагает знание величин потенциалов нулевого заряда металлов. В противном случае необходимо воспользоваться соотношением [52]

$$\psi_{Hg(H_2O)} = \delta\kappa_{H_2O(M)} - \delta\kappa_{m(H_2O)} = \delta\kappa_{H_2O(M)} - (\kappa_{H_2O(M)} - \kappa_{H_2O}), \quad (3.41)$$

где $\delta\kappa_{\text{M(H}_2\text{O)}}$ – изменение поверхностного потенциала металла при соприкосновении с водой; $\kappa_{\text{H}_2\text{O}}$ и $\kappa_{\text{H}_2\text{O(M)}}$ – поверхностные потенциалы воды до и после контакта с металлом соответственно.

Данные, необходимые для расчета $\psi_{\text{M(H}_2\text{O)}}$ по (3.41), для ряда металлов приведены в работах [52, 237]. Если же значения всех указанных величин неизвестны, для аппроксимации $\Phi_{\text{M(H}_2\text{O)}}$ можно использовать сведения об изменении работы выхода при адсорбции воды на металле ($\Delta\Phi_{\text{M(H}_2\text{O)}}$). Тогда

$$I_r \cong 2(\Phi_{\text{M}} + \Delta\Phi_{\text{M(H}_2\text{O)})}. \quad (3.42)$$

При этом предполагается, что адсорбционные слои воды на предварительно обработанных в вакууме поверхностях ведут себя аналогично слою воды, адсорбированному на электроде из раствора поверхностно-неактивного электролита.

Результаты вычислений резонансных потенциалов металлов исходя из соотношений (3.39) и (3.42) сопоставлены с экспериментально определенными значениями I_r в табл. 3.4.

Полученные результаты (расчет по формуле (3.39)) с учетом достоверности данных по работам выхода электрона из металла свидетельствуют о приближенной количественной адекватности предлагаемой аппроксимации. Исключение составляют лишь значения I_r для цинка и серебра.

Развитый подход позволяет не только прогнозировать способность органических молекул избирательно концентрироваться на металлах из водных растворов, но и количественно оценивать энергию адсорбции [238].

Согласно расчетной схеме [239], интенсивность гомеополярного взаимодействия можно представить в виде

$$E_{\text{MA}} \approx \frac{1}{2}(L_{\text{M}}L_{\text{a}})^{\frac{1}{2}} S_{\text{MA}}. \quad (3.43)$$

Здесь L_{M} и L_{a} – теплоты испарения металла и адсорбата; S_{MA} – интеграл перекрывания, выражающий степень когерентности орбиталей М и А.

Для аппроксимирования S_{MA} учтем его зависимость от разности электроотрицательностей (ЭО) систем металл-адсорбат, то обстоятельство, что с возрастанием этой разности от 0 до ∞ S_{MA} изменяется от 1 до 0 [240]. Поскольку для адсорбционных систем эквивалентной заменой разности ЭО является разность между работой выхода электрона из металла в вакуум и ЭО адсорбента, простейшим аналитическим выражением такой зависимости может быть экспонента

$$S_{\text{MA}} \approx \exp [-\xi(|\Phi_{\text{M(H}_2\text{O)}} - X_{\text{a}}|)^{\delta}], \quad (3.44)$$

где ξ и δ – некоторые параметры, выбор которых определяется физическим смыслом S_{MA} в конкретных условиях. Перекрывание орбиталей М и А определяется туннелированием электронов через энергетический барьер, отделяющий металл от «потенциальной ямы» адсорбата, поэтому можно постулировать, что $S_{\text{MA}} \approx D$

Т а б л и ц а 3.4. Расчетные и опытные значения резонансных потенциалов металлов [227]

Металл	Φ_M , эВ	$\psi_{M(H_2O)}$, эВ	$\Delta\Phi_{M(H_2O)}$, эВ	I_r^{*2} , эВ	I_r^{*3} , эВ	I_r^{*4} , эВ
Hg	4,32	0,26	0,03	8,32	8,98	8,8
Cd	4,05	0,35	–	7,40	–	7,3
Zn	4,3	0,32	–	7,66	–	9,4
Al	4,3	0,68	1,00	7,24	6,60	7,25
Ga	4,35	0,39	0,28	7,32	8,14	–
Sn	4,30	0,35	–	7,90	–	7,85
Pb	4,06	0,27	0,02	7,38	8,08	7,8
Bi	4,29	0,29	–	8,00	–	7,8
Cu	4,35	0,95	–	7,20	–	7,2
Ag	4,3	0,40 ^{*1}	0	7,80	8,60	8,9
Au	5,10	1,40	–	7,40	–	7,3
Tl	4,10	0,70 ^{*1}	0,80	6,80	6,60	–
Cr	4,45	0,45 ^{*1}	–	8,00	–	7,9
Fe	4,80	0,85 ^{*1}	0,60	7,90	8,40	7,9
Co	5,0	0,98 ^{*1}	1,20	8,04	7,60	–
Ni	5,1	1,02 ^{*1}	1,10	8,16	8,16	7,9

^{*1} Расчет по уравнению (3.40) с учетом соответствующего значения ПНЗ.

^{*2} Значения, рассчитанные по уравнению (3.39).

^{*3} Расчетные значения по уравнению (3.42).

^{*4} Экспериментальные данные.

(D – коэффициент прозрачности барьера). Поскольку высота барьера приблизительно равна X_ω , а полная энергия электронов соответствует уровню Ферми, то, используя [241], можно записать

$$D \cong \exp \left[\left(-\frac{2d(2m)^{\frac{1}{2}}}{h} \right) (|\Phi_M - X_\infty|)^{\frac{1}{2}} \right], \quad (3.45)$$

где m – масса электрона; d – толщина барьера между М и А, d – ковалентный радиус атома адсорбата, непосредственно примыкающего к металлу. Для интересующих нас адсорбционных систем $d \approx 0,1$ нм [242]. Поэтому с учетом уравнения (3.43), а также величин постоянных m и h находим

$$E_{MA} \cong \frac{1}{2}(L_M L_a)^{\frac{1}{2}} \exp [\gamma(|\Phi_M - I/2|)^{1/2}], \quad \gamma = -1 \text{ эВ}^{-1/2}. \quad (3.46)$$

Учитывая изменение работы выхода металла при контакте металла с водой и ранее принятую аппроксимацию X_∞ имеем

$$E_{MA} \cong \frac{1}{2}(L_M L_a)^{\frac{1}{2}} \exp [\gamma(|\Phi_{M(H_2O)} - I/2|)^{1/2}]. \quad (3.47)$$

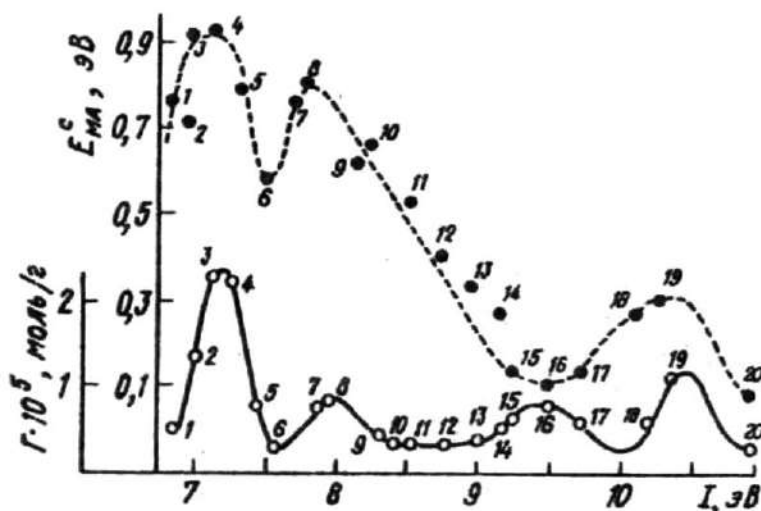


Рис. 3.14. Зависимость вычисленных значений E_{MA} и адсорбции органических веществ на золоте от потенциалов ионизации адсорбатов:

1 — бензидин; 2 — N,N-диметиланилин; 3 — дифениламин; 4 — α -нафтиламин; 5 — *m*-толуидин; 6 — анилин; 7 — α -нафтол; 8 — 8-оксихинолин; 9 — *n*-крезол; 10 — резорцин; 11 — фенол; 12 — 2,6-лутидин; 13 — 2-пиколин; 14 — фурфурол; 15 — пиридин; 16 — бензальдегид; 17 — бензонитрил; 18 — 2,4-динитротолуол; 19 — пикриновая кислота; 20 — нитрометан

Результаты расчета E_{MA} из соотношения (3.47) сопоставлены с опытными значениями адсорбции на ртути и золоте, металлах, резко различающихся электронным строением и гидрофильностью (см. рис. 1.1 и 3.14).

При вычислении E_{MA} использованы справочные значения L_M [243, 244], L_a [245], I [235]. Ввиду отсутствия в литературе значений L_a ряда ароматических аминов они оценивались по аддитивной схеме, рекомендованной в работе [245].

Таким образом, развитый подход позволяет прогнозировать явление избирательной адсорбции органических веществ на металлах.

Вместе с тем приближение, основанное на принципе равенства электроотрицательностей, по

существу, является нулевым, так как определяет лишь необходимое условие возникновения специфического взаимодействия в системе.

Следует учитывать и другие факторы, связывающиеся на электронном строении адсорбата и адсорбента и на особенностях их проявления.

3.2.2. ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ПОЛОЖЕНИЕ РЕЗОНАНСНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ МЕТАЛЛОВ

3.2.2.1. Потенциал электрода

Представления о влиянии электронного строения органических веществ на их адсорбцию на металлах из растворов электролитов, изложенные в разделе 2.2, имеют ряд недостатков, одним из которых является неучет роли двойного электрического слоя (ДЭС). Между тем поле ДЭС должно существенно воздействовать на электронную плотность адсорбционного центра молекулы, а также в соответствии с теорией Фрумкина — Дамаскина на удельную свободную энергию адсорбции. При этом теория [50 — 54, 246, 247] не содержит видимых ограничений на природу адсорбционных сил и обосновывает квадратичную зависимость константы адсорбционного равновесия от потенциала электрода.

Для ароматических соединений, адсорбирующихся на металлах в двух ориентациях, зависимость $-\Delta G_a(E)$ изображается двумя пересекающимися параболой [248 – 251]. Однако эти представления так же, как и результаты исследования влияния электрического поля на хемосорбцию [252 – 254], не позволяют априори оценить значение электродного потенциала, при котором осуществляется максимальное специфическое взаимодействие адсорбата и адсорбента.

Если к системе металл – раствор электролита приложена разность потенциалов, то это должно изменять работу выхода электрона из металла и, как следствие, смещать положение резонансного потенциала адсорбента, характеризующего условия проявления избирательной адсорбции на электроде. Следует также учитывать, что при приближении адчастиц к поверхности металла на расстояние, соизмеримое с толщиной слоя Гельмгольца, под влиянием потенциала электрода изменяются волновые функции электронов адсорбата [196, 197]. Согласно представлениям, развитым в работе [189] значение I_r зависит от E и определяется из условия

$$I_r = I_r^\circ + \lambda e \Delta E, \quad (3.48)$$

где I_r° – значение резонансного потенциала при E , выбранном за точку отсчета ΔE . Из соотношения (3.48) следует, что при изменении потенциала электрода на ΔE положение I_r , а следовательно, и максимума адсорбции смещается на величину $\lambda e \Delta E$. Коэффициент λ по теории Бродского – Урбаха изменяется в пределах от 1/2 до 1. С целью уточнения значения λ исследовано адсорбционное поведение органических веществ на серебре и олове.

Адсорбция органических веществ на серебре. Экспериментально зависимость положения максимума на $\Gamma(I)$ -кривой от потенциала серебряного электрода впервые обнаружена Е. А. Нечаевым и В. Н. Паутовым [255]. Исследовав адсорбцию гексилового спирта и триэтаноламина импедансным методом, авторы [255] установили наличие нескольких адсорбционных минимумов на емкостных кривых и сделали предположение о том, что в уравнении (3.48) $\lambda = 1$, а $I_{r(\text{Ag})} = 8,9$ эВ.

Для проверки этого предположения проведены прямые адсорбционные измерения на порошке серебра при различных значениях E [256]. В качестве фона использовали электролиты, в растворах которых потенциал серебряного электрода (а следовательно, и потенциал частичек серебряного порошка) имеет различные значения: 0,1 моль/л NaClO_4 $E = 0,44$ В (1) и 0,1 моль/л AgClO_4 $E = 0,73$ В (2). Значения потенциалов приведены относительно нормального водородного электрода.

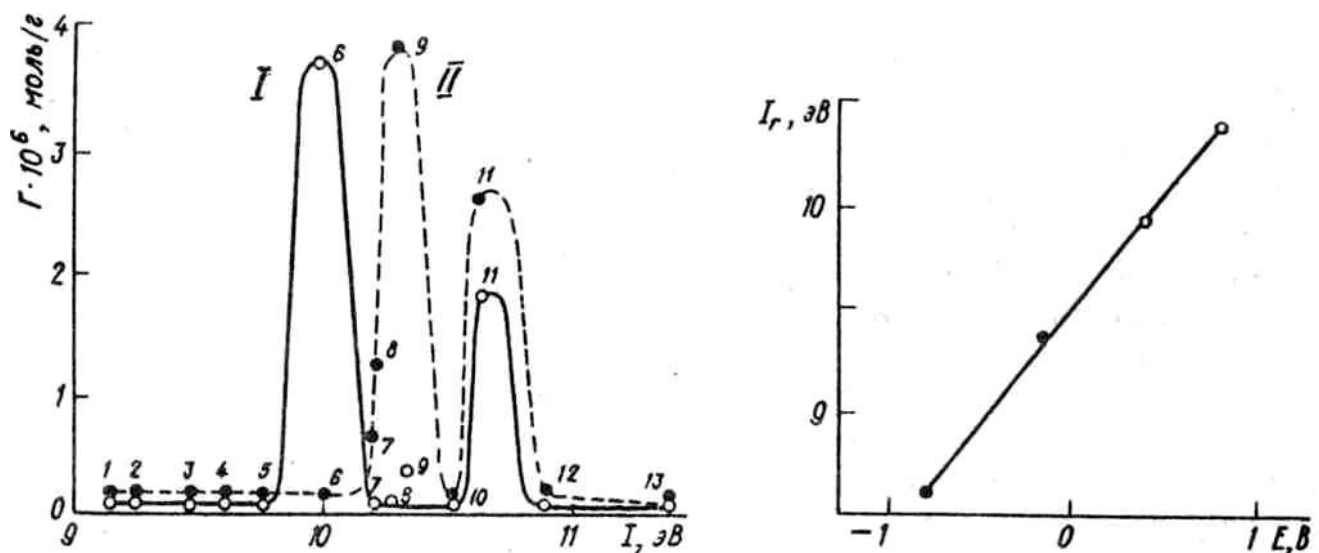


Рис. 3.15. Зависимость адсорбции органических соединений от потенциала ионизации на серебре. Фон – 0,1 моль/л NaClO_4 (I) и AgClO_4 (II):

1 – фурфурол; 2 – пиридин; 3 – бензальдегид; 4 – бензонитрил; 5 – нитробензол; 6 – нитробензойная кислота; 7 – динитротолуол; 8 – пикриновая кислота; 9 – л-нитробензальдегид; 10 – 1,3- динитробензол; 11 – динитробензойная кислота; 12 – акрилонитрил; 13 – нитрометан

Рис. 3.16. Зависимость резонансного потенциала серебра от потенциала электрода. Сопоставлены результаты адсорбционных измерений на порошке серебра (светлые точки) и на электроде со срезом (темные точки)

Как показали эксперименты, при концентрации 1 ммоль/л обнаружить адсорбцию органических веществ, имеющих потенциалы ионизации в диапазоне 7 – 9,5 эВ, по выбранной методике не удастся. В связи с этим на рис 3.14 представлена только часть данных для веществ со значениями I в диапазоне 9,2 – 11,2 эВ. На каждой из кривых (рис. 3.16), полученных в присутствии различных фоновых электролитов, имеется два максимума. Положение одного из них не зависит от природы фонового электролита и соответствует $I_{r(1)} = 10,6$ эВ. Потенциал ионизации, при котором возникает второй максимум, зависит от природы фона, и значения $I_{r(2)}$ для растворов 1 и 2 составляют соответственно 10,0 и 10,3 эВ. Сопоставление этих значений $I_{r(2)}$ с потенциалами серебряного электрода в соответствующих электролитах (рис. 3.16) показывает, что коэффициент λ в уравнении (3.48) равен единице.

Возникновение максимума на Γ , I -кривых при $I = 10,6$ эВ связано, вероятно, с существованием на поверхности серебра окисленных участков. В этом случае изменение потенциала электрода не должно влиять на резонансный потенциал.

Из полученных данных следует (рис. 3.15), что на порошке серебра, как и на других дисперсных металлических адсорбентах в водных растворах, $\Gamma(I)$ -кривые носят полиэкстремальный характер. В то же время зависимость свободной энергии адсорбции, определенная из импедансных измерений, от потенциала ионизации органических веществ для ртутного и висмутового электродов [188, 189] имеет только один максимум, отвечающий I_r металла.

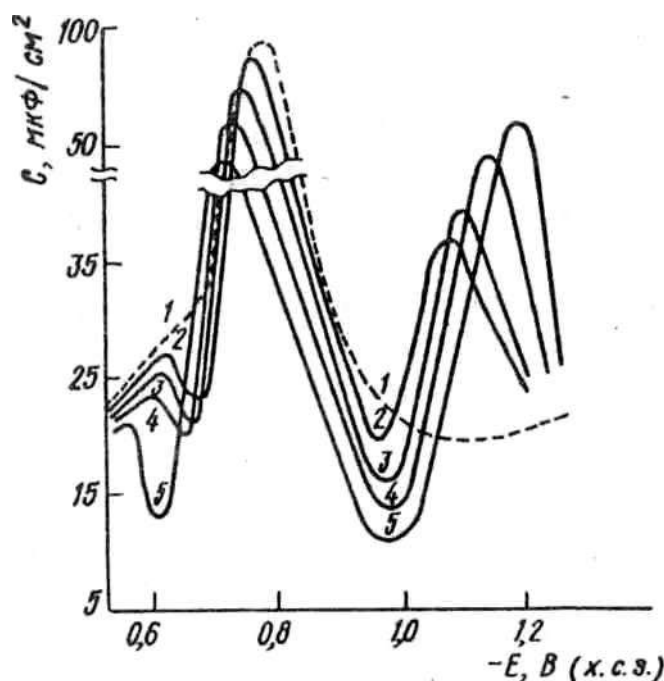


Рис. 3.17. Зависимость емкости двойного электрического слоя на олове от потенциала электрода в растворе NaClO_4 с концентрацией 0,1 моль/л при различном содержании фенола (10^{-2} моль/л): 1 – 0; 2 – 7; 3 – 8; 4 – 9; 5 – 10

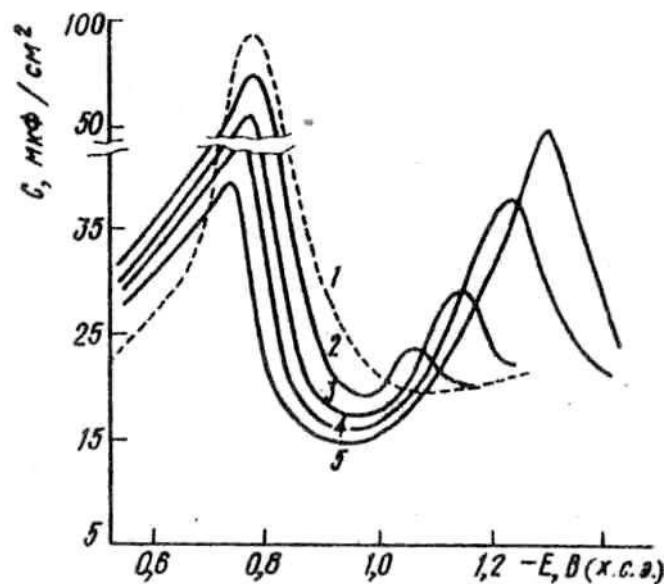


Рис. 3.18. Зависимость емкости двойного электрического слоя на олове от потенциала электрода в растворе NaClO_4 с концентрацией 0,1 моль/л при различном содержании анилина (10^{-3} моль/л): 1 – 0; 2 – 5,1; 3 – 8,5; 4 – 15,3; 5 – 17,0

Адсорбция органических веществ на олове. Импедансные исследования на олове с поверхностью, обновляемой путем среза [257 – 259] и полированной с последующим длительным катодным «выглаживанием» [260 – 264], показали, что имеется существенное различие в адсорбционном поведении близких по строению органических веществ. Например, область адсорбции фенола (рис. 3.17) значительно уже, чем анилина (рис. 3.18) и соответствующего фенолу алифатического спирта – циклогексанола [258, 262]. Представляет интерес, что на C, E -кривой для фенола при потенциалах $-0,7 \dots -0,8$ В наблюдается максимум, высота которого уменьшается с увеличением концентрации добавки. Ранее подобный максимум был объяснен нами образованием – разрушением полимолекулярных слоев фенола на олове [262] по аналогии с адсорбционным поведением этого соединения на ртути [265] и висмуте [266].

Однако характер изменения емкости при потенциалах ее максимума, адсорбционная активность фенола в области оксидного состояния металла ($E > -0,7$ В), а также вид C, E -кривой в отсутствие органических веществ в растворе позволяют высказать следующие предположения.

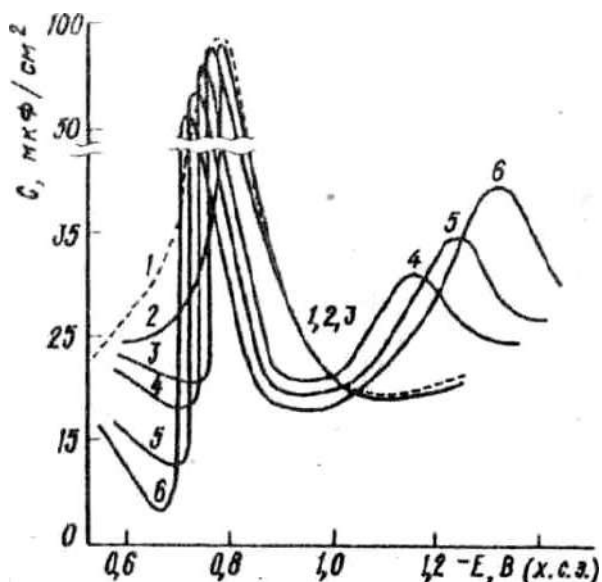
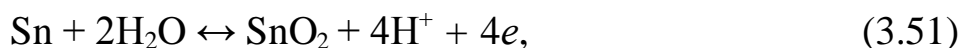


Рис. 3.19. Зависимость емкости двойного электрического слоя на олове от потенциала электрода в растворе NaClO_4 с концентрацией 0,1 моль/л при различном содержании α -нафтола (10^{-3} моль/л): 1 — 0; 2 — 1,25; 3 — 3,75; 4 — 6,25; 5 — 11,25; 6 — 12,5

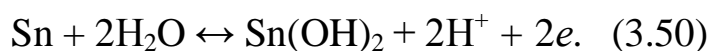
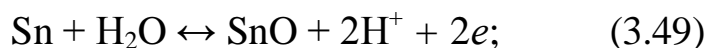
началу второй адсорбционной области фенола. Вероятно, в последнем случае органические соединения адсорбируются на поверхности за счет образования водородных связей между ОН-группами оксибензолов и SnO , обладающим электронной проводимостью [267], что обуславливает закономерное снижение емкости двойного слоя с увеличением концентрации адсорбата. При достижении потенциалов $-0,6 \dots -0,5$ В на поверхности формируются соединения четырехвалентного олова:



являющиеся полупроводниками n -типа [267]. Это приводит к независимости дифференциальной емкости от концентрации органических веществ. Подобный характер C, E -кривых наблюдали для анодно-окисленного индия Н. Б. Григорьев и А.Е Антонов [268]. Дальнейшее монотонное понижение емкости с ростом потенциала электрода связано, очевидно, с увеличением толщины оксидной пленки, и в соответствии с уравнением Мотта-Шотки [269] зависимость $1/C^2$ от E имеет прямолинейный характер.

Таким образом, различия адсорбционного поведения ароматического амина, фенола и нафтола (рис. 3.19) во многом связаны с образованием на поверхности электрода вблизи ПНЗ гидроксидных и оксидных пленок. Исследование частотных зависимостей импеданса, влияние рН, времени выдержки электрода в растворе после среза, вольт-амперные измерения [270 — 273, 257, 259] приводят к однозначному выводу: область идеальной поляризуемости олова лежит в диапазоне $-0,85 \dots -1,3$ В.

Адсорбция исследованных соединений в катодной области ограничена максимумами десорбции, обусловленными электростатическим выталкиванием органических молекул из обкладок ДЭС. В анодной области десорбция всех веществ, за исключением оксибензолов и нафтолов (рис. 3.19), происходит при потенциалах, отвечающих окислению олова. Согласно диаграмме Пурбэ, в данных условиях на поверхности олова могут протекать следующие химические реакции:



Термодинамическая устойчивость соединения олова (II) наступает при значении $E = -0,7$ В, соответствующем

В связи с этим для выявления особенностей влияния электронного строения органических молекул на их адсорбционное поведение анализу подвергали лишь данные, полученные в области идеальной поляризуемости металла, что позволило применить для расчета адсорбционных параметров соотношения, вытекающие из теории Фрумкина – Дамаскина.

Исследования показали, что максимальная адсорбция изученных соединений наблюдается при $E = -0,95 \pm 0,05$ В. Обработка экспериментальных данных по модели двух параллельных конденсаторов при указанном потенциале привела к выводу, что адсорбцию органических веществ можно удовлетворительно описать уравнением Фрумкина при значениях адсорбционных постоянных, приведенных в табл. 3.5. Анализ данных показывает, что энергия взаимодействия органических веществ с поверхностью не связана тривиально с наличием или отсутствием в молекулах π -электронов. Так, значение $-\Delta G_a$ фенола заметно ниже, чем соответствующего насыщенного спирта – циклогексанола, а свободные энергии адсорбции таких разных по строению соединений, как бензотриазол, бутиловый спирт и пиридин, практически одинаковы.

Не имеет существенного значения и наличие в молекуле определенных гетероатомов. Действительно, циклогексанол лучше адсорбируется на олове, чем анилин, в то время как свободная энергия адсорбции α -нафтиламина выше, чем α -нафтола.

Не удастся связать адсорбционную активность молекул и с их дипольными моментами. Как видно из табл. 3.5, для таких полярных веществ, как бензотриазол и бензамид, при близких значениях μ величины $-\Delta G_a$ сильно различаются. В то же время при большом различии дипольных моментов бензамид и α -метилнафталин адсорбируются практически одинаково.

Отсутствует также однозначная связь адсорбционной способности органических соединений с их растворимостью. Как следует из табл. 3.5, при одинаковой растворимости дифениламин и α -метилнафталин значительно различаются значениями свободной энергии адсорбции. И наоборот, $-\Delta G_a$ *м*-толуидина и α -метилнафталена довольно близки, хотя их растворимости различаются более чем на порядок. Аналогично при равенстве $-\Delta G_a$ растворимость фенола почти на два порядка превышает растворимость анизола.

Вместе с тем энергия гидрофобных взаимодействий для веществ с различной растворимостью в воде, несомненно, вносит определенный вклад в свободную энергию адсорбции. Поэтому в табл. 3.5 приведены также значения $\Delta \Delta G = \Delta G_a^o - \Delta G_{p/v}$, которые при условии постоянства $-\Delta G_{m/p}$ характеризуют энергию специфического взаимодействия органических молекул с поверхностью металла. Значения $\Delta G_{p/v}$, определенные из корреляционного соотношения (3.5), приведены в табл. 3.3.

Т а б л и ц а 3.5. Значения адсорбционных параметров, потенциалов ионизации (I), дипольных моментов (μ) и растворимостей (c_∞) органических соединений

№ п/п	Соединение	a	B , л/моль	$-\Delta G_a$, кДж/моль	$-\Delta \Delta G$, кДж/моль	I , эВ	μ, D	c_∞ , моль/л
1	Бензидин	-0,2	2000	28,3	7,3	6,88	1,38	3,7
2	N,N-диметиланилин	0,3	140	21,8	0,1	7,14	1,38	10,0
3	Дифениламин	-0,2	7860	31,6	9,9	7,25	1,30	0,2
4	α -Нафтиламин	-0,1	1480	27,6	9,2	7,30	1,44	4,0
5	<i>m</i> -Толуидин	0	270	23,4	6,9	7,30	1,43	9,3
6	Анилин	1,6	25	17,6	4,0	7,70	1,48	17,0
7	Анилин	1,3	8	14,8	1,2	7,70	1,48	—
8	Индол	1,2	270	23,4	5,4	7,74	2,05	2,5
9	α -Нафтол	1,7	72	20,2	4,2	7,76	1,00	12 5
10	Флороглуцин	2,0	1,1	10,0	0,5	7,85	0	P*
11	α -Метилнафталин	2,0	300	24,2	1,5	7,96	0,23	0,2
12	Анизол	2,0	2,5	12,0	-7,2	8,22	1,35	50,0
13	Фенол	1,7	2	11,5	-0,8	8,50	1,40	P
14	Фенол	1,3	3	12,5	0,2	8,50	1,40	P
15	Бензтриазол	1,6	6	14,1	—	8,72	4,07	P
16	Пиридин	1,4	6	14,1	1,4	9,30	2,20	P
17	Циклогексанол	1,5	40	18,8	1,1	9,35	1,82	P
18	Бензамид	1,5	490	24,9	16,7	9,40	3,90	0,87
19	Бензонитрил	1,2	100	21,0	4,5	9,71	4,39	5,3
20	Амиловый спирт	1,4	27	17,8	-1,6	9,90	1,66	P
21	Бутиловый спирт	1,2	8	14,9	-0,7	10,04	1,63	P
22	Пропиловый спирт	1,1	2	11,5	0,1	10,22	1,65	P
23	Этиловый спирт	0,8	0,4	7,6	1,9	10,47	1,68	P

* Растворимость, превышающая 0,1 моль/л.

Таким образом, имеется ряд соединений, которые специфически взаимодействуют с поверхностью олова. Для них характерна планарная ориентация молекул на электроде даже при отрицательных зарядах поверхности, а изменение свободной энергии адсорбции ($-\Delta \Delta G$) при переходе от границы раздела воздух/раствор к границе олово/раствор весьма значительно и достигает 16,7 кДж/моль.

Результаты измерений удается объяснить, если в соответствии с теорией Нечаева принять, что энергия адсорбционного взаимодействия в значительной степени определяется соотношением электронных уровней адсорбата и адсорбента.

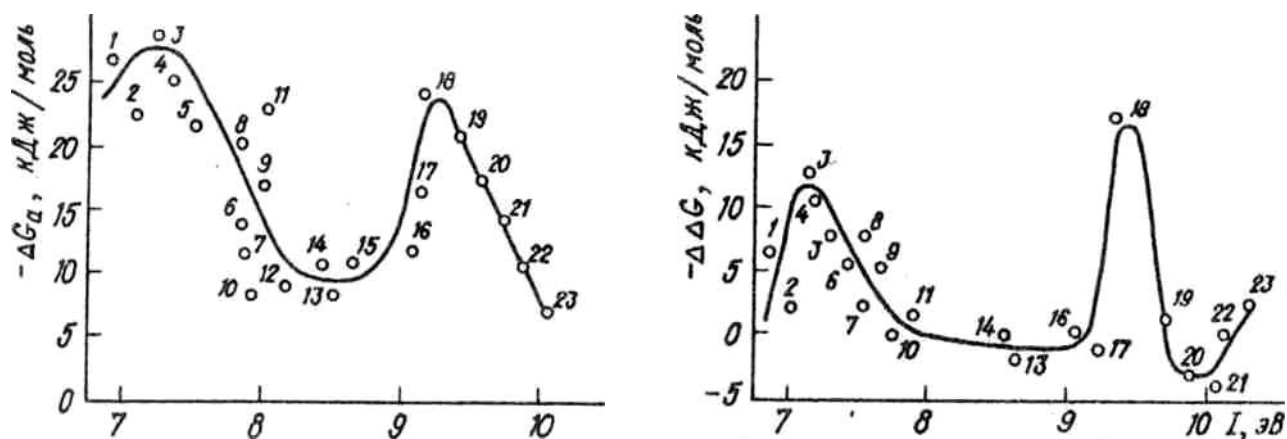


Рис. 3.20. Зависимость свободной энергии адсорбции ($-\Delta G_a$) и специфического взаимодействия ($-\Delta\Delta G$) органических веществ с оловом от потенциала ионизации. Нумерация точек соответствует номерам соединений в табл. 3.5

На рис. 3.20 представлена зависимость $-\Delta G_a$ и $-\Delta\Delta G$ от I для веществ, приведенных в табл. 3.5. На кривой в отличие от висмута [188] и ртути [189] наблюдаются два максимума: при $I = 7,3$ и $I = 9,4 - 9,6$ эВ.

Согласно экспериментальным данным [191], для олова при $E = -0,45$ В значение резонансного потенциала составляет 7,85 эВ и в соответствии с развиваемыми представлениями (соотношение (3.48)) при катодной поляризации электрода I_r должно уменьшаться на величину $\lambda e\Delta E$. Поскольку определение величин $-\Delta G_a$ проведено при $E = -0,95$ В, а первый адсорбционный максимум находился при $I = 7,3$ эВ (рис. 3.20), на основании полученных данных можно сделать вывод, что $\lambda \cong 1$ так же, как и для серебра.

Второй адсорбционный максимум при $I = 9,4 - 9,6$ эВ ранее наблюдался при исследовании адсорбции органических веществ на олове из сульфатного электролита лужения авторами [191], объяснившими его возникновение наличием оксидов на поверхности адсорбента. Поскольку импедансные измерения мы проводили при катодной поляризации на обновляемой поверхности олова, обосновать указанный максимум на $-\Delta G_a(I)$ -кривой избирательной адсорбцией на окисленных участках неправомерно.

Для выяснения природы второго адсорбционного пика изучена адсорбция органических соединений на порошках олова, SnO , SnO_2 и Sn(OH)_2 в различных электролитах [259, 274].

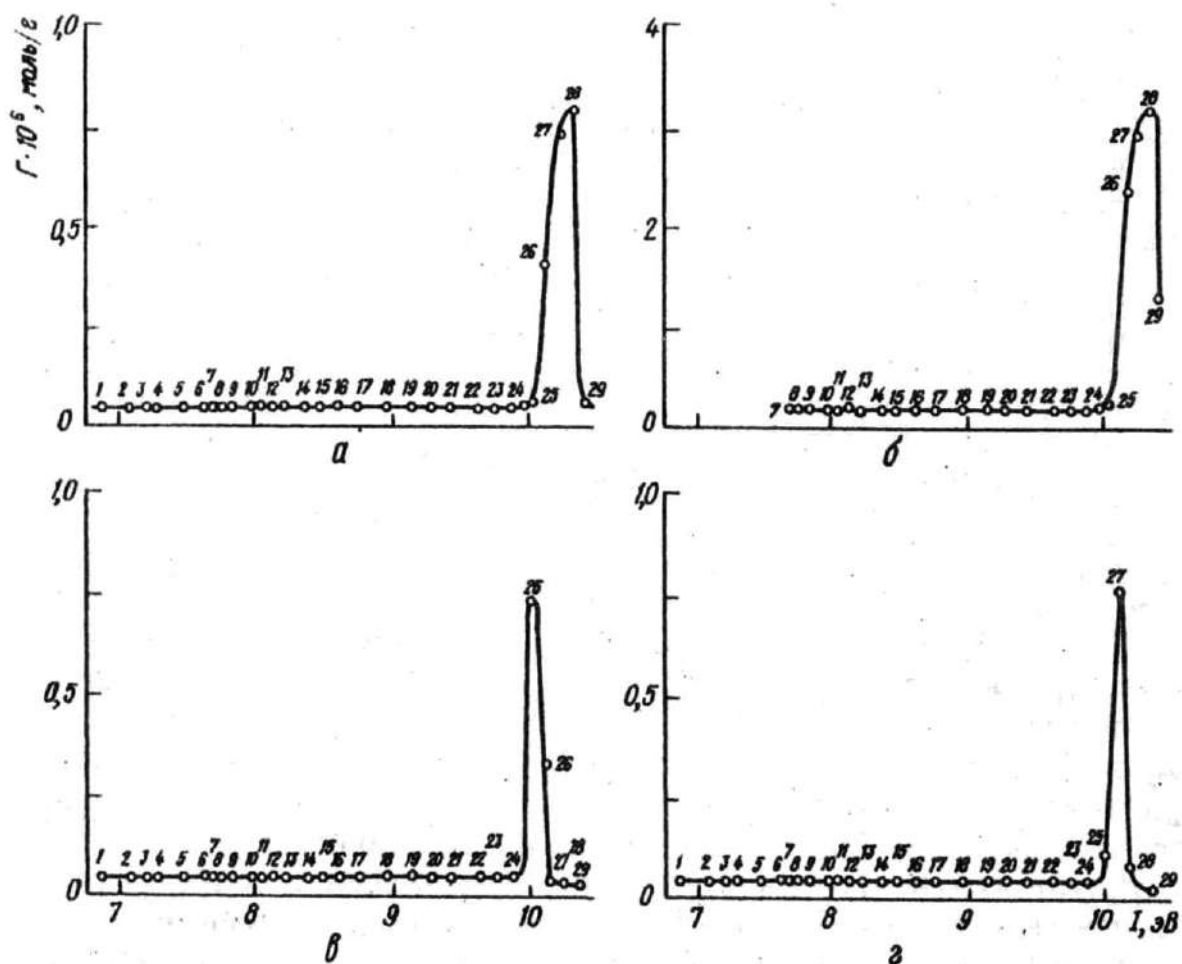


Рис. 3.21. Зависимость адсорбции органических веществ от их потенциала ионизации на порошке олова (а, б, в) и SnO_2 (г) из фоновых электролитов (0,05 Na_2SO_4 (а), 0,5 моль/л H_2SO_4 (б), 0,1 моль/л NaClO_4 (в). Нумерация точек соответствует номерам соединений в табл. 3.5

Установлено (рис. 3.21), что $\Gamma(I)$ -зависимости, полученные на порошке олова и SnO_2 , имеют идентичный характер, причем в растворах Na_2SO_4 и H_2SO_4 I_r олова равен 10,2 эВ, а в присутствии NaClO_4 – 10,0 эВ. Как известно [271, 272, 275], ионы SO_4^{2-} и ClO_4^- не адсорбируются специфически на ювенильном олове. В то же время сульфат-ионы в отличие от ClO_4^- хемосорбируются на большинстве оксидов [276]. Это позволяет предположить, что наблюдаемое влияние фонового электролита на значение I_r может быть обусловлено наличием оксидной пленки на поверхности олова.

Поскольку при значениях стационарных потенциалов олова в растворах 0,05 моль/л Na_2SO_4 , 0,1 моль/л NaClO_4 и 0,5 моль/л H_2SO_4 (E равно соответственно –0,50; –0,45 и –0,44 В), с учетом pH данных электролитов на поверхности олова могут существовать соединения Sn (IV) нетрудно прийти к выводу, что в условиях эксперимента поверхность олова практически полностью покрыта SnO_2 имеющим $I_r \cong 10,0 - 10,2$ эВ.

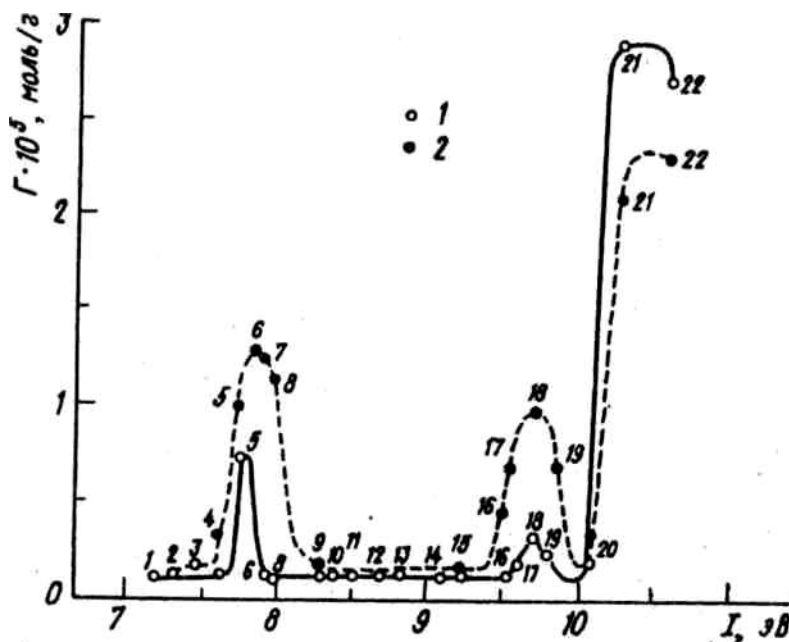


Рис. 3.22. Зависимость адсорбции органических веществ от их потенциала ионизации на порошке олова в различных электролитах:

1 – 0,5 моль/л H_2SO_4 + 0,125 моль/л SnSO_4 ; 2 – 0,5 моль/л H_2SO_4 + 0,5 моль/л SnSO_4 . Нумерация точек соответствует номерам соединений в табл. 3.5

Однако этот вывод справедлив лишь в случае, если в растворе отсутствуют ионы Sn^{+2} . При введении в раствор 0,5 моль/л H_2SO_4 сульфата олова (II) с концентрацией 0,125 моль/л адсорбционная картина изменяется. На Γ, I -кривой (рис. 3.22, кривая 1) помимо максимума при $I = 10,2$ эВ появляются еще два экстремума при I , равном 7,9 и 9,6 эВ. Положение этих максимумов адсорбции соответствует I_r чистой поверхности олова, найденному методом измерения импеданса (с учетом влияния электродного потенциала на первый экстремум). Вероятно, в присутствии ионов Sn^{+2} на поверхности порошка олова возникают участки, свободные от SnO_2 . Соотношение площадей окисленных и чистых участков металла определяется, очевидно, соотношением токов обмена реакций (3.49) – (3.51). Это подтверждается, в частности, тем, что при увеличении концентрации SnSO_4 в растворе (рис. 3.22, кривая 2) максимум адсорбции, соответствующий окисленным участкам ($I_r = 10,2$ эВ), уменьшается, а значения Γ в экстремумах при I , равном 7,9 и 9,6 эВ, возрастают.

Для всех веществ, находящихся в максимумах, получены изотермы адсорбции. Как оказалось, экспериментальные данные можно описать уравнением Фрумкина при значениях адсорбционных параметров, приведенных в табл. 3.6.

Для определения удельной поверхности порошка олова ($s_{\text{уд}}$) использовали значения площади, занимаемой одной адсорбированной молекулой, найденные с применением модели Стюарта – Бриглеба (предполагалось, что при $a \cong 0$ молекулы расположены планарно, а при $a > 0,5$ – вертикально к поверхности).

Т а б л и ц а 3.6. Адсорбционные параметры органических молекул в различных электролитах на порошке олова, их потенциалы ионизации и удельные поверхности адсорбента

Вещество	I , эВ	a	B , моль/л	$\Gamma_{\infty} \cdot 10^{-6}$ моль/г	$-\Delta G_a$, кДж/моль	$s_{уд}$, м ² /г
0,5 моль/л H ₂ SO ₄ + 0,5 моль/л SnSO ₄						
Индол	7,93*	13	205	2,80	23,1	0,42
Дифениламин	8,00*	0,1	2100	0,80	29,2	0,36
Нафтохинон	9,56	0,6	1810	0,83	28,5	0,38
Бензальдегид	9,51	0,2	320	1,40	25,0	0,43
2-Пиколин	9,65*	0,5	750	1,50	28,1	0,45
Бензонитрил	9,71	0,1	790	1,80	27,1	0,55
Динитротолуол	10,15	13	825	3,20	26,9	0,96
0,5 моль/л H ₂ SO ₄ + 0,125 моль/л SnSO ₄						
Индол	7,93*	1,8	157	0,69	22,5	0,10
Нафтохинон	9,56	0,5	600	0,25	25,8	0,11
Динитротолуол	10,15	1,9	810	4,30	26,8	1,29

* Значения потенциалов ионизации протонированной формы [242].

Анализ данных табл. 3.6 показал, что значения $s_{уд}$, определенные по адсорбции органических веществ с I , близкими к 7,9 и 9,6 эВ, отличаются незначительно и изменяются пропорционально концентрации сульфата олова в растворе. Удельная поверхность, найденная с помощью адсорбции динитротолуола ($I = 10,15$ эВ) и соответствующая оксидным участкам поверхности, значительно выше и уменьшается с увеличением концентрации SnSO₄. Суммарная $s_{уд}$ обоих типов участков практически не зависит от содержания в растворе ионов олова. Полученный результат свидетельствует, что молекулы с потенциалами ионизации, равными и близкими к 7,9 и 9,6 эВ, адсорбируются на одних и тех же активных центрах поверхности. Таким образом, $I_r = 9,6$ эВ так же, как и первый адсорбционный максимум на $-\Delta G_a(I)$ кривой, отвечает ювенильной поверхности олова. Это указывает на возможность участия в образовании связи не только электронов адсорбента, соответствующих уровню Ферми, но и более глубоких электронных уровней.

Данное предположение согласуется с прямыми адсорбционными исследованиями на диэлектриках, выполненными Е. А. Нечаевым и А. В. Николенко [277].

Следует отметить, что увеличение концентрации сульфата олова с 0,125 до 0,5 моль/л приводит к росту потенциала олова от $-0,42$ до $-0,38$ В. Это обстоятельство, по-видимому, является причиной смещения первого резонансного потенциала (7,9 эВ) в сторону увеличения на 0,04 – 0,05 эВ, что соответствует выводу о зависимости I_r металла от E . Примечательно, что положение второго максимума (9,6 эВ) не зависит от концентрации Sn^{2+} в растворе, а, следовательно, и от электродного потенциала. Следовательно, можно предположить участие в обменном взаимодействии электронов металла в пределах более глубоких уровней, энергия которых практически не зависит от внешней поляризации электрическим полем.

3.2.2.2. Природа фонового электролита

Анализ данных, изложенных в предыдущем разделе, показывает, что наряду с природой металла и потенциалом электрода резонансный потенциал поверхности определяется также выбором фонового электролита, из которого происходит адсорбция органических соединений. «Резонансные» потенциалы металлов, приведенные в табл. 3.4, определены в растворе перхлората, натрия с концентрацией 0,1 моль/л, поверхностно-инактивным для большинства металлов [52]. Введение в воду электролитов, способных адсорбироваться специфически, может привести к изменению степени заполнения электронных уровней адсорбента и, как следствие, к смещению I_r .

Сопоставление Γ, I -кривых для меди в индифферентном (NaClO_4) и специфически адсорбирующемся (Na_2SO_4) [278]) электролитах показывает, что характер адсорбционных зависимостей во многом идентичен. Вместе с тем в сульфатных растворах появляются дополнительные адсорбционные пики при I , равном 8,25 и 8,7 эВ, а максимумы при I , составляющем 7,2 и 7,8 эВ, менее выражены, чем в перхлоратном электролите.

Если, следуя Де-Буру [279] предположить, что хемосорбция сопровождается изменением работы выхода электрона из металла, то при переходе от раствора NaClO_4 к Na_2SO_4 в соответствии с формулой (3.37) должно лишь сместиться положение пиков. Появление дополнительных адсорбционных максимумов на зависимостях Γ от I связано, вероятно, с образованием в растворе на меди поверхностных химических соединений переменного состава типа Cu_2SO_4 и CuSO_4 , на которых избирательно адсорбируются органические соединения с I , равным 8,15 и 8,7 эВ.

Таким образом, специфическая адсорбция ионов фонового электролита сказывается на избирательной адсорбции органических веществ не только в смещении положения резонансных потенциалов, как это имело место в случае олова, но и в появлении дополнительных адсорбционных максимумов.

Полученные результаты указывают на непосредственную связь адсорбционных свойств твердого тела и положения уровня Ферми относительно энергетических зон в плоскости поверхности. Положение уровня Ферми определяется природой металла, электродным потенциалом и степенью заполнения поверхности хемосорбированными частицами. В то же время последнее зависит от положения уровня Ферми, т. е. задача становится самосогласованной [78]. Необходимо учитывать, что при образовании на поверхности металла простых и сложных оксидов, а также других химических соединений природа взаимодействий органических молекул с адсорбентом будет определяться не только объемной электронной структурой, но и свойствами поверхностных состояний. При этом орбитали молекул могут обмениваться электронами с состояниями делокализованной поверхностной зоны. Это приводит к выводу, что между адсорбатом и адсорбентом может возникать дальнodelействующее электронное взаимодействие через поверхностную зону.

Кроме того, обобщенное взаимодействие электронно-вырожденных орбиталей в различных молекулярных системах можно интерпретировать в рамках ян-теллеровского приближения [280], в частности, с точки зрения развиваемого И. Б. Берсукером [281] вибронного взаимодействия. Так, во введении одного из последних обзоров авторы указывают [281]: «За четверть века интенсивного развития исследования проблемы электронно-колебательных взаимодействий в системах с достаточно близкими по энергии электронными состояниями (вибронных взаимодействий) выросли в самостоятельное направление в теории строения и свойств молекулярных систем. Оно охватывает, вообще говоря, все типы молекул и кристаллов и почти все проявляемые ими свойства».

Таким образом, развиваемый нами подход, наиболее полно раскрытый в работе [217], естественно, не может дать однозначной трактовки всем видам специфических взаимодействий органической молекулы и твердого тела. Однако он весьма полезен при прогнозировании явления избирательной адсорбции на основе учета электронных свойств металла и адсорбата. Вместе с тем явление резонанса, впервые обнаруженное и наиболее ярко проявляющееся при адсорбции на диэлектриках, не находит объяснения в рамках изложенной теории хемосорбции.

Кроме того, не ясно, почему в ряде случаев (особенно для оксидов) адсорбция протекает чрезвычайно селективно и при смещении от резонансного потенциала на 0,1 эВ обнаружить ее не удастся, тогда как для большинства металлов ширина адсорбционного пика составляет 0,3 – 0,5 эВ.

В связи с этим в работах [282, 283] предпринята попытка выявить квантово-химическую природу явления избирательной адсорбции органических веществ на поверхности твердого тела с учетом так называемого орбитального взаимодействия.

3.23. ИЗБИРАТЕЛЬНАЯ АДсорбция с ПОЗИЦИЙ ОРБИТАЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

В качестве объекта исследования был выбран кремний — чисто ковалентный кристалл, геометрия и энергетическая структура поверхности которого изучены достаточно подробно [284]. На порошке кремния избирательно адсорбируется анилин ($I = 7,7$ эВ), в то же время α -нафтол, имеющий близкое значение потенциала ионизации ($I = 7,77$ эВ), способности к специфической адсорбции не проявляет (рис. 3.23).

Как известно [285], зонная структура твердого тела определяется ближним порядком расположения атомов. Следовательно, при квантово-химических расчетах можно пользоваться кластерной моделью, с помощью которой передаются все основные свойства зонной структуры неорганического твердого тела.

Это позволяет заменить рассмотрение взаимодействия молекулы с поверхностью твердого тела взаимодействием двух молекул и применить «орбитальный» подход, который обычно используют при рассмотрении механизма химических реакций [286, 287]. В соответствии с этими представлениями, взаимодействие двух реагентов сводится к взаимодействию двух орбиталей φ_a и φ_b с энергиями E_a и E_b (например, $E_a < E_b$). При этом, как известно, образуются две новые орбитали φ'_a и φ'_b комплекса. Нижняя орбиталь при этом понижает свою энергию:

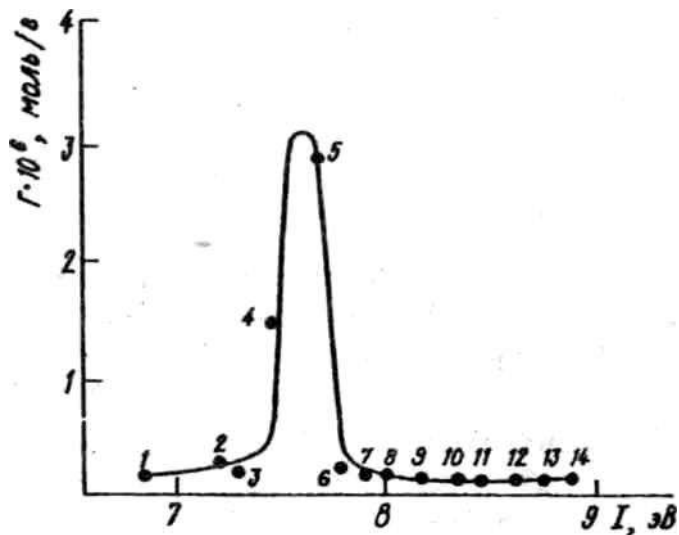


Рис. 3.23. Зависимость адсорбции органических веществ от их потенциала ионизации на кремнии: 1 — бензидин; 2 — дифениламин; 3 — α -нафтиламин; 4 — м-толуидин; 5 — анилин; 6 — α -нафтол; 7 — флороглюцин; 8 — пирогаллол; 9 — пирокатехин; 10 — п-крезол; 11 — резорцин; 12 — фенол; 13 — хинолин; 14 — 2,5-лутидин

$$\Delta E_a = E'_a - E_a = (H_{ab} - E_a S_{ab})^2 / (E_a - E_b), \quad (3.52)$$

а верхняя — увеличивает свою энергию:

$$\Delta E_b = E'_b - E_b = (H_{ab} - E_b S_{ab})^2 / (E_b - E_a), \quad (3.52)$$

где H_{ab} — матричный элемент оператора взаимодействия; S_{ab} — интеграл перекрывания орбиталей φ_a и φ_b . Приближенно можно считать $H_{ab} = kS_{ab}$. При этом связывающая орбиталь φ_a ближе по форме к нижней из исходных (φ_a), разрыхляющая φ'_a ближе к более высокой, а $\Delta E_b > \Delta E_a$.

Таким образом, на орбитальное взаимодействие большое влияние оказывают интеграл перекрывания между орбиталями (значение которого определяется симметрией и взаимной ориентацией орбиталей), близость энергетических уровней орбиталей φ_a и φ_b , а также заполнение их электронами.

Если исходные орбитали реагирующих молекул двукратно заняты, то образующиеся из них связывающая и разрыхляющая орбитали также будут заняты парами электронов. При этом полная энергия (по сравнению с исходными реагентами) повышается.

Если на двух орбиталях взаимодействующих молекул находится по одному электрону либо одна орбиталь занята двумя электронами, а другая свободна, то в образующемся комплексе связывающая орбиталь занята, а разрыхляющая свободна. Это ведет к уменьшению полной энергии образующегося комплекса по сравнению с исходными реагентами, и оно тем больше, чем ближе энергии взаимодействующих орбиталей.

В целом необходимо учитывать все вклады при рассмотрении связи между реагентами.

Расчеты зонной структуры поверхности кремния, приведенные по методу теории функционала плотности [284], дают значения энергии поверхностных состояний, соответствующих оборванным связям, от 0,5 до 1,1 эВ (рис. 3.24). Причем максимум плотности поверхностных состояний приходится на величину $E \cong 0,7$ эВ. Дно зоны проводимости соответствует значению $E \cong 1,1$ эВ.

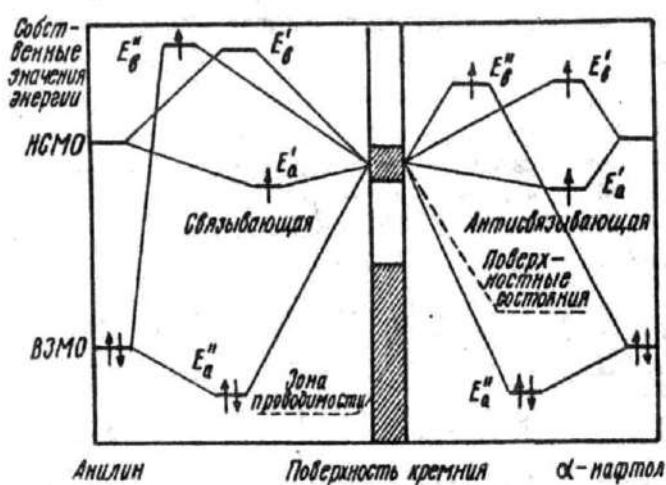


Рис. 3.24. Схема взаимодействия молекулярных орбиталей поверхности кремния с молекулярными орбиталями анилина и α -нафтола.

Для определения собственных значений энергии ВЗМО и низшей свободной молекулярной орбитали анилина и α -нафтола использовали комплекс программ «Кластер-1» [288]. Расчеты проводили по методу MINDO/3.

Получено [282, 283] ВЗМО анилина $-7,66$, α -нафтола $-7,77$ эВ, а НСМО анилина $1,4$ эВ, α -нафтола $0,49$ эВ. Из сравнения значений энергий этих орбиталей с энергиями поверхностных электронов оборванных связей кремния видно, что энергия НСМО анилина выше энергии

оборванных связей кремния, которые заполнены одним электроном. Образующаяся при этом связывающая молекулярная орбиталь комплекса (рис. 3.24) заполнена наполовину, а разрыхляющая — свободна, что ведет к выигрышу энергии при образовании связи. В отличие от этого при взаимодействии молекулы α -нафтола с поверхностью кремния ситуация иная. ВЗМО адсорбата и уровень оборванных связей поверхности кремния дает примерно тот же вклад в электронную энергию, что и в

представленной на рис. 3.25 [282, 289].

Результаты расчетов энергий МО приведены в табл. 3.7. Энергия ВЗМО хемосорбированного комплекса значительно ниже ($-20,94$ эВ), чем анилина и кластера кремния. Из рис. 3.25,*а* следует, что при адсорбции происходит перераспределение зарядов анилина и кластера поверхности кремния (их первоначальные значения указаны в скобках).

Т а б л и ц а 3.7. Энергетические параметры кластера поверхности кремния, молекул анилина и фенола, эВ

Параметр	Кластер поверхности кремния	Анилин	Анилин + кремний	Фенол + кремний	Фенол
НСМО	20,38	1,40	$-15,71$	10,57	1,18
Поверхностные состояния (ВЗМО)	20,22	–	–	–	–
Поверхностные состояния	7,32	–	–	–	–
ВЗМО и потолок валентной зоны	$-6,55$	$-7,66$	$-20,94$	5,04	$-8,46$

Для сравнения аналогичные расчеты проведены для фенола, имеющего близкое строение с анилином, но в отличие от него не обнаруживающего адсорбции на кремнии.

Из табл. 3.7 видно, что энергия ВЗМО хемосорбированного комплекса (ХК) ($5,04$ эВ) выше, чем энергия ВЗМО, по крайней мере, фенола.

Заряды на атомах кластера существенно не изменяются (рис. 3.25, *б*). Если учесть также значение энергии ВЗМО хемосорбированного комплекса (табл. 3.7), то в рассматриваемом случае адсорбция не должна наблюдаться, что и реализуется в экспериментах.

На примере адсорбции органических веществ из водных растворов на нафталине, бензамиде и дибензо-18-краун-6 показано [277], что проявление избирательной адсорбции обусловлено взаимодействием не только ВЗМО, но и любых занятых орбиталей адсорбата и адсорбента, имеющих близкие по значению энергии, с образованием общей электронной системы. Поэтому можно ожидать, что наибольший вклад в МО ХК должны вносить МО кремния и анилина, значения энергии которых отличаются незначительно.

Для проверки этого предположения необходимо вычислить интегралы перекрывания между ВЗМО ХК и всеми молекулярными орбиталями реагентов. Для других занятых МО ХК необходимо провести аналогичные расчеты. Очевидно, будут взаимодействовать те МО анилина и кремния, которые имеют максимальное положительное значение интеграла перекрывания с молекулярной орбиталью ХК.

Пусть для МО анилина

$$\Phi_i^a = \sum_{j_a=1}^{N_a} c_i^j \varphi_j^a, \quad (3.54)$$

а кластера поверхности кремния

$$\Phi_k^s = \sum_{l_s=1}^{N_s} c_k^l \varphi_l^s, \quad (3.55)$$

где i, k – номер МО, j_a, l_s – номер функций, по которым идет разложение волновой функции МО(ЛКАО); c_i^j, c_k^l – собственные векторы МО. Функции, входящие в базис, ортонормированы.

Интеграл перекрывания МО анилина и ХК

$$\begin{aligned} \langle \Phi_i^a | \psi \rangle &= \sum_{j_a=1}^{N_a} c_i^j (\sum_{j_a=1}^{N_a} c \langle \varphi^a | \varphi^a \rangle + \sum_{v_s=1}^{N_s} c \langle \varphi^a | \varphi^s \rangle) = \\ &= \sum_{j_a=1}^{N_a} c_i^j c d + \sum_{j_a=1}^{N_a} \sum_{v_s=1}^{N_s} c_i^j c \langle \varphi^a | \varphi^s \rangle, \end{aligned} \quad (3.56)$$

базис, по которому идет разложение волновой функции

$$\text{ХК } (\psi = \sum_{j_a=1}^{N_a} \varphi^a + \sum_{v_s=1}^{N_s} \varphi^s).$$

Несмотря на то, что функции φ^a и φ^s в первой и во второй сумме относятся к разному базису, мы предполагаем, что они ортогональны и в связи с этим вторая сумма в уравнении (3.56) равна нулю.

Для расчетов интегралов перекрывания использовали собственные векторы рассчитанных в приближении MINDO/3 молекул анилина, кластера поверхности кремния и ХК. Результаты расчетов приведены в табл. 3.8, в которой указаны энергии МО ХК (начиная с ВЗМО), и энергии МО, для которых положительные интегралы перекрывания максимальны (в скобках приведены их значения). Полученные результаты справедливы в предположении отсутствия взаимодействия растворителя с адсорбатом и адсорбентом.

Как видно, даже с использованием грубого приближения в расчетах интегралов перекрывания, при образовании связи между молекулой анилина и кластером поверхности кремния вклад в стабилизацию связи может приво-

Таблица 3.8. Энергии молекулярных орбиталей и интегралы перекрывания в системе адсорбат – адсорбент

Энергия МО анилина, эВ	Энергия МО ХК, эВ	Энергия МО кластера поверхности кремния, эВ
—10,55 (0,265)	—20,94	—24,61 (0,164)
—10,55 (0,186)	—21,64	—10,48 (0,039)
—15,32 (0,343)	—22,85	—15,27 (0,020)

Примечание. В скобках приведены интегралы перекрывания.

дить к взаимодействию электронов с одинаковыми энергиями с образованием общей электронной пары. Это следует из того, что интегралы перекрывания МО ХК, следующих за ВЗМО, с молекулярными орбиталями анилина и кластера поверхности кремния максимальны для уровней с приблизительно равными энергиями.

Таким образом, установлено, что существенный вклад в образование связи между типично ковалентным кристаллом и органической молекулой вносит орбитальное взаимодействие. Вместе с тем проведенные расчеты не позволяют отдать предпочтение той или иной обсуждавшейся здесь модели. Очевидно, что при прогнозировании хемосорбции необходимо учитывать «орбитальный» и «обменный» подходы.

ГЛАВА 4 АДСОРБЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕЖФАЗНЫЕ ПРОЦЕССЫ

4.1. Анализ экспериментальных данных, полученных на железе и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, и их теоретическое обоснование

Из анализа соотношений (3.2 а, б) и рис. 3.5 видно, что железо, используемое в качестве адсорбента, является удачным объектом для изучения специфических явлений в системе адсорбат – среда (водный раствор) – адсорбент, поскольку данный металл относится к весьма гидрофильным (только за счет ориентационных сил, без учета возможной хемосорбции, энергия взаимодействия молекул воды с железом должна составлять 6,5 – 7 кДж/моль), и в случае, если органическое вещество накапливается на границе раздела твердое тело – водный раствор, это, как правило, означает, что выполняется соотношение (3.2 б). По данным многих авторов, на металлах группы железа адсорбция органических соединений затруднена [55] и возможна лишь для соединений, вступающих с ним или продуктами его окисления в химическую связь [50]. По мнению Хаккермана [43, 44], многие классы органических соединений адсорбируются на железе необратимо.

Более того, железо как основной конструкционный материал представляет и определенный практический интерес, поскольку с явлениями адсорбции и органических веществ на поверхности железа и его оксидов из водных растворов тесно связаны ингибирование коррозии металла, флотация железных руд и нанесение гальванических и полифункциональных покрытий, а с изменением характера адсорбции при переходе к апротонным (углеводородным) средам – подбор консервационных и технологических смазочных материалов, и последующее удаление этих и других органических и неорганических загрязнений в процессе межоперационной или финишной обработки поверхности железа.

Поэтому представляло интерес исследовать адсорбцию органических соединений из полярных и неполярных растворов на ювенильной поверхности железа, а также на оксидах, формирующихся на железе в нейтральных водных растворах в зависимости от электронных и других свойств адсорбата, среды и адсорбента, принимая во внимание, что с точки зрения специфической хемосорбции Нечаева и межмолекулярной теории «спектрального резонанса» потенциал ионизации органической молекулы является основным коррелятивным параметром, определяющим возможность специфического взаимодействия в системе.

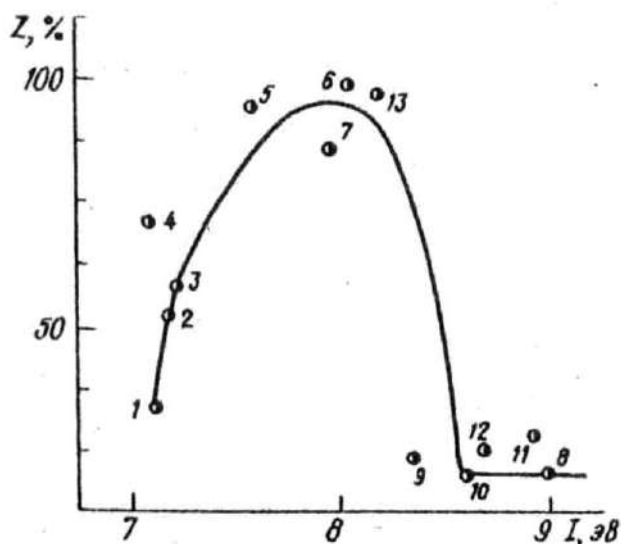


Рис. 4.1. Зависимость степени защиты железа (Z , %) в водных растворах от потенциалов ионизации органических аминов ($5 \cdot 10^{-2}$ моль/л) и комплексообразователей ($5 \cdot 10^{-3}$ моль/л):

1 — бензиламин; 2 — триэтиламин; 3 — диэтиламин; 4 — диизобутиламин; 5 — диизопропиламин; 6 — 8-оксихинольдин; 7 — 8-оксихинолин; 8 — салициловая кислота; 9 — антралиловая кислота; 10 — триметиламин; 11 — бутиламин; 12 — гексаметилендиамин; 13 — циклогексиламин

Значение потенциала ионизации органических соединений, проявляющих повышенную адсорбционную активность на поверхности металла («резонансный» потенциал ионизации железа), рассчитано в работе [238] и составляет 7,9 эВ. Соответствие расчетных и экспериментальных данных показано в результате анализа литературных сведений [36 – 39, 41, 42] и прямых адсорбционных исследований [290 – 294]. Например, авторы [36 – 39], изучив влияние ряда комплексообразователей на скорость коррозии железа, установили, что лишь 8-оксихинолин, 8-оксихинольдин и

2-(*s*-бутилмеркапто)-пропионовая кислота обладают заметным ингибирующим эффектом, и пришли к выводу, что защитная способность органических соединений не связа-

на с их строением. Однако, если принять в первом приближении, что ингибирующий эффект определяется степенью заполнения поверхности металла органическими молекулами, максимальное защитное действие должно достигаться при введении в раствор веществ с потенциалами ионизации, близкими к «резонансному» для железа. Как видно из рис. 4.1, это условие выполняется в случае комплексообразователей [36 – 39] и аминов [41, 42].

На примере избирательной сорбции железным порошком из водных растворов производных бензола с потенциалами ионизации, близкими к «резонансному», авторы [291] показали, что значение I_r соответствует 7,9 эВ. Однако зависимость адсорбции (Γ) от потенциала ионизации органического соединения на порошке железа и стали имела полиэкстремальный вид. Наличие экстремумов на Γ, I -кривой при 7,3 и 9,6 эВ относили к нестехиометрическим оксидам, образующимся на железной поверхности в водном растворе.

Представляло интерес более детально изучить данное явление и выяснить природу наблюдаемых экстремумов на кривых адсорбционных зависимостей.

Характерно, что при экспозиции 1 ч на Γ, I -кривой экстремумы в области 7,3 и 9,6 эВ отсутствуют (рис. 4.2, а).

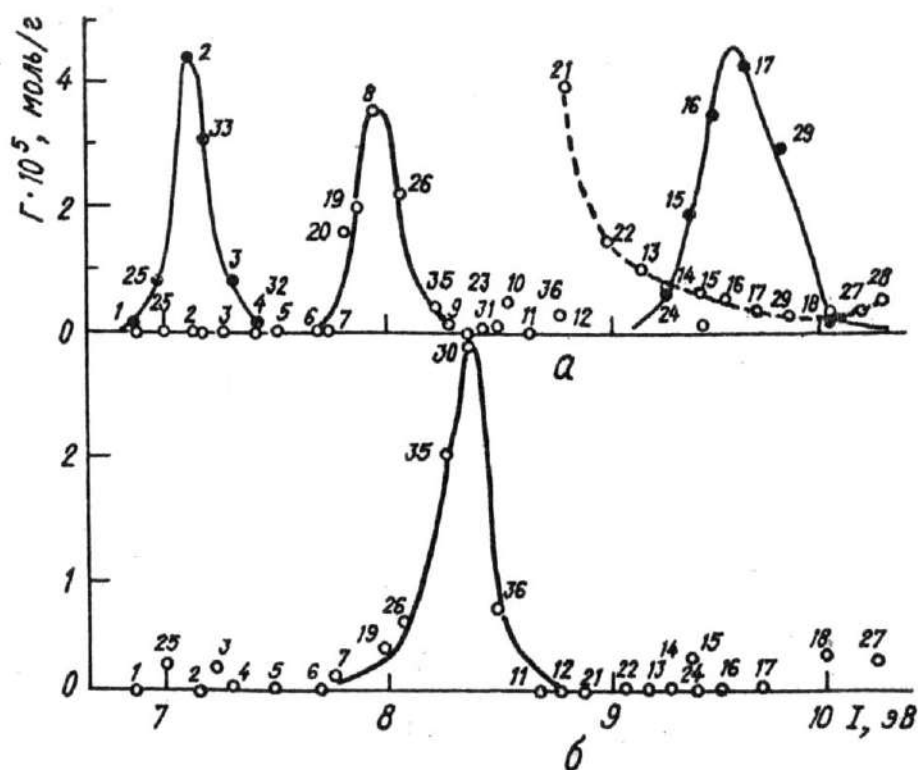


Рис. 4.2. Зависимость адсорбции ароматических соединений на поверхности железа из водного (а) и изеооктанового (б) растворов от потенциала ионизации адсорбата при экспозиции 1 ч (светлые точки) и 24 ч (темные точки):

1 – бензидин; 2 – N, N-диметиланилин; 3 – дифениламин; 4 – α -нафтиламин; 5 – м-толуидин; 6 – анилин; 7 – α -нафтол; 8 – пирогаллол; 9 – п-крезол; 10 – резорцин; 11 – фенол; 12 – хинолин; 13 – фурфурол; 14 – пиридин; 15 – бензойная кислота; 16 – бензальдегид; 17 – бензонитрил; 18 – п-нитробензойная кислота; 19 – α -метилнафталин; 20 – флороглюцин; 21 – лутидин; 22 – 2-пиколин; 24 – бензамид; 25 – п-Br-N, N-диметиланилин; 26 – пирокатехин; 27 – пикриновая кислота; 28 – п-нитробензальдегид; 29 – нитробензол; 30 – 2-аминопиридин; 31 – 2,8-диметилхинолин; 32 – о-толуидин; 33 – п-толуидин; 34 – бензотриазол; 35 – анизол; 36 – м-крезол

Максимум адсорбции органических соединений с потенциалами ионизации около 7,9 эВ сохраняется. Кроме того, в тех же условиях отмечена повышенная адсорбционная активность соединений с потенциалами ионизации, близкими к 9,0 эВ. Вместе с тем оптическими методами установлено, что толщина оксидной пленки, образовавшейся за этот период на поверхности железа в растворе, не превышает длины волны экранирования, во всяком случае, в видимом диапазоне.

При дальнейшем экспонировании данной системы через 24 ч обнаружены адсорбционные максимумы при 7,2 и 9,6 эВ (рис. 4.2, а) и отмечено накопление в растворе до $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л ионов Fe^{3+} . Последний факт, а также изменение оптических характеристик сорбента позволяют предположить, что селективная адсорбция органических соединений с потенциалами ионизации 7,2 и 9,6 эВ происходит, не на металле, а на его оксидах.

При переходе от водного раствора к изеооктановому сорбционная картина тех же соединений на железе существенно меняется. На Г, I-кривой экстремумы при 7,2 и 9,6 эВ отсутствуют и не появляются даже при длительном экспонировании. Поскольку в изеооктане железо термодинами-

чески устойчиво и образование фазовых оксидов затруднено, указанный факт подтверждает предположение о природе адсорбционных центров, характеризующихся «резонансными» потенциалами ионизации 7,2 и 9,6. В то же время максимум при 7,9 эВ, отвечающий, по нашему мнению, поверхности ювенильного металла, испытывает сдвиг примерно на 0,5 эВ в сторону увеличения (рис. 4.2, б), и его положение соответствует значению 8,3 – 8,4 эВ. По мнению авторов [237], именно на такую величину сдвигается значение работы выхода железа в случае подобной смены растворителя (контактирующей фазы). Последнее косвенно свидетельствует, что в явлении избирательной адсорбции органических веществ на металлической поверхности из водных и апротонных сред основную роль играет работа выхода твердой поверхности как характеристика, определяющая положение «резонансного» потенциала ионизации.

4.1.1. ПОВЕДЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ВБЛИЗИ «РЕЗОНАНСНОГО» ПОТЕНЦИАЛА ИОНИЗАЦИИ ЖЕЛЕЗА

Как установлено, в диапазоне потенциалов ионизации органических соединений 7,8 – 8,2 эВ лежит энергетическая область повышенной адсорбционной активности металлического железа в водных растворах электролита.

Представляло интерес выяснить природу данного максимума на Γ , I -кривой в водном растворе, принимая во внимание, что для выявления особенностей адсорбционного поведения веществ более корректно анализировать зависимость удельной свободной энергии адсорбции ($-\Delta G_a$) от

Т а б л и ц а 4.1. Зависимость адсорбции ароматических гидросоединений на железе от их электронных свойств

№ п/п	Вещество	$\Gamma_{\infty} \cdot 10^6$, моль/м ²	a	lnB, л/моль	$-\Delta G_a^0$, кДж/моль	$-\Delta G'$, кДж/моль	$-\Delta \Delta G$, кДж/моль,
1	α -Нафтол	15,0	1,7	4,2	20,2	18,2	2,0
2	Флороглуцин	4,2	0,4	10,25	34,5	16,0	18,5
3	Пирогаллол	4,5	0,6	9,87	33,8	6,0	27,8
4	Пирокатехин	6,7	0,8	9,79	33,6	7,2	26,4
5	n-Крезол	10,1	1,0	8,36	30,0	14,4	15,6
6	Резорцин	6,5	0,9	5,67	23,8	5,7	18,1
7	Фенол	12,0	0,95	7,41	27,8	9,9	17,9

№ п/п	Вещество	$S_{расч}$, нм ²	$S_{опр}$, нм ²	$E_{1/2}$	S_r	S_n	S_e	I , эВ	$\Psi \cdot 10^2$
1	α -Нафтол	0,27	0,11	0,61	1,514	2,845	0,977	7,78	3,84
2	Флороглуцин	0,57	0,40	0,85	—	—	—	7,87	7,90
3	Пирогаллол	0,59	0,37	0,57	1,980	3,868	0,748	8,00	8,14
4	Пирокатехин	0,53	0,25	0,87	1,777	3,443	0,826	8,07	8,10
5	n-Крезол	0,25	0,17	1,00	1,922	3,750	0,764	8,24	3,69
6	Резорцин	0,27	0,28	0,82	2,104	4,104	0,744	8,31	7,80
7	Фенол	0,25	0,17	1,02	1,779	3,446	0,829	8,50	5,58

I , определенную с использованием гомологически однотипных адсорбатов (например, ароматических гидроксисоединений с $I = 7,78 - 8,5$ эВ). Для предотвращения интенсивного окисления чистого железа в начальный момент времени тридистиллят предварительно тщательно деаэрировали и адсорбционные измерения проводили через 1 ч, когда спектрометрически ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} в растворе еще не регистрировались.

По результатам полученных сорбционных изотерм из соотношений (1.10), (1.13) рассчитывали основные параметры и стандартную свободную энергию адсорбции соединений (табл. 4.1).

В целях интерпретации полученных данных, принимая свободную энергию взаимодействия растворителя с твердой фазой постоянной ($-\Delta G_{\text{тр}} \cong \text{const}$), из интегрального значения ΔG°_a вычитали компоненту, связанную с эффектами гидрофобной гидратации соединений $-\Delta G'$, рассчитанную по соотношению Дж. Бокриса (1.14) из литературных данных по растворимости указанных веществ в воде $\{\Delta \Delta G = -\Delta G^\circ_a - (-\Delta G')\}$ [206].

Поскольку адсорбцию соединений такого вида (особенно ди- и триоксибензолов) часто объясняют образованием редокс-системы на поверхности металла в растворе электролита, в табл. 4.1 указаны значения потенциалов полуволны окисления соединений, взятые из работы С. Сагавы [25] ($E_{1/2}$). Очевидно, явной корреляции $-\Delta \Delta G - E_{1/2}$ нет.

Еще один из возможных механизмов адсорбции предполагает процесс возникновения поверхностных комплексов с переносом заряда. Приведенные в табл. 4.1 индексы реакционной способности изученных соединений в реакциях радикального (s_r), нуклеофильного (s_n) и электрофильного (s_e) типа, рассчитанные в [25], функциональной и даже коррелятивной связи с величиной $-\Delta \Delta G$ не имеют. Более того, значение выигрыша в энергии при переходе от границы раздела раствор – воздух к границе раствор – металл по своему порядку значительно ниже энергетики ковалентной и ионной связи.

Не наблюдается также корреляция $-\Delta \Delta G$ со значениями соответствующих констант Гаммета и нестойкости объемных алкоголятных комплексов железа, а также ψ -фактором данных соединений. В то же время из табл. 4.1 видно, что однозначная немонотонная зависимость наблюдается между значением $-\Delta \Delta G$ и I исследованных гидроксидароматических соединений с максимумом в области $7,9 - 8,0$ эВ (рис. 4.3), соответствующей «резонансному» потенциалу ионизации железа.

Убедительным примером того, что ароматические соединения, имеющие потенциал ионизации, близкий к $8,0$ эВ, обладают способностью селективно накапливаться на поверхности железа служит явление избирательной адсорбции на порошке железа из водных перхлоратных растворов α -метилнафталина ($I = 7,96$ эВ) с параметрами: $\Gamma_\infty = 2,66 \cdot 10^{-6}$ моль/м²; $a = 0,71$; $\Delta G^\circ_a = -37,09$ кДж/моль; $s_{\text{расч}} = 0,69$ нм²; $s_{\text{опр}} = 0,62$ нм².

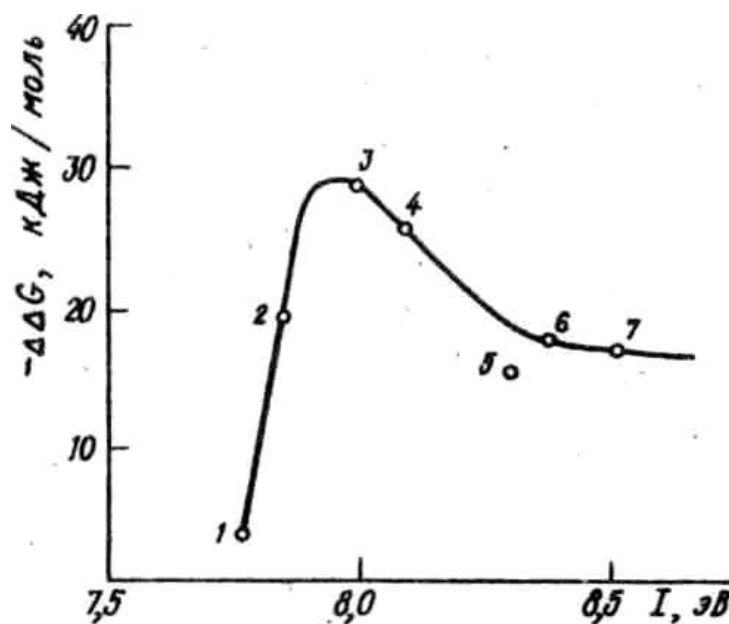


Рис. 4.3. Зависимость выигрыша в энергии адсорбции ароматических гидроксисоединений при переходе с границы раздела фаз раствор–воздух к границе раствор–металл (железо) от потенциала ионизации адсорбата. Точки на кривой соответствуют номерам соединений в табл. 4.1. Фоновый раствор – 0,1 моль/л NaClO_4

Как было отмечено выше, с точки зрения классической теории сорбции объяснить данный процесс (адсорбцию объемной неполярной молекулы без гетероатомов из полярного растворителя на поверхности гидрофильного металла) невозможно.

4.1.2. ПОВЕДЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ВДАЛИ ОТ «РЕЗОНАНСНОГО» ПОТЕНЦИАЛА ИОНИЗАЦИИ ЖЕЛЕЗА

Как видно из рис. 4.2, а, на поверхности железа из водных растворов наблюдается адсорбция ряда ароматических соединений с потенциалами ионизации, значительно превышающими 7,9 – 8,0 эВ.

Примечательно, что из изоктана адсорбция этих соединений не наблюдается. Последний факт позволяет предположить, что концентрирование молекул адсорбата на ювенильной поверхности железа из водных растворов в этом энергетическом диапазоне не вызвано хемосорбцией, а лишь отражает специфические межмолекулярные взаимодействия.

Особенно интересна адсорбция на поверхности железа производных пиридина. Результаты исследования энергетики данного процесса и изотерм адсорбции представлены на рис. 4.4 и в табл. 4.2.

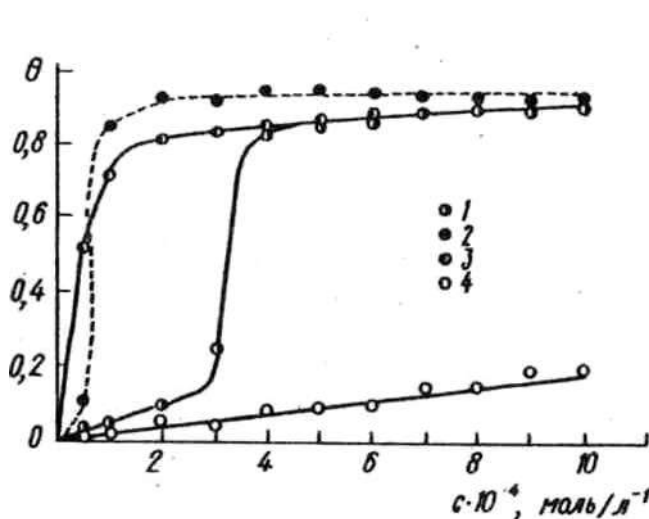


Рис. 4.4. Изотермы адсорбции производных пиридина на поверхности железа: 1 — пиридин; 2 — пиколин; 3 — лутидин; 4 — аминопиридин

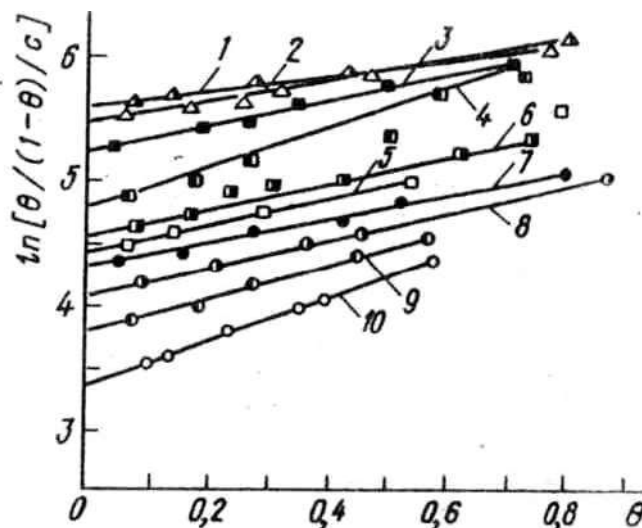


Рис. 4.5. Изотермы адсорбции 2,6-лутидина на поверхности ртути из водного раствора в присутствии 0,1 моль/л NaClO_4 , линеаризованные с помощью уравнения изотермы Фрумкина при различных потенциалах электрода (х. с. э.): 1 — 0; 2 — 0,2; 3 — 0,3; 4 — 0,4; 5 — 0,5; 6 — 0,6; 7 — 0,7; 8 — 0,8; 9 — 0,9; 10 — 1,0, В

Максимальное значение стандартной свободной энергии адсорбции наблюдается для 2,6-лутидина (33,63 кДж/моль), приближаясь к таковому для оксибензолов (табл. 4.1). Однако в данном случае даже гипотетически предположить механизм химического взаимодействия 2,6-лутидина с железом достаточно сложно, принимая во внимание, что основной реакционный центр молекул (атом азота с неподеленной электронной парой) экранирован двумя объемными метильными группами.

По мнению авторов [50 – 53], адсорбция ароматических соединений такого рода на металлической поверхности, несущей на себе в растворе электролита определенный заряд, может происходить за счет π -электронного взаимодействия. Поскольку авторы обосновывают, что адсорбция индивидуального органического соединения из водного раствора на различных металлах уменьшается с ростом

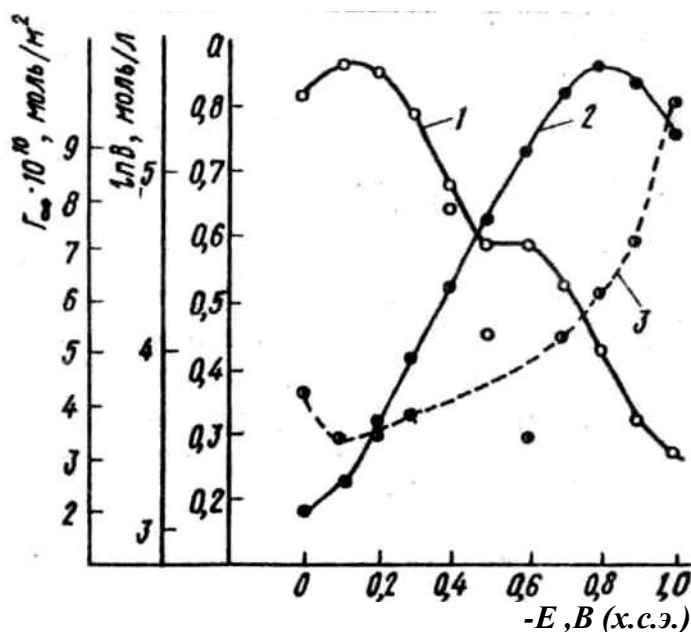


Рис. 4.6. Зависимость адсорбционных параметров 2,6-лутидина от потенциала поверхности Hg-электрода (х.с. э.) в присутствии 0,1 моль/л NaClO_4

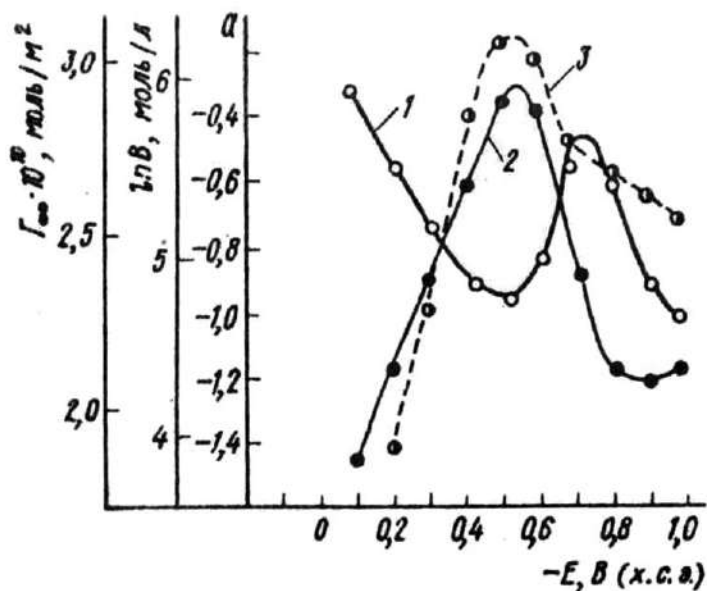


Рис. 4.7. Зависимость адсорбционных параметров 2-пиколина $\ln B$ (1), Γ (2) и α (3) от потенциала поверхности Hg-электрода (х. с. э.) в присутствии 0,1 моль/л NaClO_4

широко описаны и их адсорбция на поверхности Hg-электрода исследована достаточно подробно [295–296], различия в составе фоновых электролитов не позволяют провести анализ достаточно корректно.

Влияние природы фонового электролита на адсорбцию пиридинов на ртути прослеживается на примере двух классических работ Б. Б. Дамаскина [295] и Конвея [296], где авторы изучали капиллярные кривые ртути в присутствии пиридина в растворах, содержащих хлорид-ионы (0,1 моль/л KCl [295]) и перхлорат-ионы (0,3 моль/л NaClO_4 [296]). В случае смены электролита смещается не только максимум кривой зависимости стандартной свободной энергии адсорбции от потенциала электрода, но и меняется абсолютное значение энергии адсорбции в максимуме (в случае KCl $-\Delta G_a^\circ = 17,61$ кДж/моль, NaClO_4 – 20,55 кДж/моль).

их гидрофильности (данный факт следует также из рис. 3.5, б), а, например, ртуть является гораздо более гидрофобным металлом, чем железо, в рамках концепции о π -электронном взаимодействии хотя бы при некоторых значениях потенциала поверхности Hg энергия адсорбции лутидина на ртути должна быть не менее 33,63 кДж/моль.

Исходя из вышеизложенного представляло интерес сопоставить адсорбционное поведение исследованного ряда производных пиридина на железе и ртути.

К сожалению, несмотря на то, что такого рода соединения

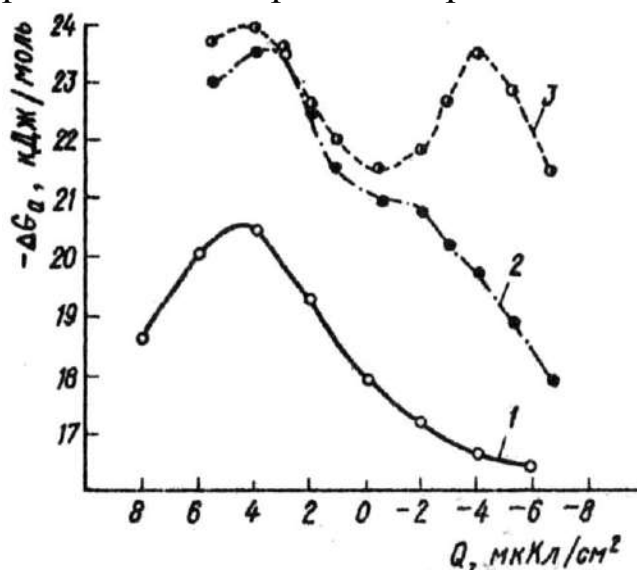


Рис 48 Зависимость стандартной свободной энергии адсорбции производных пиридина от заряда поверхности Hg-электрода в присутствии NaClO_4 :

1- пиридин [296]; 2- 2,6- лутидин; 3- 2-пиколин

Т а б л и ц а 4.2. Зависимость адсорбции пиридинов на железе от их электронных свойств

№ п/п	Вещество	$S_{\text{опр.}}$, нм ²	$S_{\text{расч.}}$, нм ²	$\Gamma_{\infty} \cdot 10^6$, моль/м ²	a	$-\Delta G_{\text{Fe}}^0$, кДж/моль	$-\Delta G_{\text{Hg}}^0$, кДж/моль	I , эВ	λ_{max} , нм ²
1	Пиридин	0,26	0,31*	6,34	1,81	24,74	20,55	931	256,0
2	2-Пиколин	0,43	0,50	3,90	1,57	29,34	24,02	9,03	261,7
3	2,6-Лутидин	0,61	0,60	2,71	-0,25	33,63	23,46	8,85	266,2
4	2-Аминопиридин	0,67	0,52	2,48	0,25	23,74	—	8,31	289,1

* для вертикальной ориентации

Результаты исследования адсорбции 2,6-лутидина на ртути в присутствии перхлорат-ионов приведены рис. 4.5 и 4.6.

Для сравнения аналогичные исследования выполнены и для 2-пиколина (рис. 4.7). Обобщенные кривые зависимости стандартной свободной энергии адсорбции от заряда поверхности ртутного электрода приведены на рис. 4.8. Поскольку данные по адсорбции пиридина Конвей [296] рассчитывал без учета аттракционной постоянной, результирующие значения $-\Delta G_a^0(q)$ пиридина получены экстраполяцией по соотношению Генри (4.3) при $\Theta \rightarrow 0$.

Как видно из рис. 4.8, даже в случае максимального значения стандартной свободной энергии адсорбции метилпиридинов при π -электронном взаимодействии в области положительных зарядов поверхности $-\Delta G_{\text{Hg}}^0 < -\Delta G_{\text{Fe}}^0$ (табл. 4.2).

Таким образом, адсорбция производных пиридина, и в частности 2,6-лутидина, на железе является следствием проявления некоторых специфических взаимодействий, описать которые в рамках существующих гипотез невозможно. В то же время использование теории специфических межмолекулярных сил в смысле «спектрального резонанса» приводит к интересным результатам.

Поскольку частота электромагнитного излучения, отвечающая работе выхода металла в данную диэлектрическую среду [297, 298], отвечает условиям (3.13), (3.14), данные по адсорбции на железе из водного раствора ряда ароматических соединений, не имеющих потенциа-

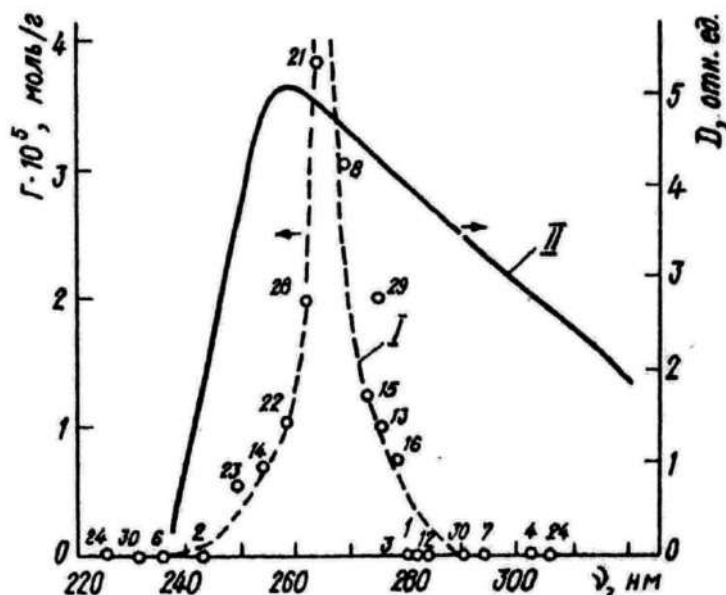


Рис. 4.9. Зависимость адсорбции на железе ароматических соединений из водного раствора с концентрацией 0,1 ммоль/л от длины волны максимума электронного перехода адсорбата (I) и спектр отражения железа (II). Обозначения те же, что и на рис. 4.2

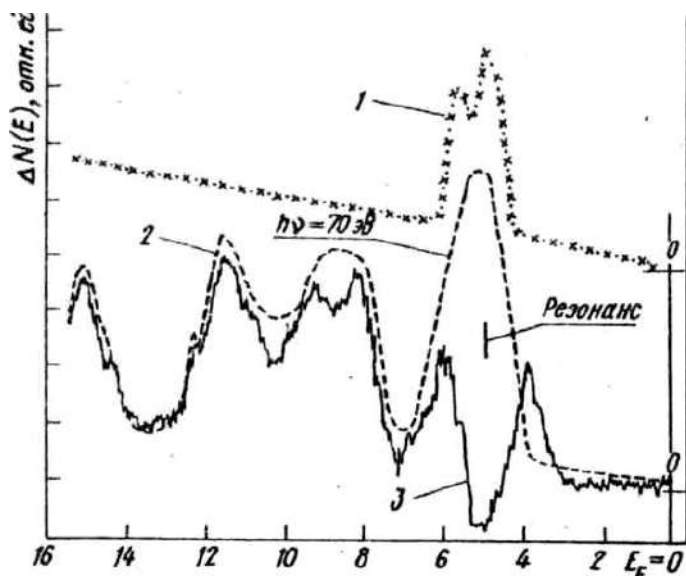


Рис. 4.10. Фотоэлектронный спектр чистой поверхности серебра (1), жидкого пиридина (2) и дифференциальный спектр пиридина на поверхности серебра (3) [300, 301]

растворителя на электронные параметры взаимодействующих тел. Из исследованных соединений и набора пиридинов, в частности, наиболее близко к характеристической частоте железа расположена полоса электронного перехода 2,6-лутидина (табл. 4.2), что, очевидно, и вызывает повышенную адсорбционную активность данного соединения.

Вообще, пиридины, имеющие сильные разрешенные переходы в диапазоне длин волн 256 – 289 нм, специфически накапливаются на поверхности и других металлов, имеющих полосу диссипации энергии электромагнитной волны (работу выхода электрона) в данном частотном диапазоне, однако соединения, проявляющие повышенную адсорбционную активность для каждого металла, должны быть свои. Так, спектральное распределение для серебра [224], имеющего основную полосу, совпадающую с таковой для самого пиридина (табл. 4.2), позволяет предположить, что именно это соединение должно проявлять на поверхности серебра резонансные взаимодействия.

Примечательно, что при электрооптических исследованиях системы Ag(III) в растворе 0,1 моль/л NaCl + 0,01 моль /л пиридина выявлено появление S-образной структуры на дисперсионной кривой для поверхностных плазмонов [299]. Как показано [55], наличие двойной особенности связано с расщеплением спектра поверхностных плазмонов, происходящим при условии, что резонансная частота для оптических характеристик адсорбата попадает в зону поверхностных плазмонов адсорбента ($h\nu = 1,98$ эВ). Данное объяснение несколько неожиданно, поскольку пиридин не поглощает во всем диапазоне видимого света. В то же время, как показано в более поздних

лов ионизации, совпадающих с «резонансным потенциалом» железа, сопоставлены со значениями частот их основных электронных переходов в диапазоне 200 – 300 нм. Как видно из рис. 4.9, повышенной адсорбционной способностью на железе отличаются соединения, имеющие собственные частоты гармонических осцилляторов оптических переходов, близкие к максимуму в спектре отражения металлической поверхности железа, с небольшим сдвигом в длинноволновую область, что объясняется, очевидно, влиянием

работах [300] (см. также [301]), при исследовании адсорбции нейтральной невозбужденной молекулы пиридина на поверхности монокристалла серебра в диапазоне более высоких энергий получены интересные данные. Результат взаимодействия, имеющего, по мнению авторов, донорно-акцепторную природу (взаимодействие π -электронов пиридина и d -электронов серебра) представлен на рис. 4.10.

При анализе дифференциального спектра адмолекулы на твердой поверхности обращает на себя внимание погашение первой полосы пиридина (ход кривой с резкой осцилляцией в минус характерен для перехода второго рода при резонансе) при практическом отсутствии возмущения прочих полос.

Данный факт находит объяснение при сопоставлении спектра чистой поверхности серебра и свободного пиридина. Как видно из рис. 4.10, в месте аномального поведения дифференциального спектра адсорбат и адсорбент имеют совпадающую полосу поглощения, что и обеспечивает необходимые условия для сорбции.

4.1.3. АДСОРБЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА γ -Fe₂O₃

4.1.3.1. Адсорбция органических соединений на γ -Fe₂O₃ из водных растворов

Как отмечалось, при появлении на поверхности железа в водных растворах фазовых пленок оксида существенно возрастает сорбционная активность органических соединений с потенциалами ионизации / около 7Д – 7,4 эВ.

Поскольку внешний поверхностный слой оксида на поверхности металлического железа, контактирующего с раствором электролита, является, как правило, γ -Fe₂O₃ [31], представляло интерес сопоставить адсорбционное поведение органических соединений в данном энергетическом диапазоне с таковым для гамма-оксида железа, полученного независимым методом (плазмохимически).

Из рис. 4.2, а и 4.11, а видно, что адсорбционная картина в энергетическом диапазоне 6,88 – 8,3 эВ для окисленного в растворе железа и плазмохимически полученного γ -Fe₂O₃ идентична. Исследование энергетики адсорбции ароматических аминов, имеющих I в пределах указанного диапазона, в изотермических условиях из водного раствора электролита на поверхности оксида привели к следующим результатам (рис. 4.11).

Установлено, что адсорбцию ароматических аминов на γ -Fe₂O₃ можно описать изотермами двух видов – кривые с насыщением и без насыщения. Для расчета $-\Delta G_a$ соединений, адсорбция которых описывается изотермами с насыщением, можно применить уравнения Лэнгмюра (1.10) или Фрумкина (1.13).

Изотермы адсорбции N, N-диметиланилина и других труднорастворимых соединений характеризуются отсутствием насыщения в диапазоне concentra-

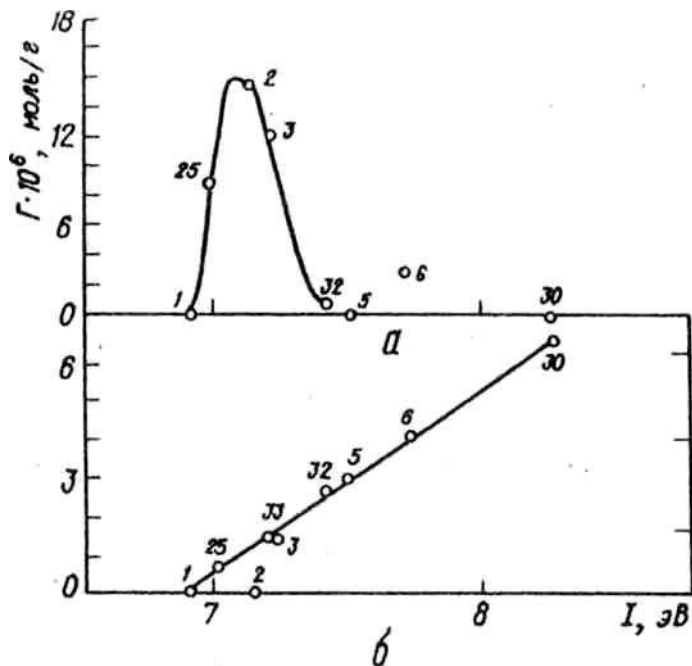


Рис. 4.11. Зависимость адсорбции от потенциала ионизации ароматических соединений (аминов) на $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ из водного (а) и изоктанового (б) растворов. Для сравнения на рис. 4.11, б в масштабе результирующей прямой обозначена ось константы межмолекулярного взаимодействия молекулы ароматического амина в изоктане с диэлектрической подложкой γ -оксида. Нумерация точек та же, что и на рис. 4.2

циях $c/c_\infty \ll 1$ переходит в уравнение Лэнгмюра, что позволяет удовлетворительно описать всю совокупность экспериментальных данных.

Для решения уравнения (4.1) его, как правило, линеаризуют в координатах [2] $c/c_\infty / \Gamma / (1 - c/c_\infty)$ от c/c_∞ . Однако для расчета адсорбции из растворов изотерма БЭТ практически не применяется из-за отсутствия данных о растворимости органических веществ в присутствии различных электролитов. Обработка экспериментальных данных значительно упрощается, если уравнение (4.1) представить в виде

$$c / \Gamma = Xc^2 + Yc + Z \quad (4.2)$$

где

$$X = (1 - k) / (\Gamma_\infty k c_\infty); Y = (k - 2) / (\Gamma_\infty k);$$

$$k = (M + (M^2 - 4M)^{1/2}) / 2 \text{ при } M = 4 - Y^2 / (XZ)$$

и обработать полиномом второй степени.

Для сравнительного анализа при расчете энергии адсорбции применяли также уравнение изотермы Генри:

$$\Gamma = k'c, \text{ где } k' = B\Gamma_\infty. \quad (4.3)$$

Обработку экспериментальных данных по уравнению (4.3) осуществляли по начальному участку изотерм при $c \rightarrow 0$.

ций 10^{-2} - 10^{-3} моль/л. Как видно из рис. 4.12, а, природа фоновых растворов, рН электролита практически не влияют на область выхода кривых на горизонтальный участок, некоторые отличия наблюдаются лишь на втором восходящем участке при достижении предельной растворимости органических соединений в данном электролите (c_∞). Изотермы такого вида соответствуют типу L3 по классификации Джайлса, и, принимая во внимание беспористость $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

[302], их можно описать уравнением БЭТ [303]:

$$\Gamma = \Gamma_\infty k c / c_\infty / (1 - c/c_\infty) / (1 + (k - 1)c/c_\infty), \quad (4.1)$$

где $k = Bc_\infty$. Изотерма БЭТ при малых относительных концентрациях

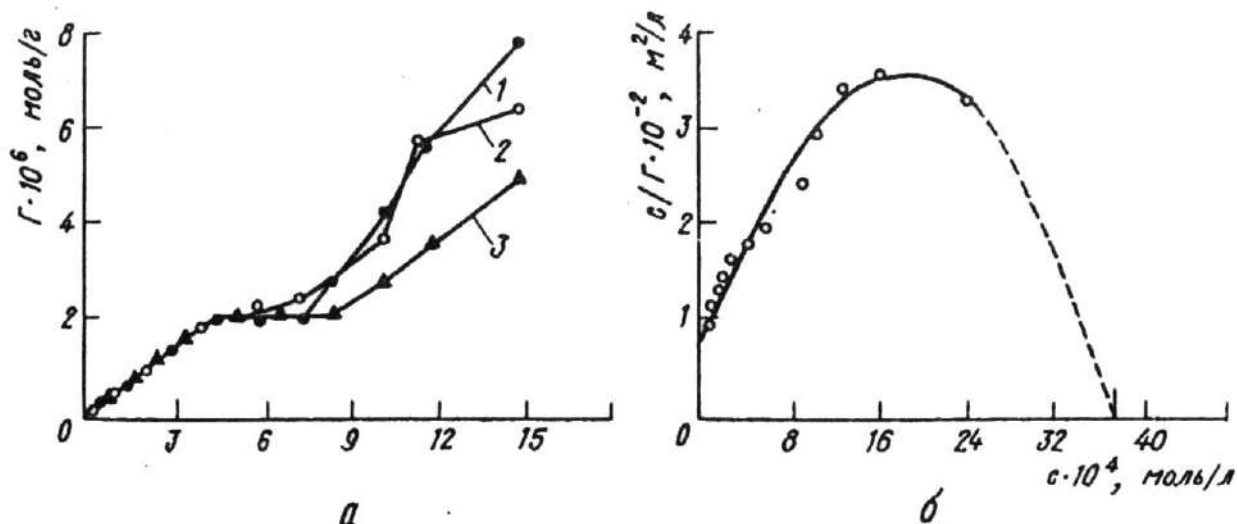


Рис. 4.12. Изотерма адсорбции N,N-диметиланилина на $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ из водного раствора в присутствии 0,1 моль/л $\text{NaClO}_4 + \text{NaOH}$, pH 12 (1), 0,1 моль/л NaCl pH 5 (2), 0,1 NaClO_4 моль/л, pH 6 (3) (а) и изотерма, аппроксимированная уравнением БЭТ в квадратичном виде. Сплошная линия — расчет, точки — экспериментальные значения (б)

Результаты расчета адсорбционных параметров по уравнению БЭТ для всех исследованных соединений, а также данные, полученные с применением изотерм Лэнгмюра и Фрумкина, приведены в табл. 4.3. Расчет изотерм без насыщения в этом случае осуществлялся по части Γ , c -кривой до выхода на второй восходящий участок. В табл. 4.3 для сравнения даны результаты расчета $-\Delta G_a$ с применением изотермы Генри (4.3), а также приведена погрешность расчета константы адсорбционного равновесия B по этим уравнениям, исходя из средней погрешности экспериментального определения адсорбции ($\pm 10\%$).

Как видно, лишь изотерма Лэнгмюра дает отклонения $\pm 25\%$. Значения B , рассчитанные по другим уравнениям, отличаются незначительно, что еще меньше сказывается на величине $-\Delta G_a$.

Хотя по своему физическому смыслу уравнение БЭТ и не может строго описать экспериментально полученные изотермы, особенно в области горизонтального участка, где основное положение теории БЭТ (образование полислоев при незавершенном первом), по всей видимости не выполняется, значения c_∞ , определенные по уравнению (4.2) (рис. 4.12, б), удовлетворительно

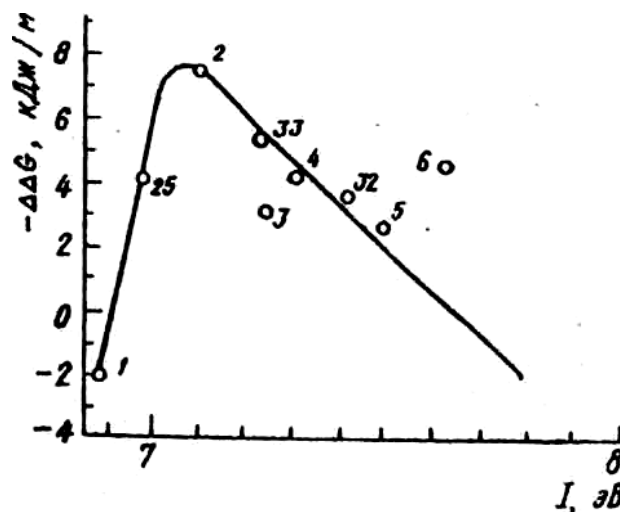


Рис. 4.13. Зависимость изменения стандартной свободной энергии адсорбции от потенциала ионизации ароматических аминов из водного раствора в присутствии 0,1 моль/л NaClO_4 при переходе от границы раздела фаз раствор — воздух к границе раствор — оксид. Обозначения те же, что и на рис. 4.2

Т а б л и ц а 4.3. Результаты расчета адсорбционных параметров ароматических аминов на железе с применением различных изотерм

№ п/п	Соединение	I , эВ	$S_{рас}$, нм ²	$S_{опр}$, нм ²	БЭТ				
					$\Gamma_{\infty} * 10^6$, моль/м ²	k	$c_{\infty} * 10^3$, моль/л	B , л/моль	$-\Delta G_a^0$, кДж/моль
1	Бензидин	6,88	0,93	1,00	1,67	0,43	1,15	375 ± 26	$24,2 \pm 0,4$
2	<i>n</i> -Br- N,N-ди- метиланилин	7,00	0,75	0,74	2,25	4,98	1,08	4882 ± 342	$30,5 \pm 0,5$
3	N, N-димети- ланилин	7,14	0,60	0,68	2,46	17,88	3,76	4755 ± 333	$30,4 \pm 0,5$
4	Дифениламин	7,24	0,87	1,03	1,62	3,42	0,66	5268 ± 369	$30,6 \pm 0,5$
5	<i>n</i> -Толуидин	7,24	0,60	0,56	2,95	7,15	3,10	2307 ± 162	$28,6 \pm 0,5$
6	α -Нафтиламин	7,30	0,77	0,96	1,74	5,68	4,80	1183 ± 83	$27,0 \pm 0,4$
7	2-Толуидин	7,44	0,66	0,64	2,58	4,28	8,96	478 ± 34	$24,8 \pm 0,4$
8	<i>m</i> -Толуидин	7,50	0,59	0,66	2,51	2,58	5,90	433 ± 30	$24,6 \pm 0,4$
9	Анилин	7,70	0,50	0,59	2,28	7,75	25,00	310 ± 22	$23,8 \pm 0,4$

№ п/п	ФРУМКИН			ЛЭНГМЮР		ГЕНРИ		
	a	B , л/моль	$-\Delta G_a^0$, кДж/моль	B , л/моль	$-\Delta G_a^0$, кДж/моль	$k * 10^3$	B , л/моль	$-\Delta G_a^0$, кДж/моль
1	-051	368 ± 54	$24,1 \pm 0,8$	322 ± 71	$23,8 \pm 1,3$	0,51	305 ± 31	$23,7 \pm 0,6$
2	0,44	3847 ± 577	$29,9 \pm 1,0$	5239 ± 1153	$30,6 \pm 1,7$	8,21	3641 ± 364	$29,7 \pm 0,7$
3	051	3790 ± 569	$29,8 \pm 1,0$	4456 ± 980	$30,2 \pm 1,7$	7,44	3021 ± 302	$29,3 \pm 0,7$
4	0,81	4077 ± 612	$30,0 \pm 1,0$	5538 ± 1218	$30,8 \pm 1,7$	7,11	4401 ± 440	$30,2 \pm 0,7$
5	0,45	2408 ± 361	$28,7 \pm 1,0$	2499 ± 550	$28,8 \pm 1,6$	6,43	2182 ± 218	$28,5 \pm 0,7$
6	-0,29	1172 ± 176	$27,0 \pm 0,9$	934 ± 206	$26,4 \pm 1,5$	1,88	1078 ± 108	$26,8 \pm 0,6$
7	0,54	402 ± 60	$24,4 \pm 0,9$	566 ± 125	$25,2 \pm 1,4$	1,06	409 ± 41	$24,4 \pm 0,6$
8	051	406 ± 61	$24,4 \pm 0,9$	683 ± 150	$25,7 \pm 1,4$	1,32	524 ± 53	$25,0 \pm 0,6$
9	050	419 ± 61	$24,5 \pm 0,9$	512 ± 113	$25,0 \pm 1,4$	0,95	308 ± 31	$23,7 \pm 0,5$

соответствуют экспериментально найденным растворимостям органических веществ в растворе электролита. Последнее позволяет вычленить из общей стандартной свободной энергии адсорбции ароматических аминов вклад

гидрофобной гидратации по методу, описанному выше, с использованием соотношения Бокриса и получить собственное значение выигрыша в энергии адсорбции соединений при переходе от межфазной границы раствор – воздух к границе раствор – адсорбент ($-\Delta\Delta G$).

Зависимость $\Delta\Delta G - I$, приведенная на рис. 4.13, свидетельствует о наличии у $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ энергетической зоны повышенной адсорбционной активности в водных растворах к соединениям с потенциалами ионизации 7,1 – 7,2 эВ. Однако вопрос о природе сил, обуславливающих наличие данного экстремума, по-прежнему остается открытым. Теории расчета «резонансного» потенциала ионизации оксидов не существует, поэтому в данном случае уместно лишь применение косвенных методов исследования – например, изменение электронных параметров контактирующих тел или смена (в идеале – удаление из системы) растворителя.

4.1.3.2. Межмолекулярное взаимодействие в системе пленка ароматического амина – $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Если предположить, что специфическое взаимодействие в данном случае носит молекулярный характер (физическая сорбция), то с увеличением толщины пленки адсорбата на поверхности $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ определяющий взаимодействие диапазон длин волн должен смещаться в длинноволновую область. Поскольку все изучаемые ароматические амины (АА) оптически активны в ближней УФ-области, использование некоторых дополнительных соединений из класса АА позволяет перекрыть весь интересующий нас частотный диапазон 44000 – 32000 см^{-1} и применить способ оценки взаимодействия [45], основанный на учете смещения длины волны максимума поглощения, связанного с включением межмолекулярного взаимодействия в системе, содержащей ароматические соединения.

Результаты спектрофотометрических исследований представлены на рис. 4.14 – 4.16. Значения ΔE ряда ароматических аминов, найденные из спектров поглощения по стандартной методике [177], приведены в табл. 4.4, где указаны также значения I этих АА.

Ранее [290] предполагали, что изменение энергии системы АА – $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ связано с возникновением π -комплекса между донором (амином) и акцептором (Fe^{3+}). Однако теория образования комплексов с переносом заряда [45, 303] предусматривает линейное возрастание энергии π -комплекса с увеличением I донора при одинаковом акцепторе. Как видно из табл. 4.4, вопреки такому представлению явного проявления подобной корреляции не наблюдается.

Как следует из значений потенциалов полуволны окисления исследованных соединений, приведенных автором [25], за исключением бензидина, который частично разрушается на поверхности оксида

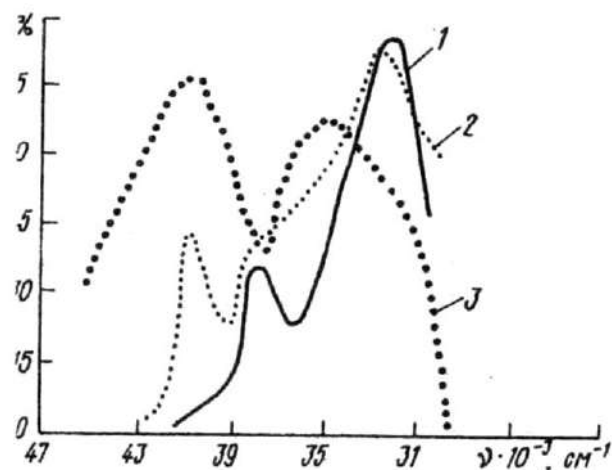
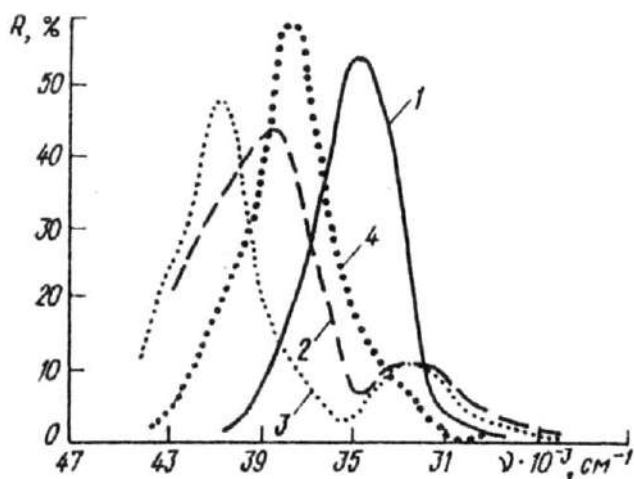


Рис. 4.14. Спектр отражения дифениламина (1) и N, N-диметиланилина (2) (3 — исходное соединение; 4 — на поверхности $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

Рис. 4.15. Спектр отражения антраниловой (о-аминобензойной кислоты):

1 — исходное соединение; 2 — на поверхности $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$; 3 — антранилат

(в результате чего энергетика его взаимодействия с подложкой несколько выпадает из общей закономерности), одним из наименее устойчивых к окислению является дифениламин ($E_{1/2} = 0,63$). Однако из анализа литературных [304] и спектральных данных очевидно, что дифениламин, а следовательно, и остальные АА существуют на поверхности в молекулярной форме:

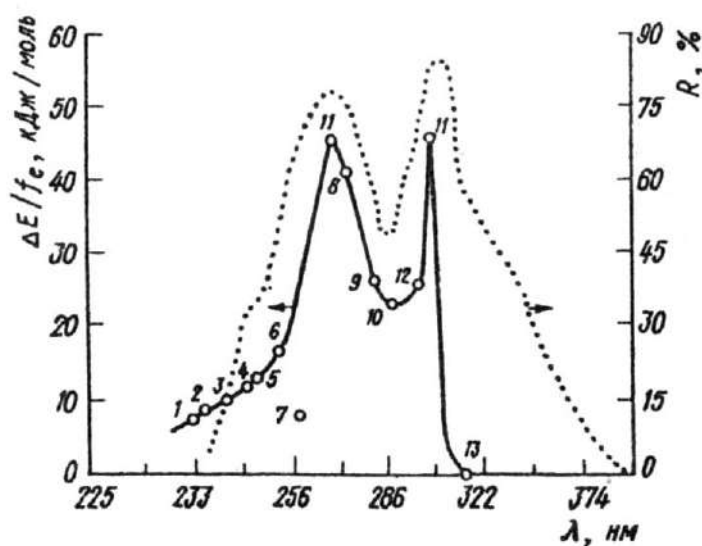


Рис. 4.16. Зависимость выигрыша в энергии системы ароматический амин — $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ на единицу силы гармонического осциллятора АА от длины волны поглощения исходного соединения (сплошная линия). Пунктиром обозначен спектр отражения $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Нумерация точек соответствует номерам соединений в табл. 4.4

продукты частичного окисления дифениламина имеют характеристические полосы поглощения в диапазоне 480 – 520 нм; в нашем случае сигнал на этих длинах волн не превышал уровня «шума»;

кроме того, отсутствуют максимумы при 620 и 680 нм, отвечающие ионизированным формам дифениламина;

в случае частичной деструкции основная полоса дифениламина испытывает батохромный сдвиг (по мнению авторов [304], также за счет молекулярных сил) с 280 до 300 нм; в нашем случае происходит гипсохромный сдвиг, свидетельствующий о стабилизации электронной системы амина;

вместе с тем наблюдается слабый максимум при 380 нм, отвечающий синглет-триплетному переходу в невозмущенной молекуле дифениламина, что, очевидно, усиливается частичной гидратацией поверхности $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, и за счет этого возникают условия, нарушающие запрет интеркомбинационного перехода;

поскольку авторы [304] при спектрофотометрическом исследовании адсорбционного поведения дифениламина на силикагелях, в том числе модифицированных катионом Fe^{3+} , подтвердили независимость изучаемых спектральных максимумов от наличия или отсутствия данных ионов, подобный вид взаимодействия для дифениламина в нашем случае также маловероятен;

при исследовании адсорбции пиридина на порошке γ -оксида железа, полученного в аналогичных условиях, показано [305], что протонизация данного соединения за счет кислотности OH^- -групп, частично покрывающих $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, не происходит, поскольку все исследованные соединения являются более «мягкими» основаниями, чем пиридин (pK которого равен 8,64), данный вид взаимодействия в системе также не происходит.

Вместе с тем приведенные значения ΔE можно удовлетворительно интерпретировать с точки зрения межмолекулярного взаимодействия и значений собственных частот гармонических осцилляторов исследованных объектов.

В случае пренебрежения поправкой Лоренц – Лорентца по влиянию растворителя для хаотически распределенных в среде линейных осцилляторов силу последних можно представить в виде [45]

$$f_e = (3mc / \pi e^2) \int \beta d\omega, \quad (4.4)$$

где m – масса; e – заряд электрона; интеграл описывает площадь спектральной кривой поглощения вещества на действительной оси частот. Для $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ориентировочный расчет по обоим максимумам поглощения дает значение $f_e = 4,2$.

В случае π -сопряженных систем существует более простая расчетная формула для оценки f [45]:

$$f_e = 0,134(N + 1), \quad (4.5)$$

где N – число сопряженных π -электронов в системе. Значения f_e , рассчитанные по аурбау-принципу, представлены в табл. 4.4. Поскольку использованы соединения с различным значением f_e , то для сопоставления результатов значение ΔE относили к f_e АА.

Как видно из табл. 4.4 и рис. 4.16, величина $\Delta E / f_e$ различных АА – однозначная и немонотонная функция характерной длины волны поглощения исходного амина. При приближении максимума в спектре АА к УФ-спектру подложки ($\lambda = 268,8$ нм и $\lambda = 303$ нм) гипсохромный сдвиг (выигрыш в энергии системы) возрастает. Полное совпадение спектров и соответственно максимальная энергия взаимодействия наблюдаются в случае N-фенилантра-

Т а б л и ц а 4.4. Зависимость энергии взаимодействия ароматических аминов с поверхностью гамма-оксида железа от электронных свойств адсорбата

№ п/п	Вещество	λ , нм	ΔE , кДж/моль	f_e	$\Delta E / f_e$, кДж/моль	I , эВ
1	Анилин	231	6,9	0,938	7,36	7,76
2	о-Аминофенол	233	7,0	0,938	7,41	7,27
3	м-Толуидин	239	8,5	0,938	9,06	730
4	N,N-Диметиланилин	244	11,2	0,938	11,94	7,14
5	α -Нафтиламин	245	17,8	1,474	12,08	730
6	n-Аминоацетанилид	251	15,1	0,938	16,10	–
7	Бензидин	257	15,6	1,742	8,96	6,88
8	Антраниловая кислота	271	43,2	1,072	40,30	8,10
9	Дифениламин	283	39,2	1,742	2639	7,24
10	о-Нитроанилин	287	21,5	0,938	22,92	834
11	N-фенилантраниловая кислота	–	–	–	–	7,20
	1-й пик	268,8	43,3	0,938	46,16	–
	2-й пик	298,5	41,9	0,938	44,67	–
12	N-фенил- β -нафтиламин	290,0	58,0	2,278	25,46	6,8
13	n-Нитроанилин	312,5	0	0,938	0	837

ниловой кислоты. Однако образование фенилантранилата (аналогично и антранилата железа, рис. 4.15) спектрофотометрически не подтверждается.

Следует отметить, что на магнетите (Fe_3O_4) имеющем спектральное распределение, отличное от γ -оксида [306], N-фенилантраниловая кислота сорбционной активности не проявляет и $\Delta E / f_e$ меняется незначительно. Данные закономерности соблюдаются и при переходе к водным растворам. Так, по данным прямых исследований стандартной свободной энергии адсорбции N-фенилантраниловой кислоты на $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ из раствора NaClO_4 с концентрацией 0,1 моль/л она равна 33,6 кДж/моль. Между тем для Fe_3O_4 эта величина не превышает 10 кДж/моль (предел нижней чувствительности спектрофотометрического определения изменения концентрации водного раствора ароматического соединения на SPECORD M-40).

4.1.3.3. Адсорбция органических соединений на $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ из растворов в изооктане

Еще одним подтверждением преобладания специфических межмолекулярных сил в системе может служить изменение характера взаимодействия при использовании в качестве растворителя соединения, имеющего величину I , близкую к «резонансному потенциалу» оксида.

Как отмечено ранее, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ характеризуется еще одним «резонансным» потенциалом в области 9,6 – 9,8 эВ (рис. 4.2, *а*, на рис. 4.11, *а* не указан). Поскольку для изооктана $I = 9,85$ эВ, представляло интерес исследовать адсорбцию ряда органических соединений на поверхности $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ из данного углеводорода.

Адсорбция органических соединений из раствора в изооктане на поверхности $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ протекает неоднозначно, и явной корреляции ее количественного значения и величины потенциалов ионизации всего ряда исследованных веществ не обнаружено. Очевидно, в данном случае возникает несколько иной механизм взаимодействия и определяющими для его прогнозирования служат другие параметры адсорбата.

Для проверки данного предположения была сопоставлена адсорбция на поверхности $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ из изооктанового раствора ранее исследованного класса органических соединений (ароматические амины) с электронными свойствами молекулы адсорбата (рис. 4.11, *б* и 4.17).

Прежде всего, следует отметить, что константы Гаммета, дипольный момент, константы протонизации существенно не влияют на адсорбцию. Зависимость адсорбции АА на $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ из изооктанового раствора от их потенциала ионизации носит линейный характер (рис. 4.11, *б*), однако с углом наклона, противоположным полученному Хаккерманом [43, 44]. Одним из возможных механизмов объяснения наблюдаемого явления могут быть представления о донорно-акцепторной связи, энергия которой, как известно, увеличивается с ростом I донора. Другой механизм взаимодействия через образование водородной связи в случае, если он происходит между кислородом поверхностных гидроксильных групп оксида и протоном АА, предписывает аналогичную зависимость адсорбции с ростом потенциала ионизации последнего. Формально оба механизма могут объяснить причину того, что N,N-диметиланилин в данных условиях адсорбционной активности не проявляет. В случае первого механизма неподеленная электронная пара амина экранирована двумя объемными метальными группами, а второго – у N,N-диметиламина отсутствуют способные вступать в водородную связь протоны.

Однако, по нашему мнению, данное взаимодействие имеет в первую очередь сольвофобно-сольватационную природу и описывается с точки зрения ориентационной и индукционной компонент межмолекулярных сил.

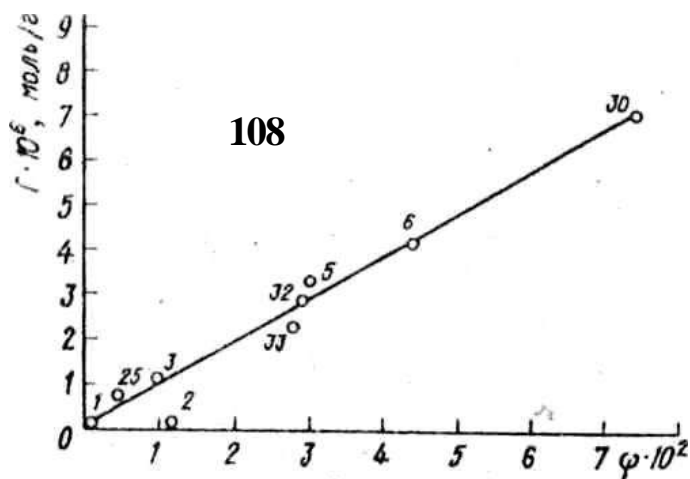


Рис. 4.17. Зависимость адсорбции от ψ -фактора ароматических соединений (аминов) на γ - Fe_2O_3 из раствора в изооктане. Обозначения те же, что и на рис. 4.2

Данное взаимодействие также косвенно зависит от потенциала ионизации адсорбата как величины, характеризующей полярность молекулы. Если наше предположение о природе взаимодействия справедливо, то адсорбция ароматических аминов должна линейно зависеть от ψ -фактора молекул. Последнее подтверждается данными рис. 4.17. Зависимость адсорбции АА от их ψ -фактора линейна, что указывает на адекватность высказанного предположения.

Для подтверждения этого представляло интерес выяснить характер функциональной зависимости энергии межмолекулярного взаимодействия в системе γ - Fe_2O_3 — изооктан — ароматические амины расчетным путем с помощью математического аппарата «макроскопической» теории. При расчете приняты следующие допущения: молекулы аминов анилиноподобны и геометрически адекватны, коэффициент преломления адсорбата не меняется с потенциалом ионизации и $n = 1,5863$. Потенциал ионизации изменяли от 6,6 до 8,5 эВ с шагом $\Delta = 0,1$ эВ.

Результат расчета сложной константы Гамакера, не зависящей от расстояния x между взаимодействующими телами, приведен на рис. 4.11, б. Зависимости адсорбции ароматических аминов на γ - Fe_2O_3 из изооктана и энергии межмолекулярного взаимодействия от потенциала ионизации подобны.

Таким образом, в данном случае специфические явления в системе отсутствуют ввиду блокирования сорбционных центров γ - Fe_2O_3 молекулами растворителя, взятого в избытке. Поскольку вода как тривиальный растворитель большинства электрохимических и адсорбционных процессов оптически прозрачна в широком диапазоне частот, ее влияние, как показано выше, сказывается лишь на снижении энергии взаимодействия при сохранении общего вида Γ – I -зависимости, определяемой спектральными характеристиками адсорбента. Между тем углеводородная среда, особенно при использовании в качестве растворителя ароматического соединения, имеющего сильные разрешенные переходы в оптической области, может изменить адсорбционную картину вплоть до линейных соотношений.

4.2. Принципы выбора эффективных смачивателей, детергентов, регуляторов роста катодных отложений металлов

В результате механической, химической и термической обработок металлов, воздействия атмосферы и активной технологической среды на поверхности металлоизделий накапливаются различные органические вещества (загрязнения), которые необходимо удалить перед нанесением антикоррозионных и функциональных покрытий, в первую очередь гальванических. Органические загрязнения играют роль своеобразного барьера, который практически исключает разряд ионов металла на занятых участках и резко ухудшает адгезию гальванопокрытий к основе.

Жидкие загрязнения на поверхности металла неоднородны по толщине и условно разделяются на два слоя [307]. Первый, не контактирующий с поверхностью, удерживается только за счет неспецифических межмолекулярных взаимодействий (силы когезии) и может быть удален в результате растворения в «подходящем» углеводородном растворителе. Этот слой можно также удалить с помощью коллоидного растворения (эмульгирование и солубилизация) в водном растворе ПАВ, снижающих межфазное натяжение на границе загрязнения (масло) – раствор $\gamma_{м/р}$ до величин, позволяющих при данной температуре преодолеть силы когезии.

Второй, тонкий слой связан с поверхностью более прочными адгезионными силами взаимодействия. Для тонких пленок загрязнений характерна термодинамическая устойчивость, связанная, согласно Б. В. Дерягину [132], с перекрыванием поверхностей разрыва фаз переходных зон вблизи границы раздела раствор – масло и масло–металл, в которых плотности свободной энергии изменяются от значений, отвечающих одной фазе, до значений, характерных для объема другой фазы. Уменьшение толщины адгезионной пленки возможно за счет работы по преодолению расклинивающего давления (Π):

$$dW = - \Pi(x)dx. \quad (4.6)$$

Расклинивающее давление может быть положительным (препятствовать утончению пленки) и отрицательным в зависимости от соотношения различных составляющих, определяющими из которых в данном случае являются молекулярная и адсорбционно-сольватационная составляющие.

В соответствии с уравнением Дюпре применительно к процессу обезжиривания в водных моющих растворах (ВМР) возможность удаления с поверхности адгезионного слоя загрязнений определяется следующими условиями:

$$\sigma_{ме/р} + \gamma_{м/р} < \sigma_{ме/м}, \quad (4.7)$$

где $\sigma_{ме/р}$ и $\sigma_{ме/м}$ – удельные свободные поверхностные энергии границ раздела металл – раствор и металл – масло.

Таким образом, высокой степени очистки поверхности можно достичь лишь при введении в ВМР органических веществ, специфически

адсорбирующихся на металле из раствора. При этом указанные ПАВ должны либо легко удаляться с поверхности металла при его последующей физико-химической обработке (электрической поляризации, травлении), либо положительно воздействовать на качество и структуру наносимых гальванических покрытий.

Поэтому вопросы выбора эффективных детергентов и смачивателей необходимо рассматривать с учетом их ингибирующего действия на кинетику электродных процессов.

Для решения задач целенаправленного подбора органических добавок в различных технологических процессах в [217] предложено выбирать смачиватели, регуляторы роста катодных отложений, ингибиторы коррозии среди соединений с потенциалами ионизации, близкими к «резонансным» потенциалам соответствующих металлов. При этом, естественно, необходимо учитывать зависимость I_r от потенциала электрода, природы растворителя, фонового электролита и других факторов.

4.2.1. АДСОРБЦИЯ И ОБЕЗЖИРИВАНИЕ ЧЕРНЫХ МЕТАЛЛОВ

Как следует из данных, приведенных в разделе 4.1, выбор добавок к растворам для очистки черных металлов следует осуществлять среди соединений, имеющих значения I , близкие к 7,2, 7,9 и 9,4 – 9,6 эВ.

Однако не все вещества, приведенные на рис. 4.2, можно использовать в качестве компонентов моющих растворов, так как они в основном дорогостоящие, дефицитные, а в ряде случаев и токсичные. Кроме того, они не обладают еще одним неотъемлемым свойством эффективных детергентов – высокой поверхностной активностью на границе водный раствор – углеводородное загрязнение [308 – 314]. Поэтому представляло интерес сопоставить моющее действие ряда ПАВ и высокомолекулярных соединений, в той или иной мере снижающих $\gamma_{м/р}$ и в силу своего электронного строения способных концентрироваться на различных адсорбционных центрах (табл. 4.5) [292, 294].

Коллоидно-химические свойства и адсорбционная способность ПАВ зависят от природы функциональных групп, строения углеводородного радикала, соотношения масло- и водорастворимых частей, способности к диссоциации в водном растворе. Это учитывали при выборе объектов исследования (табл. 4.5). Среди изученных веществ имеются представители неионогенных, анионно- и катионоактивных ПАВ с различным гидрофильно-лиофильным балансом (ГЛБ) и строением углеводородной цепи и полярных групп.

Для расчета ГЛБ использовали уравнение Гриффина [315]:

$$\text{ГЛБ} = 20 M_r/M, \quad (4.8)$$

где M_r – молекулярная масса гидрофильной части ПАВ; M – общая молекулярная масса.

При вычислении ГЛБ допускали, что использование средних молекулярных масс технических продуктов не искажает результатов расчета; ионные ПАВ полностью диссоциированы в воде; согласно [311] вклад углеводородов бензольного кольца эквивалентен действию углеводородной цепи линейного строения, содержащей три – четыре атома углерода, нафталинового – линейной углеводородной цепи с шестью атомами углерода.

Т а б л и ц а 45. Степень очистки стали от парафина в растворах ПАВ ($S_{\text{акт}}$, %), потенциалы ионизации веществ, ГЛБ и межфазное натяжение на границе декан – раствор ПАВ (время очистки 300 с, температура 333 К, концентрация ПАВ 2,5 кг/м³)

Вещество	$S_{\text{акт}}$, %	I , эВ	$\gamma_{\text{м/р}}$, мН/м	ГЛБ
Без ПАВ	10	–	51,1	–
Синтанол АЛМ-10 ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{10}\text{H}$, $n=10-16$)	75	9,4	8,6	143
Синтанол ДС-10 ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m\text{H}$, $n=10-18$, $m=8-10$)	72	9,4	9,1	135
Синтанол АЦСЭ-12 ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{12}\text{H}$, $n=16-18$)	53	9,25	11,9	13,7
Диспергатор НФ ($(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{SO}_3\text{Na})_2\text{CH}_2$)	39	7,8; 9,5	47,3	10,6
Препарат ОС-20 ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{20}\text{H}$, $n=14-18$)	22	9,2	11,2	15,9
Тетрабутиламмоний йодистый (ТБАИ) ($(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NJ}$)	21	9,4	44,1	7,6
Волгонат ($(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{C}_m\text{H}_{2m+1})\text{CHSO}_3\text{Na}$, $n+m=11-17$)	12	9,5	5,2	5,5
Сульфонол НП-3 ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$, $n=10-14$)	2	9,5	4,5	5,5

Как видно из табл. 4.5, наибольшее моющее действие достигается в растворах синтанолов АЛМ-10 и ДС-10, ГЛБ которых составляет 13 – 14. Согласно приведенной в работах [316, 317] шкале, примерно таким ГЛБ и должны обладать эффективные детергенты. Отклонение ГЛБ от данной величины приводит, как правило, к уменьшению степени очистки стальной поверхности. Однако определенное значение ГЛБ не гарантирует высокого моющего действия. Так, при практически одинаковых ГЛБ всех исследованных синтанолов $S_{\text{акт}}$ в растворе АЦСЭ-12 примерно на 20% ниже, чем для АЛМ-10 и ДС-10.

Возможной причиной более высокой очищающей способности ряда ПАВ при близких значениях ГЛБ может быть их повышенная поверхностная активность на границах раздела металл – раствор (потенциалы ионизации совпадают с одним из значений I_r стали) и масло – раствор.

Т а б л и ц а 4.6. Влияние адсорбции ПАВ на удельную свободную поверхностную энергию границы раздела сталь — раствор

Вещество	σ , мН/м	Θ°	$\Delta\sigma_{\text{ме/р}}$, мН/м
Без ПАВ	72,8	79,2	0
ТБАИ	67,2	70,5	8,8
Синтанол ДС-10	29,0	16,0	14,3
Сульфонол НП-3	32,5	27,0	15,4
Диспергатор НФ	72,8	59,6	23,2

Анализ данных табл. 4.5 показывает, что между уменьшением $\gamma_{\text{м/р}}$ и степенью очистки металла, в отличие от общепринятых представлений, прямая корреляция также не наблюдается. Так, сульфонол НП-3 и «Волгонат» не проявляют способности к удалению загрязнений, несмотря на высокую поверхностную активность на

границе раздела масло — раствор. Обратная картина наблюдается в случае диспергатора НФ и ТБАИ. Практически не снижая $\gamma_{\text{м/р}}$, эти соединения обеспечивают более высокое моющее действие, чем истинное ПАВ — препарат ОС-20. Следовательно, определяющий вклад при оптимальных ГЛБ и $\gamma_{\text{м/р}}$ должна вносить адсорбция органических веществ на границе раздела металл — раствор. Количественную оценку изменения удельной свободной поверхностной энергии этой межфазной границы ($\Delta\sigma_{\text{ме/р}}$) можно получить, сопоставляя краевые углы смачивания в системах сталь — раствор — воздух и сталь — вода — воздух [293].

Краевые углы смачивания в растворах ПАВ (Θ°) можно определить экспериментально или рассчитать по уравнению Юнга:

$$\cos(\Theta^\circ_I) = (\sigma_{\text{т/м}} - \sigma_{\text{т/р}}) / \gamma_{\text{м/р}}, \quad (4.9)$$

где $\sigma_{\text{т/м}}$ и $\sigma_{\text{т/р}}$ — удельные свободные поверхностные энергии границ раздела твердое тело — масло и твердое тело — раствор соответственно.

В табл. 4.6 приведены значения поверхностного натяжения на границе воздух — раствор (σ), краевые углы смачивания и $\Delta\sigma_{\text{ме/р}}$, рассчитанные по уравнению Юнга:

$$\Delta\sigma_{\text{ме/р}} = \sigma_I \cos(\Theta^\circ_I) - \sigma \cos(\Theta^\circ), \quad (4.10)$$

где σ и σ_I — поверхностные натяжения воды и раствора ПАВ на границе с воздухом; Θ° и Θ°_I — краевые углы смачивания металла водой и раствором ПАВ из газовой фазы.

Как и следовало ожидать, все приведенные соединения в табл. 4.6 адсорбируются на стали из водного раствора, поскольку их потенциалы ионизации соответствуют резонансным потенциалам стали. Особый интерес представляет диспергатор НФ, наиболее сильно адсорбирующийся на очищаемом металле и имеющий значение I , равное 7,8 и 9,5 эВ.

Сопоставление указанных потенциалов ионизации с I_r стали (рис. 4.2) приводит к предположению, что диспергатор НФ способен адсорбироваться не только на окисленной, но и на ювенильной поверхности металла.

Для проверки этого предположения было сопоставлено

адсорбционное поведение диспергатора НФ на порошке стали с ароматическим анионоактивным веществом – бензойной кислотой, имеющей потенциал ионизации 9,4 эВ и как диспергатор НФ, диссоциирующей в водном растворе.

Обработка экспериментальных данных показала [292] что изотерма адсорбции диспергатора описывается уравнением Лэнгмюра, а бензойной кислоты – уравнением Фрумкина. Найденные значения адсорбционных параметров приведены в табл. 4.7.

Зная величины предельной адсорбции и площадь, занимаемую одной молекулой органического вещества (s_0), можно определить удельную поверхность порошка стали из соотношения $s_{уд} = \Gamma_{\infty} N_a s_0$. Если принять, что при вертикальной ориентации бензойной кислоты s_0 составляет примерно 0,2 нм², а диспергатора НФ, представляющего собой по сути две молекулы нафталинсульфоокислоты, – 1,6 нм² (планарная ориентация), получим значение удельной поверхности адсорбента соответственно 0,11 и 0,97 м²/г. Такое различие в значениях $s_{уд}$ можно объяснить исходя из того, что на поверхности стали имеются различные адсорбционные центры. Бензойная кислота ($I = 9,4$ эВ) способна адсорбироваться лишь на участках, характеризующихся значением резонансного потенциала, отвечающим третьему максимуму на рис. 4.2. Диспергатор НФ, очевидно, избирательно концентрируется на участках $I_r = 9,4 - 9,6$ эВ и $I_r = 7,9$ эВ, что и приводит к значительному снижению удельной свободной энергии границы раздела сталь – раствор.

Можно сделать вывод (табл. 4.5), что способность диспергатора НФ, как и ТБАИ, к удалению загрязнений с поверхности стали обусловлена лишь их адсорбируемостью на очищаемой поверхности из водного раствора. Анализ данных табл. 4.5 неизбежно приводит к вопросу о том, почему, обладая высокой поверхностной активностью на границах раздела масло – раствор и металл – раствор, сульфенол НП-3 практически не очищает сталь от парафина. Одной из причин этого может быть различное распределение ПАВ в водной и углеводной фазах. Так, органические соединения с развитым углеводородным радикалом могут растворяться в объеме масла и адсорбироваться на металле не только из водной, но и из углеводородной сред. В соответствии с соотношением (4.7) это должно приводить к уменьшению степени очистки стали. Вероятно, низкое моющее действие растворов сульфенола НП-3 и «Волгоната» связано с их адсорбцией на границе раздела сталь – масло.

Т а б л и ц а 4.7. Адсорбционные характеристики диспергатора НФ и бензойной кислоты

Вещество	Γ_{∞} , моль/г	B , л/моль	a	$-\Delta G_a^{\circ}$, кДж/ моль
Диспергатор НФ	$1.0 \cdot 10^{-6}$	2100	0	28,4
Бензойная кислота	$9,0 \cdot 10^{-7}$	240	1,9	23,1

В целях исследования влияния адсорбции ПАВ на состояние границы раздела металл – масло измерены краевые углы смачивания в системе сталь – вода – декан [293, 294]. Наряду с «Волгонатом» и сульфонолом НП-3 изучены и другие вещества, хорошо растворимые в декане и практически нерастворимые в воде (пентадекановая кислота ПДК, пентадециловый спирт ПДС), образующие в воде истинные растворы диспергатор НФ и ТБАИ (поверхностно-инактивные на границе масло раствор), а также синтанол ДС-10, обладающий высоким очищающим действием:

Вещество	Θ°
Без ПАВ	66,6
Диспергатор НФ	66,7
Синтанол ДС-10	67,5
ТБАИ	69,2
Волгонат	106,2
Сульфонол НП-3	112,0
Пентадециловый спирт ПДС	115,0
Пентадекановая кислота ПДК	131,9

Навески исследуемых ПАВ вводили в декан и после длительного перемешивания, отстаивания и фильтрации модельного загрязнения его использовали в качестве объемной фазы на границе раздела сталь – капля воды – масло.

Сульфонол НП-3 и «Волгонат» так же, как и маслорастворимые ПДС и ПДК, адсорбируются на стали из декана ($\Theta^\circ > 90^\circ$, $\sigma_{\text{ме/р}} > \sigma_{\text{ме/м}}$). В то же время диспергатор НФ, ТБАИ и синтанол ДС-10 практически не влияют на состояние данной границы раздела фаз. С учетом высокой поверхностной активности последнего на границе раздела масло – раствор полученный результат указывает на отсутствие ПАВ в исследуемой системе, т. е. синтанол ДС-10 практически не растворим в масле (декане).

Результаты проведенных исследований позволяют установить взаимосвязь адсорбционного поведения ПАВ на различных границах раздела и их очищающего действия, а также сформулировать некоторые признаки эффективных детергентов.

Так, высокая степень очистки стальных поверхностей в растворе синтанолов АЛ М-10 и ДС-10 связана с тем, что эти соединения адсорбируются на границах раздела металл – раствор и масло – раствор, практически не растворяясь в углеводородной фазе и не оказывая воздействия на $\sigma_{\text{ме/м}}$. Диспергатор НФ и ТБАИ обладают более низким обезжиривающим действием, так как эффективно влияют лишь на величину $\sigma_{\text{ме/р}}$. Причем диспергатор НФ, который в силу своего электронного строения способен адсорбироваться на ювенильной и на окисленной поверхностях стали, обеспечивает более высокую степень очистки.

Сульфонол НП-3 и «Волгонат», адсорбируясь на всех границах раздела, практически не воздействуют на степень очистки стали. Согласно уравнению (4.7) это связано с их высокой поверхностной активностью на металле из углеводородной фазы.

Из изложенного понятно, почему для достижения высокого моющего

действия необходимо оптимальное гидрофильно-липофильное соотношение в молекуле ПАВ. Увеличение длины углеводородного радикала, которое в соответствии с правилом Траубе повышает поверхностную активность органической молекулы на границе масло – раствор, приводит к росту растворимости ПАВ в масле и закреплению загрязнения на поверхности металла за счет снижения $\sigma_{\text{ме/м}}$. Последнее наряду с критериями, предложенными в работах Ребиндера и Таубмана [308 – 310], должно учитываться при выборе добавок к моющим растворам.

Таким образом, эффективные детергенты должны обладать [292 – 294, 318] высокой поверхностной активностью на границе раздела масло – раствор при отсутствии или минимальной растворимости в масле и способностью избирательно адсорбироваться на очищаемой поверхности из водной фазы.

Последнее условие выполняется в том случае, если потенциал ионизации органического вещества совпадает с I_r металла.

Поскольку реализовать указанные требования в пределах одного соединения довольно сложно, набор необходимых свойств можно получить в результате соответствующих композиций органических веществ.

Так, введение диспергатора НФ в раствор, содержащий синтанол ДС-10, приводит к повышению степени очистки стали от парафина с 72 до 91 %. Примечательно, что наряду с ростом моющего действия в этом случае наблюдается увеличение скорости очистки металла от реальных загрязнений [319, 320].

4.2.2. АДСОРБЦИЯ И ОБЕЗЖИРИВАНИЕ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

4.2.2.1. Медь

В рамках развиваемого подхода с учетом данных, приведенных на рис. 3.13, предложено [321, 322] подбирать компоненты композиций для различных межфазных процессов с участием меди (например, моющего раствора для очистки поверхности) среди веществ, имеющих потенциалы ионизации 7,2 и 7,9 эВ и специфически адсорбирующихся на Cu, CuO и Cu₂O из водной фазы. Известно, что эффективные детергенты наряду со способностью к избирательной адсорбции на границе металл – раствор не должны снижать значение $\sigma_{\text{ме/м}}$. В связи с этим представляло интерес сопоставить адсорбционную способность органических веществ из водной и углеводородной (декан) фаз на меди с их очищающим действием.

Согласно рис. 4.18 зависимость Γ от I как из водного раствора, так и декана носит экстремальный характер. Однако если в первом случае на кривых наблюдается лишь два явно выраженных максимума, то во втором способность к адсорбции проявляет гораздо большее количество соединений.

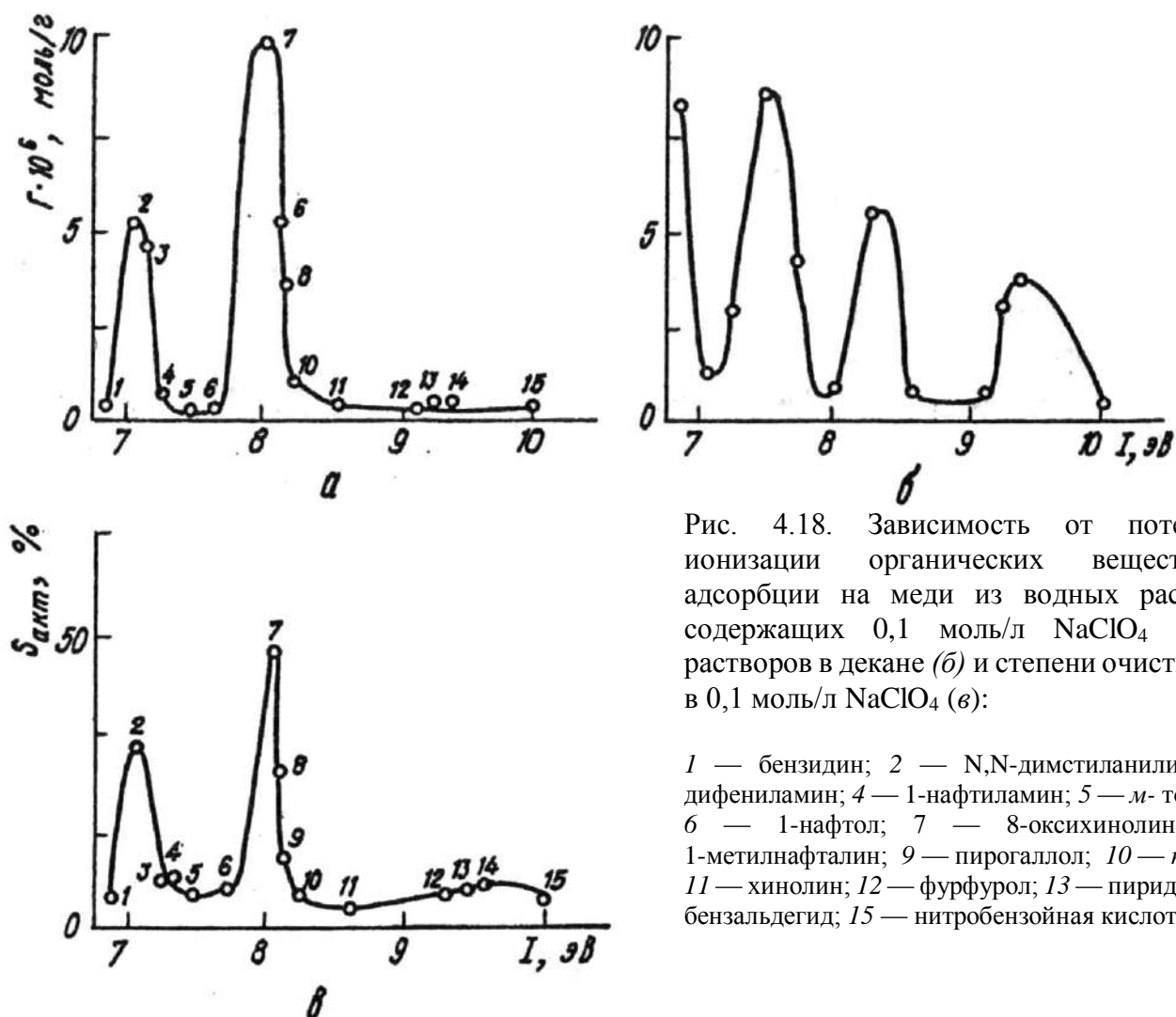


Рис. 4.18. Зависимость от потенциала ионизации органических веществ их адсорбции на меди из водных растворов, содержащих 0,1 моль/л NaClO_4 (а), из растворов в декане (б) и степени очистки меди в 0,1 моль/л NaClO_4 (в):

1 — бензидин; 2 — N,N-диметиланилин; 3 — дифениламин; 4 — 1-нафтиламин; 5 — *m*-толуидин; 6 — 1-нафтол; 7 — 8-оксихинолин; 8 — 1-метилнафталин; 9 — пирогаллол; 10 — *n*-крезол; 11 — хинолин; 12 — фурфурол; 13 — пиридин; 14 — бензальдегид; 15 — нитробензойная кислота

Примечательно, что вещества, накапливающиеся на поверхности меди из водной фазы ($I = 7,2$ и $7,9$ эВ), практически не адсорбируются на металле из декана. Это явление невозможно объяснить с позиций правила «уравнивания полярностей» с учетом различия значений диэлектрической проницаемости твердой и жидкой фаз. Вероятно, как и в случае водных растворов, адсорбция из декана носит избирательный характер и обусловлена совпадением потенциалов ионизации адсорбатов с ϕ_{Γ} меди в углеводородной фазе.

Практически все органические вещества с потенциалами ионизации, близкими к $7,2$ и $7,9$ эВ, значительно повышают степень очистки меди от загрязнений независимо от адсорбируемости на ювенильной или окисленной поверхности металла (рис. 4.18, табл. 4.8). Это приводит к следующим выводам:

— между поверхностной активностью ПАВ на границе металл — водный раствор и степенью очистки поверхности от загрязнений вполне однозначная связь;

Т а б л и ц а 4.8. Адсорбция и очистка поверхности меди в водных растворах органических веществ с разной концентрацией, ммоль/л

Вещество	I , эВ	$\Gamma \cdot 10^{-6}$, моль/г			$S_{\text{акт}}$, %
		Cu	CuO	Cu ₂ O	
Без добавок	—	—	—	—	10
Бензидин	6,88	1	0,1	0,1	12
N,N-диметиланилин	7,14	5	0,1	0,2	30
Дифениламин	7,25	4,5	0,2	0,4	17
α -Нафтиламин	7,30	2,3	0,2	0,8	21
<i>m</i> -Толуидин	7,50	0,2	0,2	0,2	18
α -Нафтол	7,76	0,6	0,4	0,3	26
8-Оксихинолин	7,90	10	6,7	6,8	60
α -Метилнафталин	7,96	—	5,8	2,5	37
<i>n</i> -Крезол	8,24	0,2	0,1	0,1	9
Резорцин	8,31	0,3	0,2	0,1	7
Фенол	8,50	0,3	0,2	0,1	7
Хинолин	8,62	0,3	0,2	0,1	12
Фурфурол	9,21	0,3	0,1	0,1	20
Пиридин	9,30	1,0	0,3	0,3	20
Бензальдегид	9,51	1,0	1,2	0,6	15
Нитробензойная кислота	10,0	0,1	0,2	0,1	10

— требование о минимальной растворимости детергентов в углеводородной фазе, сформированное в предыдущем разделе, не обязательно. Так, диметиланилин и дифениламин достаточно хорошо растворимы в декане. Однако введение этих соединений повышает степень очистки меди, поскольку они не адсорбируются на очищаемой поверхности из углеводородной фазы.

В то же время резорцин и фенол, являясь полярными соединениями, при весьма незначительной растворимости в масле ухудшают моющее действие из-за снижения $\sigma_{\text{ме/м}}$. Таким образом, эффективным детергентом может быть вещество, достаточно хорошо растворимое в масле, но в силу своего электронного строения не адсорбирующееся из этой среды на металле.

Показано [323, 324], что в случае меди и ее сплавов требование к высокой поверхностной активности на границе металл – водный раствор является определяющим по отношению к способности ПАВ снижать межфазное натяжение $\gamma_{\text{м/р}}$, эмульгирующим и солюбилизующим свойства (табл. 4.9).

Т а б л и ц а 4.9. Потенциалы ионизации ПАВ, межфазное натяжение на границе декан-раствор и степень очистки поверхности меди от парафина (время очистки 180 с, температура 333 К)

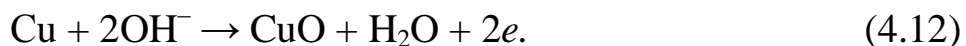
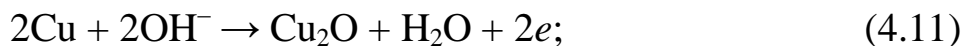
Вещество	I , эВ	$\gamma_{м/р}$, %	$S_{акт}$, %
Препарат* 484 + $(CH_3)_2N(CH_2)_3N(CH_2)_3NH(CH_3)_2$ CSS^-	7,2; 9,4	49,3	68
Препарат* 679 + $(CH_3)_2N(CH_2)_3N(CH_2)_2CN$ CSS^-	7,8	49,1	60
Препарат* 490 + $(CH_3)_2NH(CH_2)_3NHCSS^-$	7,9	49,6	59
Синтанол АЛМ-10 $C_nH_{2n+1}O(C_2H_4O)_{10}H$	9,4	8,6	52
Диспергатор НФ $(C_{10}H_6SO_3Na)_2CH_2$	7,8; 9,5	47,3	39
Флотореагент ААК $C_{17}H_{35}CONHC_5H_{11}COONa$	8,7; 9,5	19,3	37
Сульфонол НП-3 $C_nH_{2n+1}C_6H_4SO_3Na$	9,5	4,5	30
Препарат ОС-20 $C_nH_{2n+1}O(C_2H_4O)_{20}H$	9,2	11,2	23

*Концентрация препаратов в растворе не превышала 1 ммоль/л.

Максимальная степень очистки достигается в растворах дитиона- тов, не относящихся, как и 8-оксихинолин, к полноценным ПАВ по классификации Ребиндера (табл. 4.9). Высокое моющее действие этих препаратов, очевидно, связано с избирательной адсорбцией на поверхности меди, так как их потенциалы ионизации соответствуют резонансным потенциалам металла (рис. 4.18).

Одной из причин высокой эффективности дитионатов может быть их комплексообразование с ионами меди, в результате которого поверхность металла активируется за счет растворения оксидов и связанного с этим процессом удаления загрязнений. В целях проверки такого предположения исследовано влияние органических веществ на электрохимическое поведение медного электрода. (В работе принимал участие О. Н. Милаш (Украинский государственный химико-технологический университет)).

Как видно из рис. 4.19, в анодной области вольт-амперных кривых наблюдаются два максимума тока ($E = -0,2$ и $0,01$ В), появление которых, согласно [325] связано с образованием на поверхности металла соединений:



Резкое увеличение тока при $E > 0,05$ В (рис. 4.19, кривая 4) обусловлено растворением меди с образованием соединений типа CuCl_m , где $m = 1 - 4$ [326]. Восстановление образовавшихся соединений при катодной поляризации (обратный ход) сопровождается ростом тока при $E = -0,05 \dots -0,15$ В и $-0,5$ В. Характерно, что высота максимума и его площадь, ограниченная I, E -кривой, при различных катодных потенциалах определяется глубиной протекания анодных процессов и количеством соответствующих поверхностных соединений (кривые 1 – 4). Из полученных данных следует (рис. 4.19), что максимум при $E \cong 0 - 0,5$ В отвечает восстановлению Cu_2O , а экстремум при $E \cong 0 - 0,12$ В – CuO . Появление ярко выраженного пика на вольт-амперной кривой в области потенциалов $-0,06 \dots -0,16$ В (обратный ход) связано, вероятно, с одновременным восстановлением Cu^{2+} из оксидов и хлоридов (рис. 4.19, кривая 4).

Исследования показали, что введение в электролит препарата 484, как и других дитионатов, существенно изменяет вид I, E -кривых (рис. 4.20). примечательно, что влияние на электрохимическое поведение меди в растворе NaCl оказывают лишь соединения, потенциалы ионизации которых близки к I , металла (7,2 и 7,8 эВ). Так, заметное воздействие на анодный процесс при концентрации 1 ммоль/л оказывают N,N-диметиланилин ($I = 7,14$ эВ), 8-оксихинолин ($I = 7,9$ эВ). В то же время типичное ПАВ синтанол АЛМ-10 практически не влияет на вид I, E -зависимостей (рис. 4.20, 4.21).

N,N-диметиланилин, имеющий такой же потенциал ионизации, как и препарат 484, адсорбируясь на меди (табл. 4.8), ингибирует ионизацию металла с образованием Cu^+ , сдвигая стационарный потенциал ($E_{\text{ст}}$) в анодную область примерно на 100 мВ (рис. 4.20, кривая 2). В отличие от этого соединения препарат 484, специфически взаимодействуя с электродом, ускоряет реакцию ионизации меди (рис. 4.20, кривая 3).

Отсутствие площадки предельного тока в анодной области кривой 3 приводит к

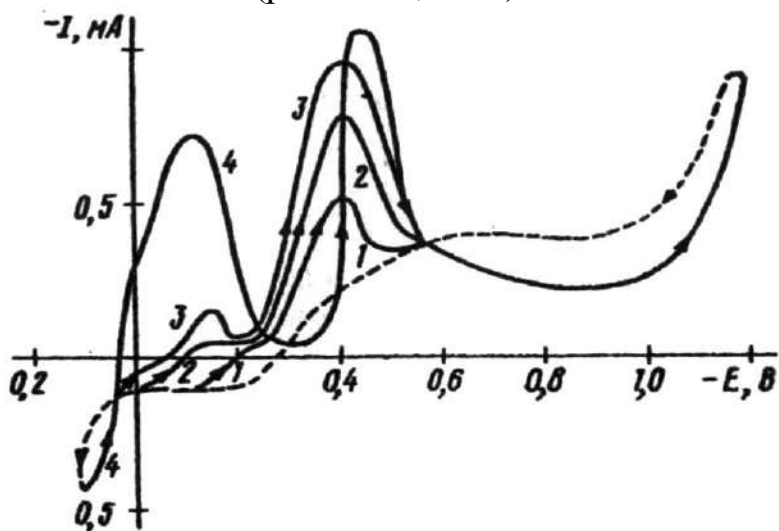


Рис. 4.19. Вольт-амперные циклограммы, полученные на медном электроде в растворе NaCl с концентрацией 0,05 моль/л. Пунктирная линия – прямой ход поляризационной кривой, сплошная – обратный ход (1 – 4 – вид кривых в зависимости от анодной поляризации меди)

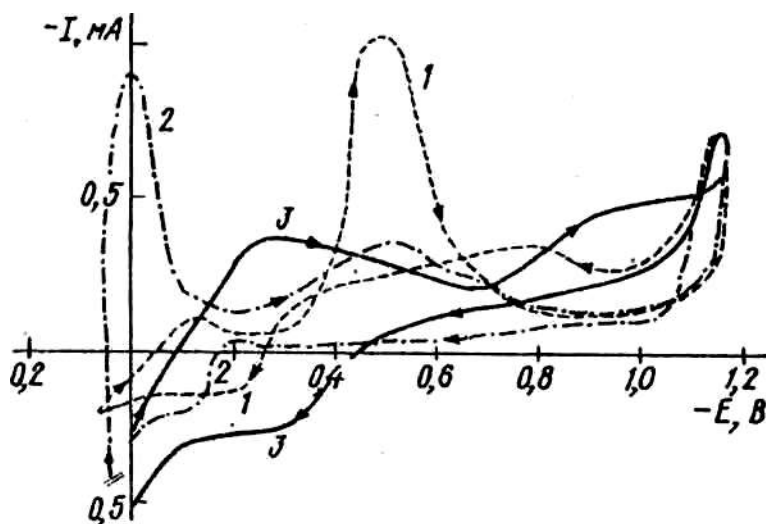


Рис. 4.20. Вольт-амперная циклограмма, полученная на медном электроде в растворе NaCl с концентрацией 0,05 моль/л (1) в присутствии 1 ммоль/л NJN-диметиланилина (2) и препарата 484 (3)

предположению о комплексообразовании препарата 484 с ионами Cu^+ и Cu^{2+} . Любопытно, что введение в раствор NaCl с концентрацией 0,05 моль/л типичного комплексообразователя 8-оксихинолина дает совершенно иную картину в анодной области I, E -зависимостей (рис. 4.21, кривая 2). Это соединение не влияет на $E_{\text{ст}}$ меди, но существенно ускоряет процесс ионизации металла за счет образования хорошо растворимых комплексов с ионами меди, преимущественно Cu^{2+} [327].

Таким образом, полученные данные приводят к выводу, что «электронный фактор» играет определяющую роль в проявлении поверхностно-активных свойств органических веществ на границе раздела металл – раствор. Вместе с тем механизм действия добавок может быть различным: от обычной «блокировки» (N,N-диметиланилин) до комплексообразования с ионами меди (II) (8-оксихинолин) или Cu^+ и Cu^{2+} (препарат 484). Последнее утверждение нуждается в экспериментальной проверке, поскольку необходимые на этот счет сведения в литературе отсутствуют.

Комплексообразование препарата 484 (полиметиленимино-N-дитио-кислоты) с ионами меди изучали амперометрическим и спектрофотокolorиметрическим методами.

Анализ вольт-амперных кривых показал (рис. 4.22), что на платиновом микроаноме на фоне CH_3COONa , NaCl и Na_3PO_4 исследуемое ПАВ дает анодную волну окисления, в кислых средах реактив разлагается. Известно, что в электрохимических условиях продуктами окисления органических соединений с тиольной и тионной группами является дисульфид, при более глубоком окислении – тионовые кислоты [328].

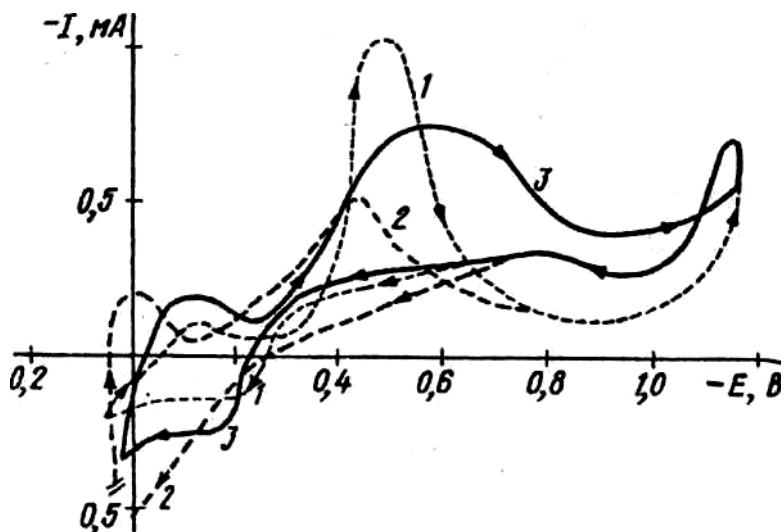


Рис. 4.21. Вольт-амперная циклограмма, полученная на медном электроде в растворе NaCl с концентрацией 0,05 моль/л (1) в присутствии 1 ммоль/л 8-оксихинолина (2) и 1 ммоль/л синтанола АЛМ-10 (3)

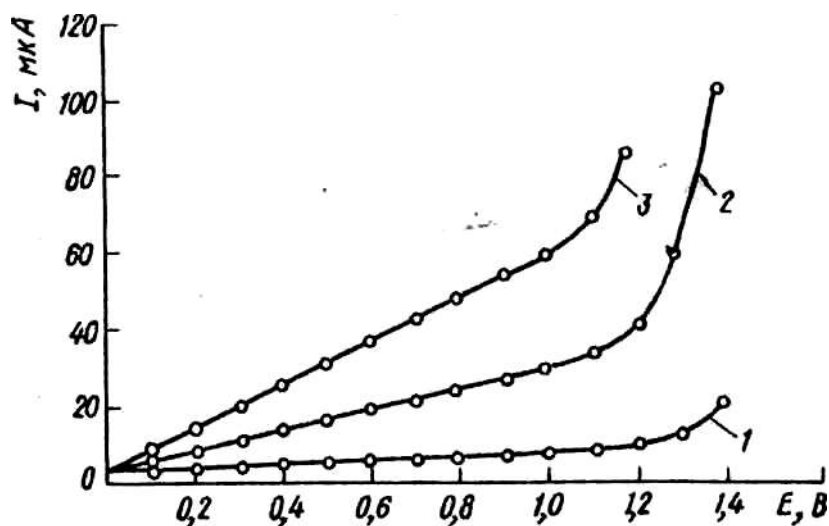


Рис. 4.22. Поляризационные кривые окисления препарата 484 на платиновом микроэлектроде в растворах 0,1 моль/л H_2SO_4 (1) и 0,1 моль/л NaCl (2, 3) при различных концентрациях органического вещества: 1, 2 — 0,1 ммоль/л; 3 — 0,2 ммоль/л

Вероятно, в данном случае площадка предельного тока при $E = 0,8 - 1,0$ В (рис. 4.22) отвечает образованию соответствующего дисульфида. Электрохимическая активность препарата 484, связанная с наличием дитиокарбаминатной группы, позволила изучить реакции его взаимодействия с ионами меди.

На рис. 4.23 представлены кривые амперометрического титрования раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ с концентрацией 10 ммоль/л изучаемым реагентом на фоне

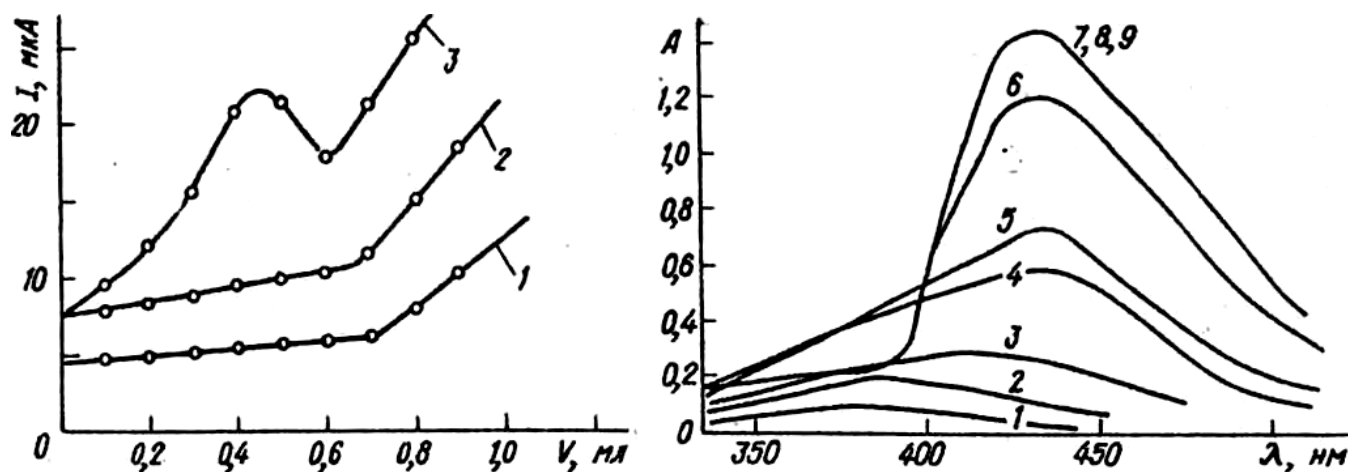


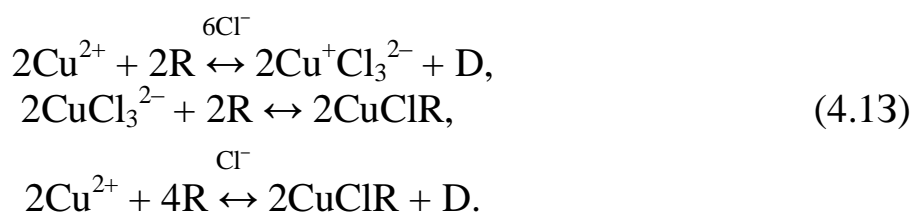
Рис. 4.23. Кривые амперометрического титрования 0,3 мл раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ с концентрацией 10 ммоль/л раствором препарата 484 (10 ммоль/л) на фоне:
1 — 2 моль/л CH_3COONa ; 2 — 0,1 моль/л Na_3PO_4 ; 3 — 3 моль/л NaCl

Рис. 4.24. Электронные спектры продуктов реакции взаимодействия препарата 484 с ионами меди при различном соотношении Cu^{2+} : R. Объем раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ с концентрацией 10 ммоль/л — 0,3 см³. Номера кривых соответствуют объему раствора препарата 484 с концентрацией 10 ммоль/л: 1 — 0,1 см³; 2 — 0,2; 3 — 0,3; 4 — 0,4; 5 — 0,5; 6 — 0,6; 7 — 0,7; 8 — 0,8; 9 — 0,9

CH_3COONa , NaCl и Na_3PO_4 . Резкое увеличение тока после достижения конечной точки титрования (КТТ) обусловлено окислением ПАВ на электроде, величина I прямо пропорциональна избыточной концентрации препарата 484. Соотношение компонентов в КТТ $[\text{Cu}^{2+}] : [\text{ПАВ}] = 1:2$. Представляет интерес различная форма кривых титрования в зависимости от природы фонового электролита (рис. 4.23). V-Образный вид I, V -кривых на фоне ацетат- и фосфат-ионов указывает на отсутствие промежуточных электрохимически активных комплексов. Радиоскопические исследования подтвердили накопление Cu (II) в ходе титрования, следовательно, в растворах CH_3COONa и Na_3PO_4 наиболее вероятно образование комплексного соединения CuR .

На фоне NaCl также образуется растворимый комплекс, но механизм взаимодействия совершенно другой вследствие увеличения потенциала системы $\text{Cu}^{2+}/\text{CuCl}_2^-$ и образования электрохимически активных продуктов. Появление четко выраженного «колокола» на кривых титрования (рис. 4.23) в присутствии избытка хлорид-ионов обусловлено возникновением при титровании сопряженной пары $\text{Cu}^{2+}/\text{CuCl}_2^-$. В этих условиях, вероятно, сначала протекает окислительно-восстановительная реакция с образованием Cu (I) и дисульфида (D). По мере увеличения соотношения концентраций компонентов до $[\text{Cu}^{2+}] : [\text{ПАВ}] = 1 : 1$ ток растет и достигает максимума. Светло-зеленый цвет раствора характерен для ионов CuCl_2^- , затем I падает, а КТТ фиксируется при мольном соотношении 1 : 2. Предполагаемый механизм окисления – восстановления с последующим комплексообразованием подтверждается спектрами ЭПР: наличие Cu (II) зафиксировано лишь при соотношении компонентов, соответствующих начальным точкам титрования: в КТТ и вблизи нее сигнал Cu (II) отсутствует.

Представляло интерес проследить механизм взаимодействия ПАВ с Cu (II) спектрофотометрически. На рис. 4.24 представлены электронные спектры продуктов реакции при различном соотношении $\text{Cu}^{2+} : \text{R}$. Кривые 1 – 9 соответствуют точкам амперометрической зависимости с одним индикаторным электродом на фоне NaCl (рис 4.23, кривая 3). При соотношении компонентов от 1 : 0,1 до 1 : 0,7 увеличивается интенсивность полосы поглощения при 395 нм. После соотношения 1 : 1 цвет раствора изменяется от зеленого до коричневого, максимум полосы сдвигается и устанавливается при 440 нм, что подтверждает стадийность реакции взаимодействия компонентов. На основании полученных экспериментальных данных можно предположить следующую схему взаимодействия Cu (II) с препаратом 484 в присутствии избытка хлорид-ионов:



Таким образом, препарат 484 в нейтральных средах, содержащих ионы хлора, образует комплексные соединения с ионами меди (I) и (II). В щелочных растворах комплексообразование возможно лишь с Cu (II). Это следует учитывать при разработке водных моющих растворов для очистки поверхности меди и ее сплавов.

Однако было бы неправильно связывать высокую моющую способность дитионатов только с комплексообразованием. По нашему мнению, оба эффекта являются следствием специфической адсорбции препаратов на поверхности металла. В пользу такого предположения свидетельствуют следующие факты.

— препарат 484, являющийся более слабым комплексообразователем с ионами меди по сравнению с трилоном Б и 8-оксихинолином, обеспечивает лучшее обезжиривающее действие;

— введение трилона Б, этилендиамина и других комплексообразователей в моющий раствор не приводит к росту очищающего действия электролита, содержащего дитионат^ы, повышая, однако, срок службы ВМР за счет связывания Си (II) в прочные комплексы и предотвращения таким образом, снижение концентрации препарата 484 в растворе.

Представленные выше данные приводят к выводу, что ВМР, обладающие высоким моющим действием в случае стали, будут достаточно эффективными и для меди. В пользу такого предположения свидетельствуют близкие значения резонансных потенциалов железа и меди, что предопределяет аналогичные условия проявления избирательной адсорбции органических соединений на этих металлах. Представляло интерес выяснить, в какой мере особенности адсорбционного поведения органических веществ сохраняются при переходе от меди к сплавам на ее основе, широко используемым в технике.

4.2.2.2. Латунь

Адсорбционное поведение органических веществ исследовали на порошке латуни, содержащей 40 % цинка (рис. 4.25). Γ, I -зависимости носят полиэкстремальный характер, что, вероятно, обусловлено адсорбцией органических молекул как на α - и β -фазах сплава [329], так и на поверхностных оксидах, представляющих собой, преимущественно ZnO и Cu₂O [330].

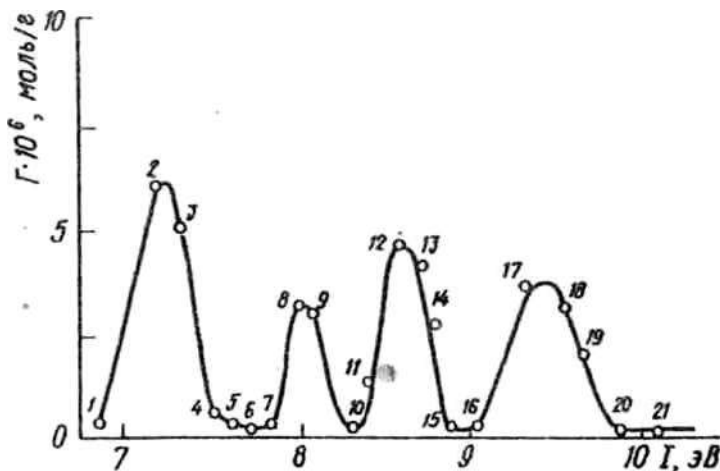


Рис. 4.25. Зависимость адсорбции органических веществ на латуни от их потенциалов ионизации. Фон 0,1 моль/л NaClO₄:

1 — бензидин; 2 — N,N-диметиланилин; 3 — дифениламин; 4 — α -нафтиламин; 5 — *m*-толуидин; 6 — анилин; 7 — α -нафтол; 8 — дибензофуран; 9 — пирогаллол; 10 — *p*-крезол; 11 — 2,8-диметилхинолин; 12 — хинолин; 13 — 1,2,3-бензотриазол; 14 — анисовый альдегида; 15 — 2,6-лутидин; 16 — 2-пиколин; 17 — фурфурол; 18 — бензамид; 19 — бензальдегид; 20 — бензонитрил; 21 — нитробензойная кислота

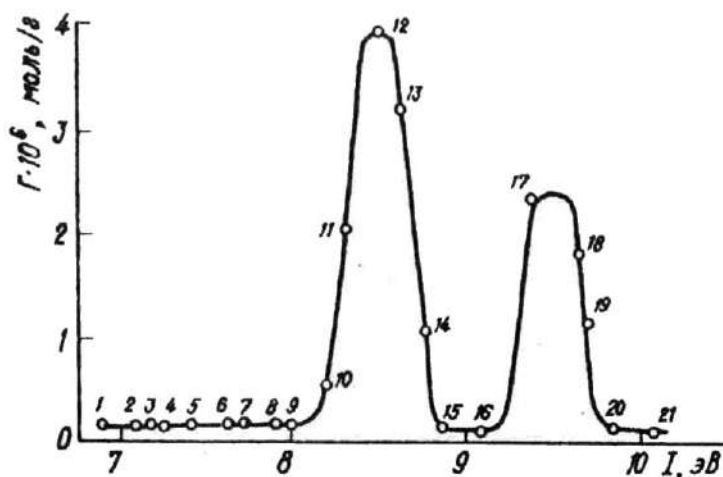


Рис. 4.26. Зависимость адсорбции органических веществ на цинке от их потенциалов ионизации. Фон 0,1 моль/л NaClO_4 . Обозначения те же, что и на рис. 4.25

N,N -диметиланилин и дифениламин. Это свидетельствует о необходимости введения в электролиты для очистки поверхности латуни органических веществ с потенциалами ионизации, близкими к 7,2 эВ, например препарата 484. Следует отметить достаточно высокую адсорбционную активность на латуни соединений с $I = 9,4$ эВ.

Примечательно, что подобные вещества практически не адсорбируются в нейтральных средах на меди, а также оксидах меди и цинка. Вместе с тем введение ионов цинка в электролит приводит к резкому росту адсорбции органических соединений с потенциалами ионизации 9,2 и 9,5 эВ. Вероятно, адсорбционный максимум для латуни при $I = 9,4$ эВ связан с формированием на поверхности сплава активных центров, электронное строение которых определяется в первую очередь цинком.

4.2.2.3. Нейзильбер

На рис. 4.27 представлены результаты исследования адсорбции органических соединений с потенциалами ионизации от 6,9 до 10 эВ на порошках нейзильбера (сплав МНЦ, медь – никель – цинк) и никеля [331]. Повышенной адсорбционной активностью на нейзильбере, как и на никеле, обладают вещества, имеющие значения I , равные 7,2; 7,9; 8,6; 9,0 и 9,4 эВ.

Очевидно, введение в никель меди и цинка, имеющих резонансные потенциалы, близкие к значениям адсорбционных пиков этого металла, не приводит к появлению дополнительных экстремумов на Γ, I -кривой. Максимальная адсорбция на нейзильбере, как и в случае латуни, наблюдается при $I = 7,2$ эВ. Остальные пики менее резко выражены, а пик при 8,0 эВ сдвинут относительно никеля на ОД — 0,2 эВ.

Сложный характер адсорбционных зависимостей связан, по-видимому, с тем, что поверхность воздушно-окислительного порошка никеля покрыта

Сопоставление полученных данных с результатами адсорбционных исследований на Cu , CuO_2 (см. рис. 3.13), Zn и Zn(OH)_2 (рис. 4.26) приводит к выводу о том, что на поверхности латуни адсорбционно активны вещества с потенциалами ионизации, близкими к резонансным потенциалам указанных металлов и оксидов. Вместе с тем наибольшую способность к избирательной адсорбции, как и в случае меди, проявляют

оксидами металла (NiO и Ni(OH)_2 [332], создающими дополнительные адсорбционные центры на никеле и нейзильбере. Кроме того, следует учесть, что, согласно [333], формирование оксидов никеля протекает стадийно с образованием нестехиометрических соединений. На основании полученных данных можно предположить, что органические вещества с потенциалами ионизации 7,2 и 8,0 эВ будут эффективными в случае не только железа, меди и латуни, но также никеля и его сплавов

4.2.2.4. Бронза

Сопоставление полученных адсорбционных данных с результатами измерений на меди (см. рис. 3.13) и олове (см. рис. 3.20) показывает, что независимо от процентного содержания компонентов в сплаве на его поверхности избирательно адсорбируются соединения с потенциалами ионизации, близкими к 7,25 и 8,0 эВ. При этом с увеличением процентного содержания олова первый максимум на Γ, I -кривой, отвечающий $I_r(\text{Cu})$, снижается.

Характерно, что в зависимости от состава сплава третий экстремум на адсорбционных зависимостях проявляется при $I = 9,6$ либо $10,0$ эВ. Последнее значение соответствует резонансному потенциалу Sn_2O и может быть обусловлено наличием на поверхности бронз диоксидов олова. В то же время для эвтектоидных составов сплава на поверхности порошка не удалось обнаружить адсорбционные явления, свойственные Sn_2O . Рентгеноструктурный анализ сплавов показал, что желтая бронза (содержание олова в сплаве 25 – 26,5 %) соответствует составу $\beta\text{-CuSn}$, кристаллическая решетка орторомбическая. По данным [334], при этом составе бронза имеет двухфазную структуру, включающую α -твердый раствор и эвтектоид $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$.

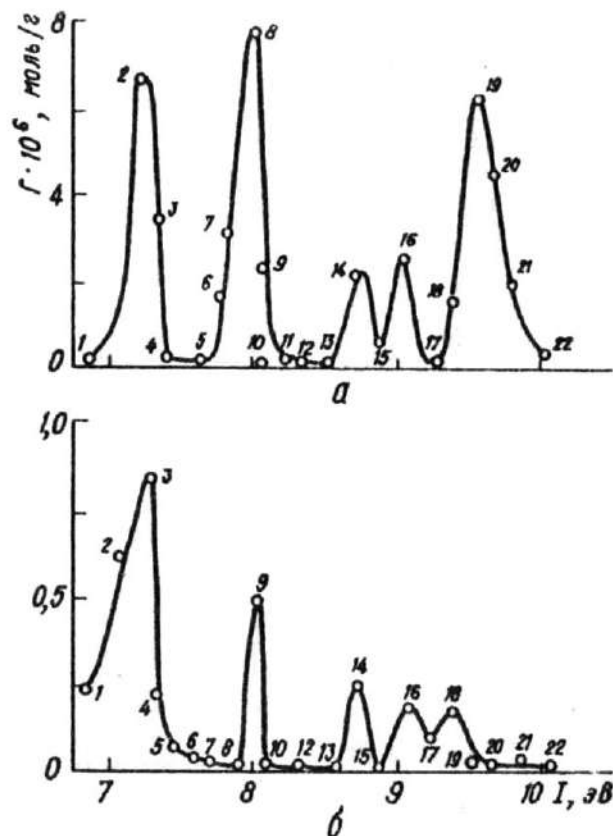


Рис. 4.27. Зависимость адсорбции органических веществ от их потенциала ионизации на порошке никеля (а) и нейзильбера (б):

1 – бензидин; 2 – N,N-диметиланилин; 3 – дифениламин; 4 – а-нафтиламин; 5 – м-толуидин; 6 – анилин; 7 – α -нафтол, 8 – флороглюцин; 9 – пирогаллол; 10 – пирокатехин; 11 – п-крезол; 12 – резорцин; 13 – фенол; 14 – хинолин; 15 – 2,6- лутидин, 16 – 2-пиколин; 17 – фурфурол; 18 – пиридин; 19 – бензамид; 20 – бензальдегид; 21 – нитробензойная кислота. Фоновый электролит – 0,1 моль/л NaClO_4

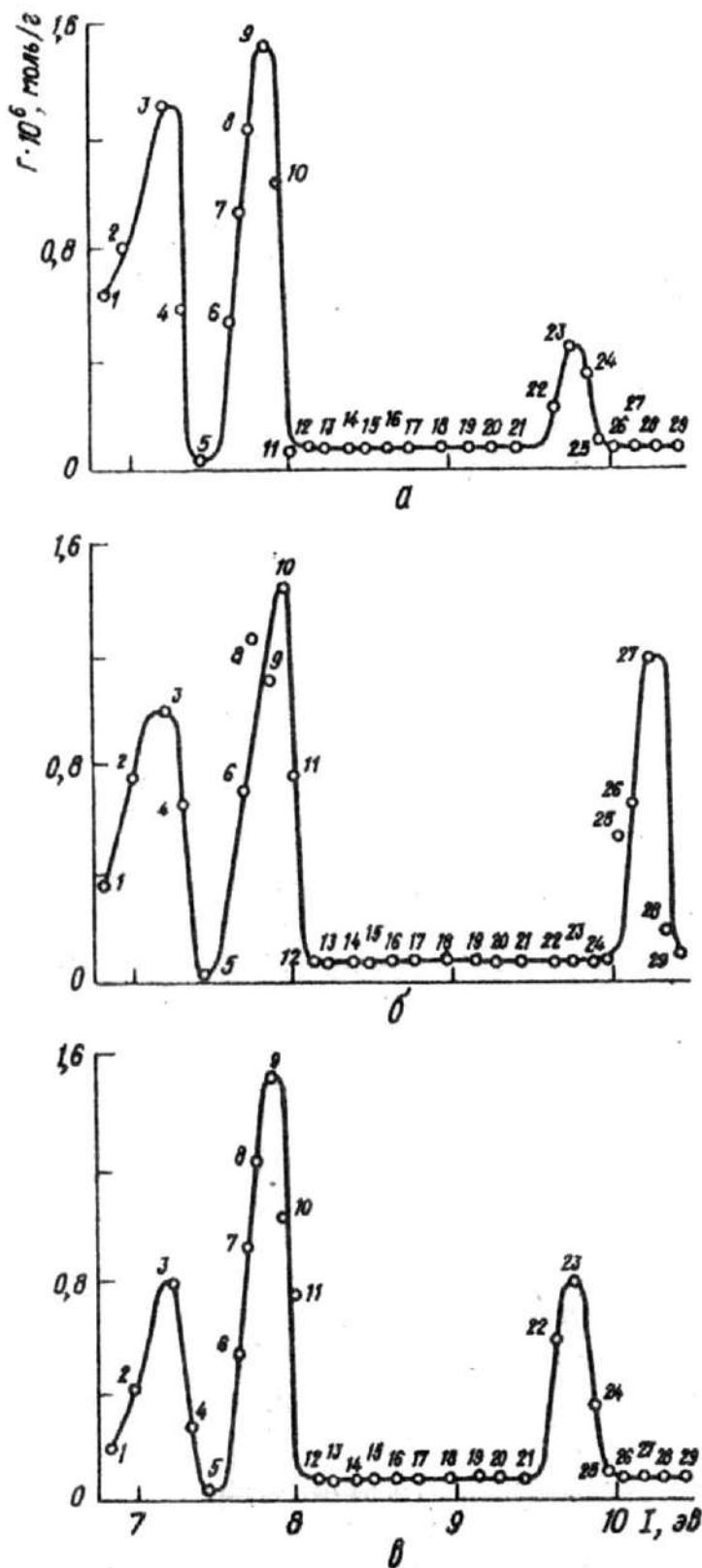


Рис. 4.28. Зависимость адсорбции органических веществ от их потенциала ионизации на порошке бронзы различного состава:

а – 26 % Sn – 74% Cu; *б* – 38 % Sn – 62 % Cu; *в* – 98 % Sn – 2 % Cu в 0,1 моль/л NaClO₄; 1 – бензидин; 2 – N,N-диметиланилин; 3 – дифениламин; 4 – α -нафтиламин; 5 – *м*-толуидин; 6 – анилин; 7 – индол; 8 – α -нафтол; 9 – флороглюцин; 10 – α -метилнафталин; 11 – пирогаллол; 12 – *п*-крезол; 13 – резорцин; 14 – фенол; 15 – хинолин; 16 – анисовый альдегид; 17 – 2,6-лутидин; 18 – 2-пиколлин; 19 – фурфурол; 20 – пиридин; 21 – бензамид; 22 – бензальдегид; 23 – нафтохинон; 24 – бензонитрил; 25 – нитробензойная кислота; 26 – динитробензол; 27 – динитротолуол; 28 – пикриновая кислота; 29 – *п*-нитробензальдегид

Следует предположить, что экстремумы при 9,6 эВ связаны с проявлением избирательной адсорбции на химических соединениях олова с медью.

Таким образом, при сохранении общих закономерностей, характерных для сплавов меди (избирательная адсорбция органических веществ с *I*, равным 7,2 – 7,3 и 7,9 – 8,0 эВ), в зависимости от состава бронзы на ее поверхности могут концентрироваться соединения, имеющие потенциалы ионизации 9,6 и 10,0 эВ. Последнее необходимо учитывать при подборе компонентов моющих растворов, ингибиторов электрокристаллизации и коррозии оловянных бронз.

4.2.2.5. Алюминий

Как видно из рис. 4.29, адсорбция органических веществ на алюминии носит избирательный характер. Полиэкстремальный характер полученных Γ , ϵ -зависимостей обусловлен, очевидно, структурой оксидной пленки на поверхности алюминия, состоящей, как известно [335 – 339], из плотного слоя полупроводниковой природы, непосредственно примыкающей к поверхности металла (барьерный слой), и более рыхлой наружной пленки, свойства которой зависят от состава раствора. Анализ адсорбционных изотерм для веществ, проявляющих максимальное взаимодействие с поверхностью, показал, что все они могут быть описаны уравнением Фрумкина при параметрах, приведенных в табл. 4.10, 4.11.

Т а б л и ц а 4.10. Адсорбционные характеристики некоторых органических веществ на алюминии в растворе NaCl с концентрацией 0,1 моль/л

Вещество	I , эВ	a	$\Gamma_{\infty} \cdot 10^{-6}$, моль/г	B , л/моль	$-\Delta G_a^{\circ}$, кДж/ моль
1-Метилнафталин	7,96	2,0	0,19	1250	28,9
2-Аминопиридин	8,34	1,6	0,60	1040	27,5
2,8-Диметилхинолин	8,34	1,9	2,0	350	24,8
Бензойная кислота (диссоциированная)	9,4	0,5	8,0	190	23,3

Т а б л и ц а 4.11. Адсорбционные характеристики некоторых органических веществ на алюминии в растворе Na₂SO₄ с концентрацией 0,1 моль/л

Вещество	I , эВ	a	$\Gamma_{\infty} \cdot 10^{-6}$, моль/г	B , л/моль	$-\Delta G_a^{\circ}$, кДж/ моль
2,8-Диметилхинолин	8,34	1,1	1,4	1170	27,9
2-Аминопиридин	8,34	-2,0	0,4	400	25,2
Бензальдегид	9,51	-0,2	1,0	2200	29,5

При сопоставлении данных, приведенных на рис. 4.29, в табл. 4.10 и 4.11, можно видеть, что независимо от природы электролита на алюминии наблюдаются экстремумы при резонансных потенциалах 7,25; 7,96; 8,34; 9,4 – 9,5 эВ. Введение в раствор в качестве фонового электролита Na₂SO₄ вместо NaCl приводит к сдвигу последнего адсорбционного максимума на 0,1 эВ в сторону увеличения значений I_r . Последнее может быть обусловлено адсорбцией органических веществ на активных центрах, представляющих собой поверхностные соединения типа Al₂(SO₄)₃·18H₂O [325] и Na₃Al(SO₄)₃·12H₂O [340].

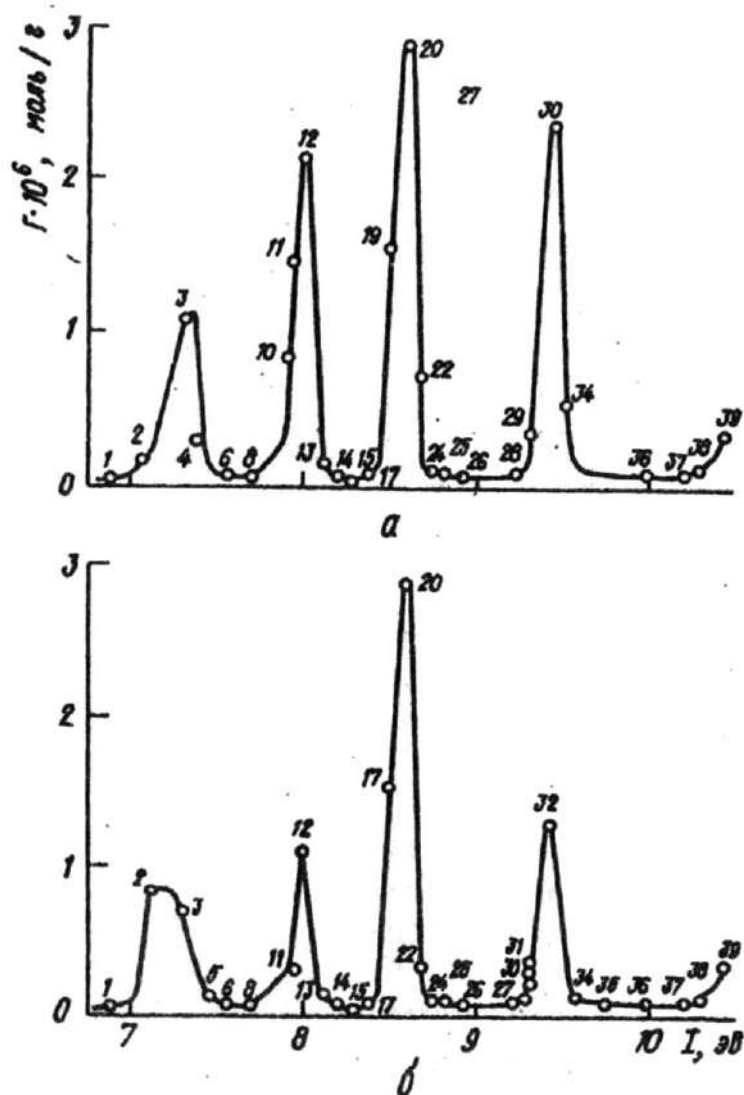
Образование труднорастворимых поверхностных соединений и изменение состава оксидной пленки на алюминии особенно характерны для ряда неорганических соединений, широко применяемых в обезжиривающих составах, и прежде всего для силиката натрия [341].

Это соединение так же, как фосфаты и карбонаты натрия, подщелачивая водный раствор в результате гидролиза, способствует образованию на поверхности барьерного слоя гидраргиллитов и гидроалюминатов [338 – 342], которые существенным образом могут изменять адсорбционные свойства поверхности алюминия.

На рис. 430 приведены результаты адсорбционных исследований на порошках алюминия, предварительно обработанных в растворах Na_2SiO_3 (а), Na_3PO_4 (б) и $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (в) с концентрацией 0,1 моль/л. Сопоставление данных рис. 4.29 и 430 показывает, что обработка поверхности алюминия щелочными растворами резко изменяет его адсорбционную способность. При этом, однако, во всех случаях сохраняются экстремумы при $I = 7,2$ и $8,0$ эВ. Как известно, I_r оксида алюминия равен $8,0$ эВ [343], тогда адсорбционный максимум при $I = 7,2$ эВ можно принять за «резонансный» потенциал металла. Вместе с тем необходимо учесть, что в щелочных растворах непосредственный контакт металла с электролитом отсутствует из-за наличия барьерного слоя толщиной до 9 нм [338]. Поэтому максимум при $7,2$ эВ может быть идентифицирован как

I_r собственного металла, если предположить, следуя Ф. Ф. Волькенштейну [78], что полупроводниковый чехол является как бы прозрачным и не

Рис. 4.29. Зависимость адсорбции органических веществ от их потенциала ионизации на порошке алюминия из раствора NaCl с концентрацией 0,1 моль/л (а) и растворе Na_2SO_4 с концентрацией 0,1 моль/л (б):



1 – бензидин; 2 – N,N-диметиланилин; 3 – дифениламин; 4 – α -нафтиламин; 5 – м-толуидин; 6 – анилин; 7 – индол; 8 – α -нафтол; 9 – флороглюцин; 10 – 8-оксихинолин; 11 – дибензофуран; 12 – метилнафталин; 13 – пирогаллол; 14 – пирокатехин; 15 – дифенилоксид; 16 – анизол; 17 – *n*-крезол; 18 – резорцин; 19 – 2-аминопиридин; 20 – 2,8-диметилхинолин; 21 – 8-метилхинолин; 22 – фенол; 23 – хинолин; 24 – анисовый альдегид; 25 – 1,2, 3-бензотриазол; 26 – 2,6-лутидин; 27 – 2-пиколин; 28 – фурфурол; 29 – пиридин; 30 – бензойная кислота; 31 – бензамид; 32 – бензальдегид; 33 – 1,4-нафтохинон; 34 – бензонитрил; 35 – нитробензол; 36 – нитробензойная кислота; 37 – 2,4-динитротолуол; 38 – пикриновая кислота; 39 – *n*-нитробензальдегид

препятствует проявлению электронного строения объемной фазы – металла. Подобное предположение адекватно лишь в случае, если взаимодействие металл – органическая молекула возникает не в силу электронных переходов, а в результате проявления дальнедействующих сил.

Не исключено, что «резонансные» потенциалы 7,2 и 8,0 эВ отвечают адсорбционным свойствам самого барьерного слоя.

Положение и количество последующих адсорбционных максимумов на Γ , I -зависимостях в щелочных растворах (рис. 4.30) определяется природой анионов электролита. Расчеты адсорбционных параметров органических веществ, наиболее сильно взаимодействующих с поверхностью алюминия, обработанной щелочными растворами, приведены в табл. 4.12.

Таким образом, в зависимости от природы фонового электролита способность к избирательной адсорбции на алюминии могут проявлять различные соединения. Вместе с тем общим для всех электролитов являются адсорбционные максимумы в случае веществ с I , равным примерно 7,2 и 7,9 эВ. Учитывая, что технические моющие средства содержат электролиты различного анионного состава, подобные органические соединения могут оказаться эффективными детергентами.

Т а б л и ц а 4.12. Адсорбционные параметры органических веществ, наиболее сильно взаимодействующих с поверхностью алюминия, обработанной щелочными растворами

Вещество	I , эВ	a	$\Gamma_{\infty} \cdot 10^{-6}$, моль/г	B , л/моль	$-\Delta G_a^{\circ}$, кДж/моль
Тринатрийфосфат (0,1 моль/л)					
N,N-диметиланилин	7,14	1,9	2,0	100	21,8
α -Метилнафталин	7,96	0,9	0,2	4880	31,5
Бензальдегид	9,51	1,4	2,2	80	21,2
Нитробензол	9,85	1,4	2,0	100	21,8
Пирофосфат натрия (0,1 моль/л)					
2-Аминопиридин	8,34	2,0	0,8	410	25,2
2,6-Лутидин	9,85	1,6	0,5	600	26,2
Бензальдегид	9,51	1,0	4,6	300	25,5
Метасиликат натрия (0,1 моль/л)					
Хинолин	8,62	1,3	8,3	80	21,0
2,6-Лутидин	8,85	2,0	0,8	580	26,1
Фурфурол	9,21	1,2	1,1	130	22,7
Бензонитрил	9,71	0,8	0,6	350	24,8

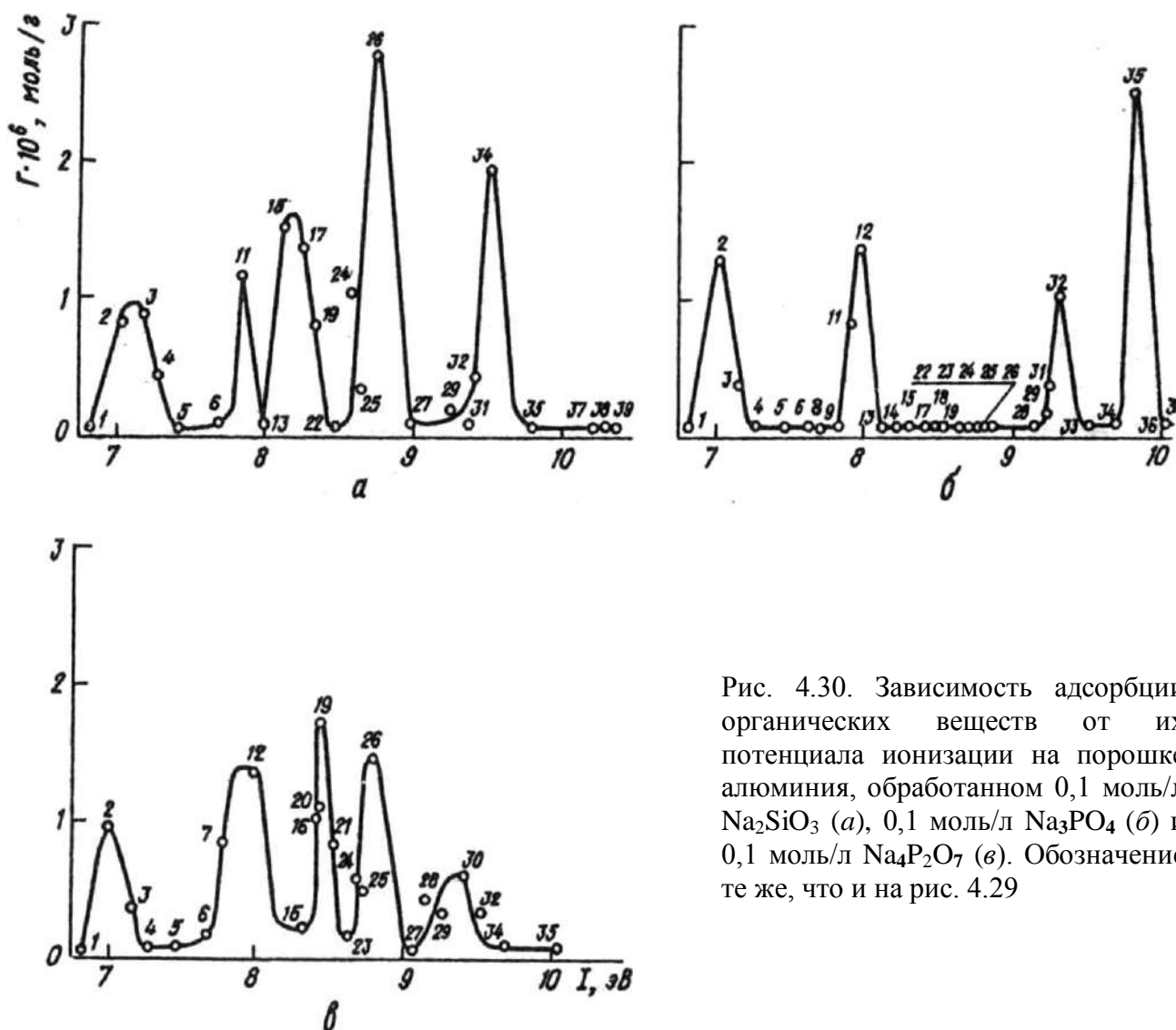


Рис. 4.30. Зависимость адсорбции органических веществ от их потенциала ионизации на порошке алюминия, обработанном 0,1 моль/л Na_2SiO_3 (а), 0,1 моль/л Na_3PO_4 (б) и 0,1 моль/л $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (в). Обозначение те же, что и на рис. 4.29

4.23. АДСОРБЦИЯ И ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

4.2.3.1. Олово

Известно, что для получения компактных осадков олова в сульфатные электролиты лужения вводят одновременно несколько органических соединений различных классов. Необходимыми компонентами при этом являются вещества, образующие коллоидные растворы (клей, желатин, декстрин) или смачиватели неионогенного типа (синтанолы). В присутствии только этих добавок образуются плотные мелкокристаллические осадки и на поляризационной кривой появляется четко выраженная площадка предельного тока. Для получения блестящих покрытий рекомендуется дополнительно вводить одно или несколько гетероорганических соединений, молекулы которых содержат атомы азота или кислорода.

Однако экспериментальные данные показывают, что не все из подобных веществ влияют на кинетику электрокристаллизации и структуру осадка. Во многих случаях даже близкие по составу и строению вещества действуют

по-разному.

Учитывая экстремальный характер зависимости $\Gamma(I)$ (рис. 3.22), а также то, что кинетические особенности разряда ионов металла во многом определяются адсорбцией органических соединений на поверхности электрода, можно ожидать, что степень ингибирования процесса электровосстановления Sn^{2+} должна коррелировать с электронным строением адсорбата.

Адсорбционное поведение органических соединений на олове в основном рассмотрено в гл. 3. Показано, что полиэкстремальный характер $-\Delta G_A(I)$ - или $\Gamma(I)$ -зависимостей не всегда связан с существованием на поверхности различных адсорбционных центров, а может быть обусловлен взаимодействием электронов адсорбента и адсорбата, находящихся на вырожденных по отношению друг к другу, но различных по энергетике уровнях. Резонансные потенциалы металлов могут линейно зависеть от потенциала электрода. Последнее необходимо учитывать при выборе смачивателей в процессах электрохимического обезжиривания, и особенно, катодного выделения металлов, так как при изменении концентрации потенциал определяющих ионов в растворе и поляризации электрода условия проявления избирательной адсорбции и, следовательно, смачивающего и ингибирующего эффектов могут измениться. На рис. 4.31 приведены поляризационные кривые электроосаждения олова из раствора SnSO_4 с концентрацией 0,5 моль/л, содержащего 0,5 моль/л H_2SO_4 в присутствии органических веществ со значениями I_r близкими к 7,9 эВ, оказывающими максимальное воздействие на кинетику разряда ионов Sn^{2+} (рис. 4.32).

Как видно из рис. 4.31, область действия ингибирующих добавок различна, что может быть связано с изменением I_r олова. Так, в отсутствие поляризации с ростом концентрации SnSO_4 в растворе до 0,5 ммоль/л I_r металла возрастает на 0,1 эВ и достигает 8,03 эВ. По мере смещения потенциала электрода в катодную область значение I_r олова уменьшается согласно соотношению (3.46) и при $E = -0,44$ В (х.с.э.) равно 8,0 эВ, что отвечает потенциалу ионизации дифениламина, а следовательно, области максимальной адсорбции этого соединения. Дальнейшая поляризация до $E = -0,51$ В изменяет I_r до значения 7,93 В, соответствующего I индола, а при $E = -0,70$ В резонансный потенциал олова равен потенциалу α -нафтола (7,76 эВ). Совместное введение указанных веществ в электролит лужения позволяет получить низкий адсорбционный ток в диапазоне потенциалов $-0,41 \dots -0,75$ В.

Несколько иначе должны вести себя соединения с потенциалами ионизации, близкими к 9,6 эВ, образующие второй максимум на Γ , I -кривой (см. рис. 3.22). Поскольку положение второго резонансного потенциала олова не зависит от E [217], введение в электролит соединений с потенциалами ионизации, близкими к 9,6 эВ, должно было дать широкую область ингибирования. Однако, как видно из рис. 4.33, такой характер поляризационных кривых наблюдается лишь в случае высокомолекулярных веществ или смеси нескольких соединений при концентрациях, близких к насыщению. Очевидно, для относительно высокоскоростного процесса разряда ионов Sn^{2+} независимость I от E достигается только при $\Theta \cong 1$.

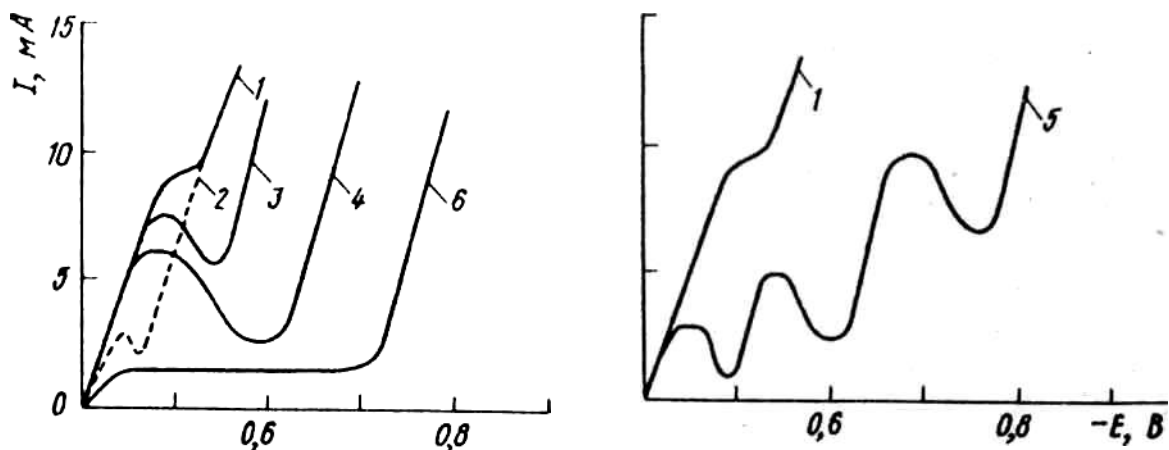


Рис. 4.31. Поляризационные кривые электроосаждения олова из раствора 0,5 моль/л H_2SO_4 + 0,5 моль/л SnSO_4 :

1 – без добавок; 2 – дифениламин (насыщенный); 3 – индол (10^{-3} моль/л); 4 – α -нафгол (10^{-3} моль/л); 5 – дифениламин (насыщенный) + индол (10^{-3} моль/л) + α -нафгол (10^{-3} моль/л); 6 – дифениламин (насыщенный) + индол ($2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) + α -нафгол ($5 \cdot 10^{-3}$ моль/л)

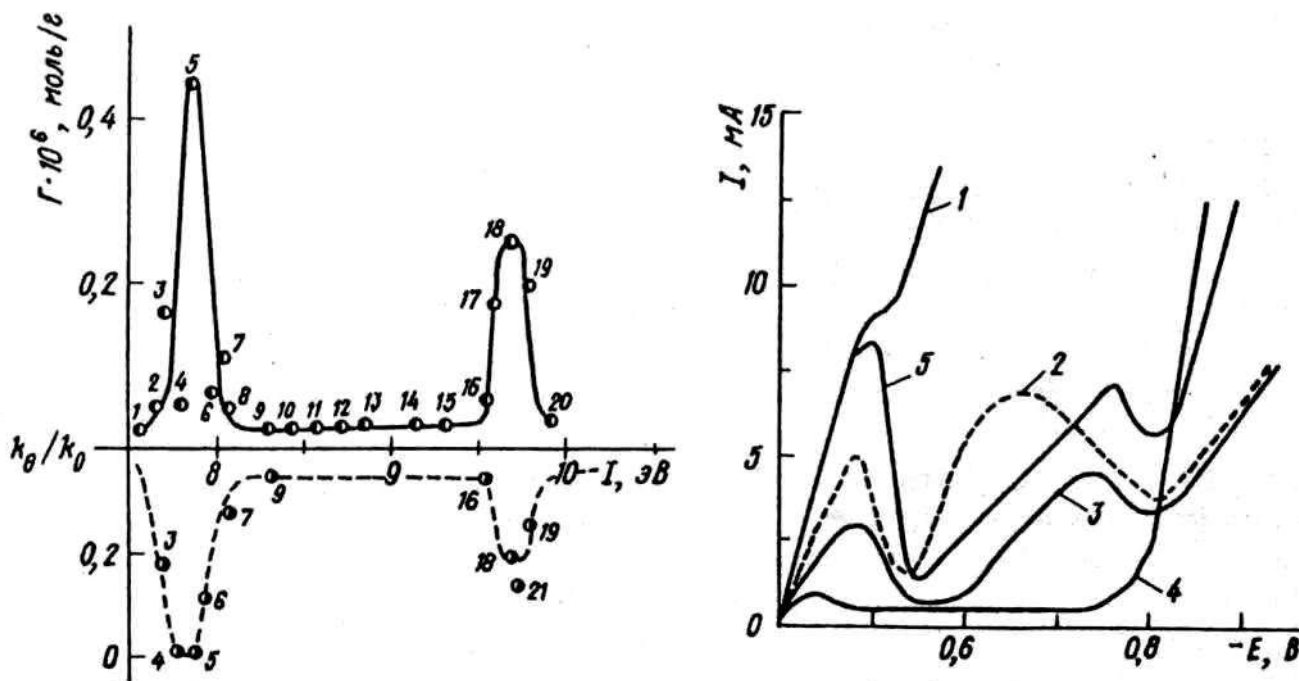


Рис. 4.32. Зависимость адсорбции органических веществ и относительной константы скорости разряда ионов олова от потенциала ионизации соединений. Обозначения те же, что и на рис. 4.28

Рис. 4.33. Поляризационные кривые электроосаждения олова из раствора 0,5 моль/л H_2SO_4 + 0,5 моль/л SnSO_4 :

1 – без добавок; 2 – ДС-10 (3 г/см³); 3 – пропоний-9 (3 г/см³); 4 – нафтохинон, бензонитрил, бензальдегид, пиколлин (насыщенный); 5 – нафтохинон, бензонитрил (насыщенный)

При изучении влияния избирательной адсорбции органических веществ на кинетику электроосаждения металлов возникает вопрос о природе наблюдаемых эффектов, однако получить достоверную информацию о механизме процесса из вольт-амперных зависимостей невозможно [344].

На рис. 4.34 приведены данные, полученные кулоностатическим методом, по влиянию соединений с потенциалами ионизации, близкими к 7,9 и эВ, на кинетику разряда ионов олова. Электрохимические параметры неингибированного процесса: плотность тока обмена $i = 9,86 \cdot 10^{-2}$ А/см², константа скорости $k_0 = 1,45 \cdot 10^{-2}$ см/с, емкость двойного электрического слоя $C_0 = 46,6$ мкФ/см². Как видно, все избирательно адсорбирующиеся на олове вещества значительно тормозят электродные реакции, причем во всех случаях наблюдается отклонение от уравнения «блокировки», выраженного в виде $k_\Theta = k_0 \cdot (1 - \Theta)$ (k_Θ — константа скорости ингибированного процесса).

Максимальное торможение, как и следовало ожидать (рис. 4.34), вызывают вещества катионного типа (пропони-9) или способные к протонизации в кислой среде, адсорбция которых на электроде сдвигает потенциал в плоскости локализации активированного комплекса в положительную сторону (индол, 2-пиколлин). Вместе с тем ингибирующее действие дифениламина, находящегося в растворе в виде катионов, выражено слабее, чем нейтральных молекул флороглюцина. Это можно объяснить несоответствием значений Θ , определенных с помощью модели двух параллельных конденсаторов, и истинной степенью заполнения электрода адсорбатом.

Поскольку потенциал электрода в фоновом электролите на 0,2 – 0,25 В аноднее ПНЗ олова, то поверхность металла несет небольшой положительный заряд. В этом случае молекулы ароматических соединений адсорбируются в планарной и вертикальной ориентациях [249]. При плоском расположении специфическая адсорбция веществ за счет π -электронного взаимодействия с металлом может не изменять дифференциальную емкость и не сказаться на значении Θ , определенном из соотношения $\Theta = (C_0 - C) / (C_0 - C')$ [50].

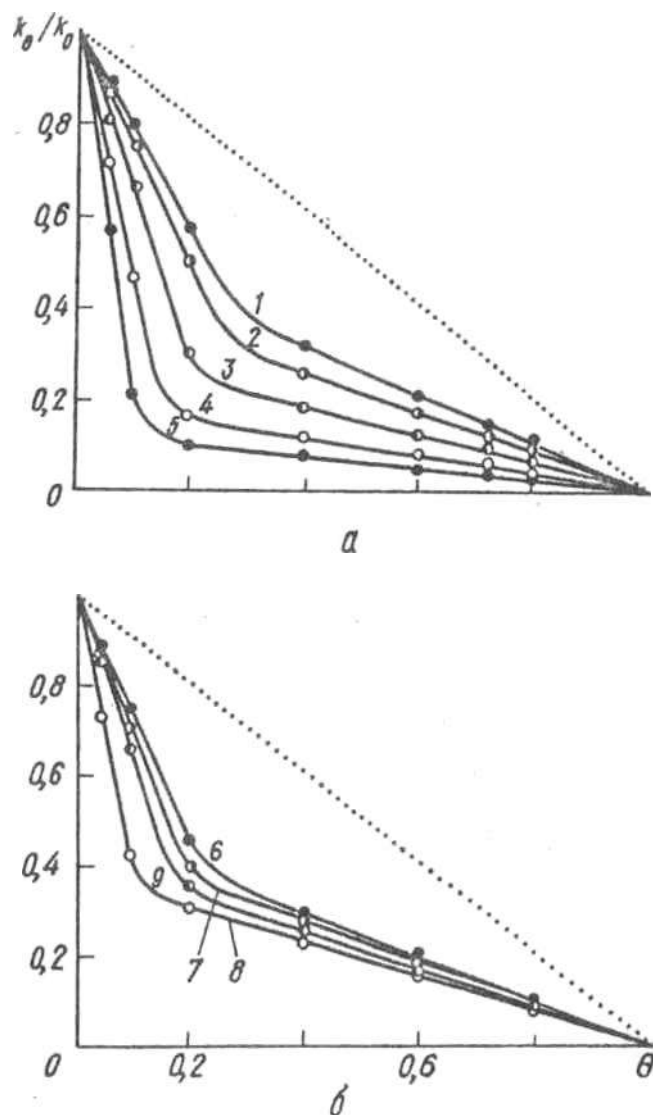


Рис. 4.34. Зависимость относительных констант скорости разряда ионов олова от степени заполнения электрода:

1 — α -нафтолом; 2 — пирогаллолом; 3 — дифениламином; 4 — флороглюцином; 5 — индолом; 6 — бензальдегидом; 7 — бензонитрилом; 8 — пиколлин; 9 — пропони-9

Наряду с этим необходимо учитывать возможность образования водородных связей между молекулами флороглуцина и оксида олова, формирующегося на поверхности электрода при стационарном потенциале [271].

Можно предположить, что энергия адсорбции флороглуцина состоит из энергии взаимодействия с ювенильной поверхностью за счет виртуального туннелирования электрона с занятых состояний металла на занятые состояния адсорбата (эффект Нечаева) и энергии водородной связи, возникающей между ОН-группами оксибензола и «оксидным чехлом» на электроде.

Таким образом, на кинетику электровосстановления ионов олова влияют вещества, избирательно адсорбирующиеся на электроде. Такие соединения существенно воздействуют и на структуру катодных отложений металла. Так, в присутствии органических веществ со значением I , равным 7,8 и 8,0 эВ, осадки, полученные из сульфатного электролита лужения, становятся светлыми, плотными и мелкокристаллическими. Введение соединений с $I = 9,5 - 9,7$ эВ делает осадок компактным, равномерным и полублестящим. Однако, устанавливая корреляции между электронным строением, адсорбционной активностью, смачивающими и ингибирующими свойствами органических веществ, следует учитывать, что однозначная связь, по-видимому, существует лишь между адсорбционными и смачивающими эффектами (изменение степени заполнения поверхности вызывает соответствующее изменение удельной свободной энергии границы раздела фаз и, как следствие, определяет условия смачивания и растекания).

Правомерность применения развитого подхода к выбору ингибиторов электроосаждения и коррозии металлов требует для каждого конкретного случая специального анализа, так как механизм действия органических молекул на кинетику электрохимических процессов может быть различным.

4.2.3.2. Цинк

На поверхности цинкового порошка из водных растворов избирательно адсорбируются органические вещества с потенциалами ионизации, близкими к 8,2 и 9,4 эВ (рис. 4.26). Теоретический расчет I_r цинка (табл. 3.4) дает значение 7,6 эВ; последнее позволяет предположить, что максимум при $I = 8,2$ эВ отвечает ювенильной поверхности металла. Однако систематические исследования на оксидах и гидроксидах цинка [47] показали, что значение I_r ZnO равно 8,0 эВ. В то же время, как отмечалось, введение ионов цинка в фоновый электролит приводит к резкому росту адсорбции соединений с $I = 9,3 - 9,5$ эВ и снижению максимума при 9,2 эВ. В соответствии с этим экстремум при 9,2 эВ следует, вероятно, отнести к хемосорбции органических веществ на металле.

В связи с существованием на поверхности цинка различных по свойствам адсорбционных центров можно предположить, что органические соединения по-разному влияют на электроосаждение этого металла в зависимости от характера их

адсорбции. Действительно, установлено [190], что нехемосорбирующиеся вещества не влияют на структуру осадков цинка вплоть до концентраций 0,1 моль/л. В присутствии соединений, адсорбирующихся специфически на оксидных соединениях (*n*-крезол, анизол), осадки становятся более мелкокристаллическими и полублестящими. Оптимальная концентрация добавок составляет $10^{-3} - 10^{-2}$ моль/л.

Вещества, адсорбирующиеся специфически на чистой поверхности цинка (бензофенон, фурфурол, бензальдегид), даже в небольших концентрациях (10^{-3} моль/л) ухудшают структуру осадков.

Избирательность в действии органических веществ сказывается также на кинетике процесса. Как показано [190], изменение скорости катодного процесса наблюдается только в присутствии веществ, адсорбирующихся специфически на поверхностных оксидах (рис. 4.35). Остальные добавки не влияют на катодную поляризацию даже при больших концентрациях. Это подтверждается также данными кулоностатических измерений влияния органических добавок в сульфатный электролит цинкования на степень ингибирования процесса разряда ионов Zn^{2+} (k_{Θ}/k_0) [345]. Результаты измерений, а также данные о поверхностном натяжении (σ) на границе раздела воздух / электролит цинкования с добавками соответствующих ПАВ и об изменении емкости двойного электрического слоя в результате адсорбции органических соединений ($C^{\circ} - C$) представлены в табл. 4.13. Степень ингибирования немонотонно зависит от потенциала ионизации ПАВ. Максимальное тормозящее действие оказывают синтанол ДС-10 и ТБАБ, потенциалы ионизации которых совпадают с резонансным потенциалом цинка (9,4 эВ). При отклонении от I_r в ту или иную сторону независимо от природы ПАВ ингибирующий эффект ослабевает. Значения k_{Θ}/k_0 коррелируют с адсорбционной активностью молекул ПАВ на цинковом электроде, о величине которой можно судить по изменению дифференциальной емкости.

Считается, что концентрирование ПАВ на границе раздела металл / раствор происходит в результате специфической и физической адсорбции, обусловленной гидрофобным взаимодействием углеводородных цепей молекул органических соединений. О величине последнего судят, как правило, по изменению поверхностного натяжения на границе раздела воздух / раствор ПАВ. Из табл. 4.13 видно, что поверхностное натяжение растворов ПАВ не может служить критерием выбора добавок для ингибирования процесса электроосаждения цинка. Действительно, в присутствии лаурилсульфата натрия $\sigma = 28,7$ мН/м, а $k_{\Theta}/k_0 = 0,86$, в то время как при введении ВИС-15 $\sigma = 61,2$ мН/м, а $k_{\Theta}/k_0 = 0,63$.

Т а б л и ц а 4.13. Потенциалы ионизации ПАВ, адсорбционные и кинетические характеристики соответствующих электролитов цинкования

Вещество	I , эВ	k_0/k_0	$C^\circ - C$, мкФ/см	$\sigma \cdot 10^3$, Н/м
Препарат ОС-20	9,2	0,92	0,84	41,7
Синтанол АЦСЭ-20	9,25	0,71	2,7	44,6
Синтанол АЦСЭ-12	9,25	0,62	5,2	36,0
Феноксол ВИС-15	9,3	0,63	5,5	61,2
Тетрабутиламмоний бромистый (ТБАБ)	9,4	0,58	53	653
Синтанол ДС-10	9,4	0,34	9,0	32,8
Флотореагент ААК	9,5	0,75	4,0	58,8
Полиэтиленгликоль ПЭГ-115	9,5	0,80	1,4	28,7
Лаурилсульфат натрия	9,5	0,86	1,4	28,7
Диспергатор НФ	9,5	0,89	1,5	66,9

Таким образом, наблюдаемые отличия в действии ПАВ на разряд ионов цинка при постоянной концентрации добавок связаны со специфической адсорбцией органических соединений на электроде.

На рис. 4.36 приведена обобщенная зависимость степени ингибирования катодного процесса от потенциалов ионизации добавок, из которого видно, что основным фактором, определяющим тормозящее действие органических соединений, независимо от их природы и размера молекулы, является электронное строение этих молекул. При этом не играет существенной роли заряд частиц адсорбата. Точки, относящиеся к неионогенным и ионогенным веществам, описываются зависимостью, минимум которой расположен при 9,4 эВ.

Таким образом, на процесс электроосаждения цинка оказывают влияние только те органические вещества, молекулы которых хемосорбируются на чистой поверхности металла или на окисленных участках (табл. 4.13). Появление последних возможно вследствие доступа к катоду растворенного молекулярного кислорода или в результате специфической адсорбции ионов OH^- , образующихся в прикатодном слое при электролизе. Из диаграммы Пурбе следует, что оксидные соединения цинка термодинамически устойчивы в электролитах цинкования при рН 5,5.

Следует отметить, что условие специфической адсорбции органических веществ является, по-видимому, необходимым, но недостаточным для получения эффекта блескообразования. Способность органических соединений улучшать свойства цинковых покрытий во многом зависит от ионного состава раствора. В качестве примера можно привести фурфурол, который ухудшает осадки цинка при электролизе из сульфатных растворов, но проявляет блескообразующие свойства в аммиакатных и пирофосфатных электролитах.

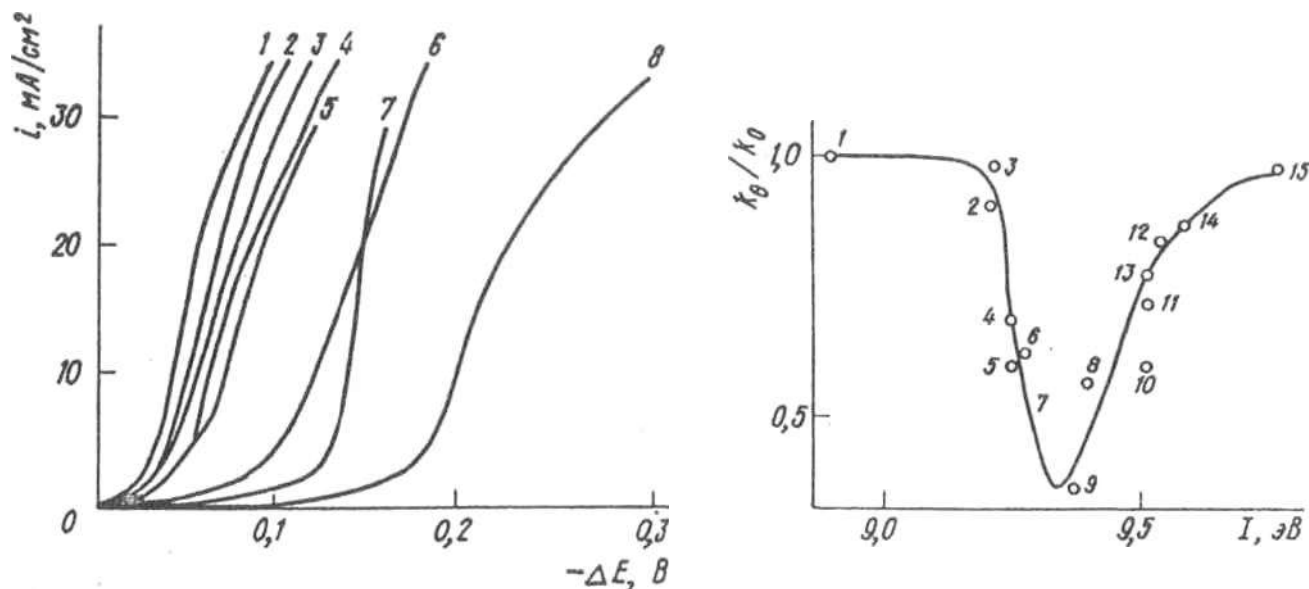


Рис. 4.35. Катодные поляризационные кривые цинкового электрода в электролитах цинкования в присутствии добавок:

1 — без добавок; 2 — бензол (насыщенный раствор); 3 — анизол (насыщенный раствор); 4 — бензофенон (насыщенный раствор); 5 — *n*-крезол (10^{-2} моль/л); 6 — *n*-крезол ($5 \cdot 10^{-2}$ моль/л); 7 — бензальдегид (насыщенный раствор); 8 — фурфурол (10^{-2} моль/л)

Рис. 436. Зависимость относительной константы скорости разряда Zn от потенциала ионизации органических добавок, введенных в электролит цинкования с концентрацией 10^{-3} моль/л:

1 — анисовый альдегид; 2 — препарат ОС-20; 3 — фурфурол; 4 — синтанол АЦСЭ-20; 5 — синтанол АЦСЭ-12; 6 — салициловый альдегид; 7 — феноксол ВИС-15; 8 — тетрабутиламмоний бромистый; 9 — синтанол ДС-10; 10 — бензальдегид; 11 — флоторсагент ААК; 12 — полиэтиленгликоль ПЭГ-115; 13 — лаурилсульфат натрия; 14 — диспергатор НФ; 15 — бензойная кислота

Таким образом, учет экстремальной зависимости адсорбции органических веществ от их электронного строения позволяет эффективно управлять физико-химическими процессами, протекающими на границе раздела фаз металл — раствор электролита.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате теоретического анализа большого экспериментального материала в работе объясняется совокупность неспецифических и селективных (избирательных) адсорбционных явлений в системе твердое тело – растворитель – органическая молекула. Причем, в отличие от доминирующих в литературе представлений о линейном характере зависимости энергии адсорбции от параметров, характеризующих электронные свойства адсорбата, показано, что влияние строения органического вещества на их адсорбционную способность может приводить к монотонному и экстремальному характеру указанной зависимости.

Исследования адсорбции органических веществ на олове, меди, железе, никеле, алюминии, серебре, цинке и их сплавах, оксидах металлов и различных диэлектриках показали, что специфическая адсорбция наблюдается при совпадении характеристических частот в электронных спектрах твердого тела и органической молекулы (явление «спектрального резонанса»). Сорбционные силы, приводящие к возникновению «спектрального резонанса», имеют характер специфического межмолекулярного взаимодействия и единую квантово-химическую природу для металлов и диэлектриков (электронная составляющая в макроскопической теории взаимодействий Е. М. Лифшица).

В результате «спектрального резонанса» между адсорбентом и адсорбатом возможно обменное взаимодействие, приводящее к образованию ковалентной связи и хемосорбции органической молекулы на твердой поверхности.

Установлено, что при специфических взаимодействиях в системе зависимость энергии адсорбции от электронных свойств адсорбата (потенциал ионизации и т. п.) проходит через максимум, положение которого для металлов определяется работой выхода электрона в данную диэлектрическую среду и зависит от электродного потенциала и природы фонового электролита.

Предложен коррелятивный параметр для прогнозирования неспецифи-

цифической адсорбции органических веществ на любых межфазных границах, обусловленной проявлением прежде всего индукционной и ориентационной составляющих молекулярных сил (ψ -фактор).

Для расчета ψ -фактора достаточно знать температуру кипения вещества и молярный объем жидкости.

Показана взаимосвязь между способностью органических веществ к специфической адсорбции на твердой поверхности и их смачивающими, ингибирующими, моющими свойствами, что позволило развить научно-обоснованный подход к выбору поверхностно-активных веществ для различных технологических процессов металлообработки и подготовки поверхности перед нанесением покрытий.

CONCLUSION

This book is a result of the theoretical analysis of the big experimental material of the nonspecific and specific (selective) phenomena of adsorption in system "solid state - solvent - organic molecule". Unlike conventional notions of linear dependence of adsorption energy from the parameters characterizing the electronic properties of adsorbate and/or adsorbent, it is shown, that influence of the electronic structures of organic molecules and condensed matter on their adsorptive ability can result in to both monotonous and extreme character of the specified sorptional behavior.

Researches of adsorption of organic molecules on metals (tin, copper, iron, nickel, aluminum, silver, zinc and their alloys), oxides of metals and various dielectrics have shown, that the specific adsorption is observed at coincidence of characteristic frequencies in electronic spectra of condensed matter and organic molecules (the phenomenon of "spectral resonance"). The sorption forces, resulting to occurrence of "spectral resonance", have character of specific intermolecular interaction and the uniform quantum-chemical nature for metals and dielectrics (an electronic component in the macroscopical theory of interactions of E. M. Lifshits). As a result the "spectral resonance" between adsorbent and adsorbate probably exchange interaction occurs, resulting to formation of a covalent bonds and chemisorptions of an organic molecule on a solid surface.

It is established, that the dependence of energy of adsorption on electronic properties of adsorbate (ionization potential, etc.) passes through a maximum which position for metals is defined by work function in the dielectric environment and depends on electrolytic potential and the nature of supporting electrolyte.

The correlative parameter for forecasting of none-specific adsorption of organic matters on any interfaces, caused by first-order van der Waals forces (the ψ -factor) was offered.

The interrelation between ability of organic molecules to specific adsorption on a solid surface and the moistening processes, inhibiting of corrosion, detergency efficiency allowed developing the scientifically-proved approach to a choice of surfactants for various technological processes of metal working and surface treatment is shown.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Андерсон. Ф.* Локальные моменты и локализованные состояния // Успехи физ. наук – 1979. – 127, № L – С. 19 – 39.
2. *Фролов Ю. Г.* Курс коллоидной химии. – Химия, 1982. – 400 с.
3. *Капиллярная химия* / Пер. с яп; Под ред. К. Тамару. – Мир, 1983. – 272 с.
4. *Rehbinder P.* Grenzflächenaktivität (Adsorbierbarkeit) und Dielektrizitätskonstante // Z. phys. Chem. – 1927. – 129, N 1. – S. 161 – 175.
5. *Jacques J., Mathien J. P.* Role de la dielectricité dans la chromatographie // Bull. Soc. chim. France. – 1946. – 91, N L – P. 94 – 98.
6. *Корчагин М. Вн Шиканова И. А, Давидов И. В.* Сорбция красителей гидрофобными волокнами // Изв. высш. учеб. заведений. Технология текстил. пром-сти. – 1964. – № 6. – С. 92 – 97.
7. *Bockris J.O.M., Swinkels D.A.J.* Adsorption of *n*-decylamine on solid metal electrodes // J. Electrochem. Soc. – 1964. – 111, N 3. – P. 736.
8. *Ермоленко Н. Ф., Лемеи, Н. Л.* Растворимость и адсорбция ароматических кислот в зависимости от характера и положения замещающих групп // Журн. общ. химии. – 1953. – 23, № 8. – С. 1313 – 1320.
9. *Бивейнис Ю. М., Кроткус А. И.* Статистически значимая корреляция между приростом емкости двойного Электрического слоя в системе и топологическим индексом органических добавок / Ин-т химии и хим. технологии АН ЛитССР. – Вильнюс, 1989. – 5с. – Деп. в ЛитНИИНТИ 28.02.1989, № 2319-ЛИ.
10. *Абрамзон А.А.* О факторах, определяющих поверхностное натяжение // Коллоид, журн. – 1967. – 29, № 4. – С. 467 – 473.
11. *Розенфельд И. Л., Персианцев В.П.* Ингибиторы атмосферной коррозии. – М., Наука, 1985. – 227 с.
12. *Экилик В. В., Григорьев В. П.* Природа растворителя и защитное действие ингибиторов коррозии. – Ростов: Изд-во Рост. ун-та, 1984. – 192 с.
13. *Ровинская Т.М., Когановский А. М.* Зависимость адсорбции из водных растворов от структуры растворенных веществ. 1. Зависимость адсорбции производных бензола от диссоциации функциональных групп // Коллоид, журн. – 1961. – 23, № 6. – С. 739 – 748.
14. *Ровинская Т. Когановский А. М.* Зависимость адсорбции из водных растворов от структуры растворенных веществ. 2. Уменьшение свободной энергии при адсорбции производных бензола углем из водных растворов // Там же. – 1962. – 24, № 1. – С. 67 – 74.
15. *Ровинская Т. М.* Зависимость адсорбции из водных растворов от структуры растворенных веществ. 3. Изменение свободной энергии адсорбции из водных растворов как мера избирательности адсорбции в динамических условиях // Там же. – № 2. – С. 215 – 219.
16. *Когановский А. М., Ровинская Т. М.* Зависимость адсорбции из водных растворов от структуры растворенных веществ. 4. Гидратация и активность адсорбированных молекул производных бензола // Там же. – 1963. – 25, № 4. – С. 447 – 454.

17. *Энтелис С. Г., Тигер Р. П.* Кинетика реакций в жидкой фазе. – М.: Химия, 1973. – 416 с.
18. *Абронин И. А., Буриштейн К. Я., Жидомиров Г. М.* Квантово-химические расчеты влияния растворителя на электронную структуру и реакционную способность молекул // Журн. структур. химии. – 1980. – 21, № 2. – С. 145 – 164.
19. *Измайлов И. А., Муглинская С. Х., Алапина А. В.* К вопросу о влиянии растворителя на адсорбцию растворенного вещества // Укр. хим. журн. – 1954. – 20, № 5. – С. 478 – 486.
20. *Gurwitsch L.* Uber die physico-chemische Attraktionskraft. 2. Zur Theorie der Adsorption // Kolloid Z. – 1923. – 32, N 1. – S. 80 – 91.
21. *Фрумкин А. Н., Коганович Р. И., Бит-Попова Э. С.* Адсорбция ароматических и гидроароматических соединений на границе ртуть – раствор // Докл. АН СССР. – 1960. – 131, № 6. – С. 1316 – 1318.
22. *Джайлс Ч., Инграм Б., Кмони Дж. и др.* Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел / Под ред. Г. Парфита, К. Рочестера. – М.: Мир, 1986. – 488 с.
23. *Нечаев Е. А.* Хемосорбция органических веществ из водных растворов на окислах и металлах: Дис. ... д-ра хим. наук. – Якутск, 1979. – 394 с.
24. *Basu S.* Role of molecular complexes in chromatographic adsorption // Chem. and Ind. – 1956. – N 29. – P. 764 – 765.
25. *С. Сагава.* Антиоксиданты с точки зрения квантовой химии. Методы разработки новых антиоксидантов // Нихон тому кекайси. – 1969. – 42, № 12. – С. 1065 – 1084.
26. *Hayward D. O., Trapnell B. M.* Chemisorption. – London: Butterworths, 1964. – 323 p.
27. *Rolle D., Schultze Y. W.* The role of charge transferring in the adsorption of aromatic molecules at metal electrodes // Electrochim. acta. – 1986. – 31, N 8. – P. 991 – 1000.
28. *Мямлин В. А.* Обобщение адсорбционной формулы Лэнгмюра в результате учета процесса переноса заряда / Редкол. журн. «Электрохимия» АН СССР. – М., 1983. – 8 с. – Деп. в ВИНТИ 26.01.83, № 495-83.
29. *Donahue F.V., Nobe K.* Theory of Organic Corrosion Inhibitors. Adsorption and Linear Free Energy Relationships // J. Electrochem. Soc. – 1965. – 112, N 9, – P. 886.
30. *Davis K.M.C., Denchar J. A., Jbbitson D. A.* Adsorption of phenols from nonpolar solvents on to silica gel // J. Chem. Soc. Faraday Trans. Pt 1. – 1973. – N 6. – P. 1117 – 1126.
31. *Григорьев В. П., Экилик В. В.* Химическая структура и защитное действие ингибиторов коррозии. – Ростов: Изд-во Рост. ун-та, 1978. – 183 с.
32. *Экилик В. В., Григорьев В. П.* Природа растворителя и защитное действие ингибиторов коррозии. – Ростов: Изд-во Рост. ун-та, 1984. – 192 с.
33. *Кузнецов В. В.* Влияние строения ПАВ и растворителя на электроосаждение металлов из неводных и смешанных электролитов // Тез. докл. VI Всесоюз. конф. по электрохимии. – М., 1982. – Т.1. – С. 255.
34. *Кузнецов В. В., Кучеренко С. С., Скибина Л. М.* Роль строения органических добавок при электрокристаллизации кадмия и алюминия в неводных растворителях // Применение поверхностно-активных веществ при электрокристаллизации металлов: Тез. докл. респ. науч.-техн. конф. – Днепропетровск, 1987. – С. 51 – 53.
35. *Beloglazov S. M., Beloglazov O. S.* Quantum chemical study of corrosion inhibitive action of organic substances // Proc. Eurocorr'91, Budapest, Oct. 21 – 25 1991. – Budapest, 1991. – Vol. 1. – P. 134 – 137.
36. *Aramaki K.* Inhibition effect of polar organic molecules on corrosion of metals in acid solution and the HSAB principle: Proceeding of the 5th European Symposium on Corrosion Inhibitors // Ann. Univ. Ferrara. Sez. V. Suppl. – 1980. – 1, N 7. – P. 267 – 285.
37. *Aramaki K., Jizumi S., Nakagawa F.* Relation between inhibition effect of polar organic compounds on the corrosion of metals in acid solution and the HSAB principle // Boshoku Gijutsu. – 1980. – 29, N 11. – P. 566 – 571.
38. *Aramaki K., Nishihara H.* Some a.c. impedance studies on relationship between adsorption behavior of polar organic compounds on anodically polarized nickel and the HSAB principle // J. Electrochem. Soc. – 1987. – 134, N 5. – P. 1059 – 1064.

39. *Ararnaki NLshihara H.* Application of the GSAB principle to adsorption behavior of polar organic compounds on oxidized metal surfaces: Proceedings of the 6th European Symposium on Corrosion Inhibitors // Ann. Univ. Ferrara. Sez. V. Suppl. – 1985. – N8. – P. 67 – 80.
40. *Fleischmann M, Hill J. R.* Surface enhanced Raman Scattering from silver electrodes: formation and photolysis of chemisorbed pyridine species // J. Electroanal. Chem. – 1983. – 146, N 2. – P. 353 – 365.
41. *Погребова И. С.* Теоретические аспекты создания комбинированных ингибиторов коррозии металлов // Физико-химические основы действия ингибиторов коррозии металлов: Тез. докл. Всесоюз. совещ. – М., 1989. – Ч. II. – С. 23 – 25.
42. *Погребова И. С., Приходько Г. И., Нечаев Е. А.* Использование энергетических параметров ПАВ и металлов для оценки их адсорбционных свойств и создание на этой основе ингибиторов коррозии цинка в кислых и щелочных средах // Применение поверхностно-активных веществ при электрокристаллизации металлов: Тез. докл. респ. науч.-техн. конф. – Днепропетровск, 1987. – С. 48 – 50.
43. *Hackerman M, Makrides A. C.* Action of polar organic inhibiting acid solution of metals // Ind. and Eng. Chem. – 1954. – 46, N 3. – P 523 – 527.
44. *Matsen F. A., Makrides A. C., Hackerman N.* Charge – transfer – nobond – adsorption // J. Chem. Phys. – 1954. – 22, N 11. – P. 1800 – 1803.
45. *Теренин А. Н.* Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений. – Л: Наука, 1967. – 616 с.
46. *Борисова Н. А., Афанасьев Б. Н.* Об адсорбции органических соединений на висмуте и ртути. / Редкол. журн. «Электрохимия» АН СССР. – М., 1980. – 10 с. – Деп. ВИНТИ 26.02.81, № 1927-81.
47. *Нечаев Е. А.* Хемосорбция органических веществ на оксидах и металлах. – Харьков: Вища шк., 1989. – 144 с.
48. *Нечаев Е. А.* Адсорбция органических веществ из водных растворов на оксидах 4-х валентных металлов // Журн. физ. химии. – 1978. – 52, № 5. – С. 1250 – 1254.
49. *Frumkin A. N.* Uber die Beeinflussung der Adsorption von Neutalmoleculen durch ein electrishes Feld // Physik. – 1929. – 35, N 10. – S. 792 – 802.
50. *Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Батраков В. В.* Адсорбция органических соединений на электродах. – М.: Наука, 1968. – 334 с.
51. *Фрумкин А. Н.* О влиянии электрического поля на адсорбцию нейтральных молекул // Тр. физ.-хим. ин-та им. Л. Я. Карпова. – 1926. – Вып. 5. – С. 3 – 12.
52. *Фрумкин А. Н.* Потенциалы нулевого заряда. – М.: Наука, 1979. – 258 с.
53. *Фрумкин А. Н., Дамаскин Б. Б.* Адсорбция органических соединений на электродах // Современные аспекты электрохимии. – М: Мир, 1967. – С. 170 – 258.
54. *Дамаскин Б. Б.* Закономерности адсорбции органических соединений // Успехи химии. – 1965. – 34, № 10. – С. 1764 – 1778.
55. *Электродные процессы в растворах органических соединений / Под ред. Б. Б. Дамаскина.* – Изд-во Моек, ун-та, 1985. – 312 с.
56. *Антропов Л. И.* О роли потенциала нулевого заряда в необратимых электрохимических процессах // Журн. физ. химии. – 1951. – 25, № 12. – С. 1494 – 1501.
57. *Антропов Л. И.* Приведенная ф-шкала потенциалов. – Л.: Знание, 1965. – 28 с.
58. *Антропов Л. И.* Нулевые точки и приведенная, или $u^>$ -шкала потенциалов // Хим. технология. – 1971 – № 17. – С. 75 – 89.
59. *Маринич М. А, Антропов Л. И, Тарасевич М. Р.* Изучение адсорбции некоторых органических веществ на платине и железе методом катодных потенциодинамических импульсов // Укр. хим. журн. – 1978. – 44, № 7. – С. 698 – 701.
60. *Антропов Л. Макушкин Е. Панасенко В. Ф.* Ингибиторы коррозии металлов. – Киев: Техника, 1981. – 183 с.
61. *Дамаскин Б. Б.* Общая феноменологическая теория электросорбции ионов и нейтральных молекул // Электродинамика межфазной границы: Квантовые эффекты в адсорбц. слоях и пленках: Тез. докл. Междунар. конф. – Телави, 1984. – С. 205 – 206.
62. *Боровая Н. А., Дамаскин Б. Б.* Влияние природы и концентрации электролита фона

- на адсорбцию бутилового спирта на ртутном электроде // Электрохимия. – 1972. – 8, № 10. – С. 1529 – 1532.
63. Дамаскин Б. Б., Карпов С. И. Изотерма адсорбции органических ионов и молекул при постоянном потенциале электрода // Там же. – 1982. – 18, № 1. – С. 3 – 9.
64. Дамаскин Б. Б., Карпов С. И., Дяткина С. Л. Модельное описание кривых дифференциальной емкости при адсорбции органических ионов // Там же. – № 2. – С. 261 – 268.
65. Карпов С. И., Дамаскин Б. Б., Дяткина С. Л. Кривые дифференциальной емкости в растворах, содержащих катионы тетраалкиламмониев // Там же. – 1984. – 20, № 4. – С. 507 – 512.
66. Дамаскин Б. Б., Стенина Е. В., Юсупова В. А., Федорович Н. В. Расчет коэффициента высаливания органических веществ по положению пиков на кривых дифференциальной емкости // Там же. – 1972. – 8, № 9. – С. 1409 – 1414.
67. Батраков В. В., Дамаскин Б. Б., Ипатов Ю. П. Определение заряда и оценка потенциала нулевого заряда граней монокристалла цинка по зависимости потенциала десорбции камфоры от концентрации NaF // Там же. – 1974 – 10, № 1. – С. 144 – 148.
68. Стенина Е. В., Колобаева Н. П., Дамаскин Б. Б., Федорович Н. В. Влияние природы электролита на адсорбцию веществ, образующих на границе ртуть – электролит двумерные конденсированные слои // Там же. – 1982. – 18, № 10. – С. 1299 – 1304.
69. Tronel-Peyror E., Schuhmann D., Bellostas D. Etude de l'adsorption d'alcools aliphatiques a l'interface mercure-solution en fonction de la longueur de la chaine et de la nature de l'electrolyte // C. r. Acad. sci. – 1979. – 289, N 8. – P. 1 – 4.
70. Soriaga M., Hubbard A. Determination of the orientation of aromatic molecules adsorbed on platinum electrodes. The effect of solute concentration // J. Amer. Chem. Soc. – 1982. – 104, N 14. – P. 3937 – 3945.
71. Герович М. А. Адсорбция конденсированных ароматических углеводородов на границе ртуть – раствор // Докл. АН СССР. – 1954. – 96, № 3. – С. 543 – 546.
72. Герович М. А. Особенности электрокапиллярного поведения ароматических соединений // Там же. – 1965. – 105, № 6. – С. 1278 – 1281.
73. Blomgren E., Bockris J.O.M. The adsorption of aromatic amines at the interface mercury-aqueous acid solution // J. Phys. Chem. – 1959. – 63, N 9. – P. 1475 – 1484.
74. Фрумкин А. Н., Каганович А. И., Бит-Попова Э. С. Адсорбция ароматических и гидроароматических соединений на границе ртуть – раствор // Докл. АН СССР. – 1961. – 141, № 3. – С. 670 – 673.
75. Герович В. М., Дамаскин Б. Б., Кульбацкая И. В., Лемешева Д. Г. Адсорбционное поведение монофункциональных производных нафталина на различных границах раздела // Электрохимия. – 1983. – 19, № 5. – С. 649 – 655.
76. Electrochemistry. – Vol 10: A Review of Recent Literature. – London: The Royal Society of Chemistry, 1985. – 214 p.
77. Mithell P. J., Hampson N.A., Menell A. J. S. Adsorption at solid electrodes // Electrochemistry. – 1985. – N 10. – P. 1 – 83.
78. Волькенштейн Ф. Ф. Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции. – Наука, 1987. – 432 с.
79. Основные проблемы теории физической адсорбции: Тр. 1 Всесоюз. конф. по теорет. вопр. адсорбции. – М: Наука, 1970. – 474 с.
80. Лопаткин А. А. Теоретические основы физической адсорбции. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1983. – 344 с.
81. Киселев А. В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии: Учеб. пособие для хим., биол. и хим.-технол. спец. вузов. – М.: Высш. шк., 1986. – 360 с.
82. Дункен Х., Лыгин В. И. Квантовая химия адсорбции на поверхности твердых тел: Пер. с нем. – М: Мир, 1980. – 314 с.
83. Бродский А. М., Урбах М. И. Электродинамика границы металл – электролит. – М: Наука, 1989. – 296 с.

84. *Теория хемосорбции* / Под ред. Дж. Смита. – М.: Мир, 1983. – 333 с.
85. *Урбах М. Я., Бродский А. М.* Современное состояние теории хемосорбции на металлах // Журн. физ. химии. – 1985. – 59, № 5. – С. 1152 – 1166.
86. *Джейкок М., Парфит Г.* Химия поверхностей раздела фаз / Под ред. А. П. Карнаухова. – М.: Мир, 1984. – 269 с.
87. *Яковлев В. М.* Влияние взаимодействия металлов с диэлектрическими средами на особенности проявления эффекта Ребиндера. Автореф. дис. канд. хим. наук. – М. 1987. – 20 с.
88. *Шахпоронов М. И.* Введение в современную теорию растворов (Межмолекуляр. взаимодействия. Строение. Простые жидкости): Учеб, пособие для вузов. – М.: Высш. шк., 1976. – 296 с.
89. *Бараиш Ю. С.* Силы Ван-дер-Ваальса. – М.: Наука, 1988. – 344 с.
90. *Ахметов А. С.* Молекулярная физика граничного трения. – М.: Наука, 1963. – 472 с.
91. *Белый В. А., Свириденко А. И., Петроковец М. И. и др.* Трение и износ материалов на основе полимеров. – Минск, 1976. – 432 с.
92. *Шур А. М.* Высокомолекулярные соединения. – М.: Высш. шк., 1981. – 656 с.
93. *Morishige K., Kittaka S., Morimoto T.* Adsorption isotherms of simple gases on sodium fluoride: significance of two-dimensional critical pressure // Surf. Sci. – 1984. – 148, N 2. – P. 401 – 410.
94. *Краснов К. С.* Молекулы и химическая связь: Учеб, пособие для хим.-технол. вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1984. – 205 с.
95. *Pauling L.* The nature of the chemical bonds and the structure of molecules and crystals. – New York: Ithaca, 1960. – 3 d. – P. 210.
96. *Wheland G. W.* Resonance in organic chemistry. – New York, 1955. – P. 37.
97. *Axilrod B. M., Teller E.* Interaction of Van der Waals type between three atoms // J. Chem. Phys. – 1943. – 11, N 1. – P. 299 – 300.
98. *London F.* Theory and system of molecular forces // Z. Phys. – 1930. – 63, N 3/4. – P. 245 – 279.
99. *London F.* Properties and applications of molecular forces // Z. Phys. Chem. – 1930. – 11 (Abt. B), N 2/3. – P. 222 – 251.
100. *Polanyi M.* Basis of potential theory of adsorption // Z. Elektrochem. – 1929. – 35. – P. 431 – 432.
101. *Nijboer B. R. A., Renne M. J.* Microscopic derivation of macroscopic Van der Waals forces // Chem. Phys. Lett. – 1968. – 2, N 1. – P. 35 – 38.
102. *Renne M. J.* Microscopic theory of retarded Van der Waals forces between macroscopic dielectric bodies // Physica. – 1971. – 56. – P. 125 – 137.
103. *Renne M. J., Nijboer B. R. A.* Microscopic derivation of macroscopic Van der Waals forces // Chem. Phys. Lett. – 1967. – 1, N 8. – P. 317 – 320.
104. *Yasuda Y.* Lifshitz Van der Waals forces between graphite masses – deviations from pairwise additivity // J. Phys. Soc. Jap. – 1968. – 25, N 3. – P. 721 – 728.
105. *Chang D. B., Cooper R. L., Drummond B. M. et al.* Van der Waals attraction between two conducting chains // Phys. Lett. A. – 1971. – 37, N 4. – P. 311 – 312.
106. *Mahanly A., Nlnham B. W.* Dispersion Forces. – New York: Academic, 1976. – 236 p.
107. *Бараиш Ю. С.* Влияние тонких поверхностных слоев на ван-дер-ваальсовое взаимодействие макроскопических тел и свойства жидких пленок // Письма в Журн. эксперим. и теорет. физики. – 1987. – 45, № 6. – С. 294 – 296.
108. *Бараиш Ю. С., Гинзбург В. Л.* Электромагнитные флуктуации в веществе и молекулярные (ван-дер-ваальсовы) силы между телами // Успехи физ. наук. – 1975. – № 1. – С. 5 – 40.
109. *Лебедев П. Н.* Собрание сочинений. – М.: Изд-во АН СССР, 1963. – С. 69.
110. *Лифшиц Е. М.* Теория молекулярных сил притяжения между конденсированными телами // Докл. АН СССР. – 1954. – 97, № 3. – С. 643.
111. *Лифшиц Е. М.* Теория молекулярных сил притяжения между твердыми телами // Журн. эксперим. и теорет. физики. – 1955. – 29, № 1. – С. 94.
112. *Лифшиц Е. М.* Влияние температуры на молекулярные силы притяжения между телами // Докл. АН СССР. – 1955. – 100, № 4. – С. 879 – 884.
113. *Callen H. B., Welton T. A.* Irreversibility and generalised noise // Phys. Rev. – 1951. – 83, N 1.

– Р. 34 – 40.

114. Леонювич М. Ф., Рытов С. М. О дифференциальном законе для интенсивности электрических флуктуаций и о влиянии на них спин-эффекта // Журн. эксперим. и теорет. физики. – 1952. – 23, № 3. – С. 246 – 252.
115. Рытов С. М. Теория электрических флуктуаций и теплового излучения. – М.: Изд-во АН СССР, 1953. – 231 с.
116. Дзялошинский И. Лифшиц, Е.М., Питаевский Л. П. Общая теория ван-дер-ваальсовых сил // Успехи физ. наук. – 1961. – 73, № 2. – С. 381 – 422.
117. Kampen N. G. van, Nijboer B. R., Schram K. On the macroscopic theory of Van der Waals forces // Phys. Lett A. – 1968. – 26, N 4. – P. 307 – 308.
118. Israellachvili I. N. Van der Waals forces in biological systems // Quart. Revs. Biophys. – 1974. – 6. – P. 341 – 387.
119. Langbein D. Theory of Van der Waals attraction. – Berlin; Heidelberg; New York: Springer Verlag, 1974. – 139 p.
120. Nir S., Adams S., Rein R. Determination of dielectrical dispersion by two methods and application to calculations of Van der Waals forces // J. Colloid, and Interface Sci. – 1974. – 49. – P. 196 – 203.
121. Israellachvili I. N. The Calculation of Van Der Waals Dispersion Forces between Macroscopic Bodies // Proc. Roy. Soc. London. – 1972. – 331, N 1584. – P. 39 - 55.
122. Нуссенцвейг Х. М. Причинность и дисперсные соотношения. – М: Мир, 1976. – 462 с.
123. Бланк В. А., Сорокин О. М. Фотоэмиссия и комбинированная плотность состояний MgO, BeO, SiO₂, Al₂O₃ при энергиях фотонов 6 – 40 эВ // Тез. докл. 4 Всесоюз. конф. по спектроскопии вакуум, ультрафиолета и взаимодействию излучения с веществом. – Ужгород, 1975. – С. 208 – 209.
124. Фрейлих Г. Теория диэлектриков. – МЛ: Мир, 1960. – 252 с.
125. Хиппель А. Р. Диэлектрики и их применение. – Л; Изд-во иностр. лит., 1959. – 336 с.
126. Физика диэлектриков / Под ред. Ф. Вальтера. – М., 1932. – 560 с.
127. Поплавко Ю. М. Физика диэлектриков: Учеб, пособие для вузов. – Киев: Вища шк., 1980. – 400 с.
128. Тамм, И. Е. Собрание научных трудов: в 2 т. – М.: Наука, 1975. – Т. 2. – 500 с.
129. Зоммерфельд А. Оптика. – Изд-во иностр. лит., 1953. – 486 с.
130. Ландау Л.Д., Лифшиц Е. М. Электродинамика сплошных сред. – М.: Наука, 1982. – 623 с.
131. Parsegian V. A., Ninham B. W. Application of Lifshitz theory of the calculation of Van der Waals forces across thin lipid films // Nature. – 1969. – 224. – P. 1197 – 1198.
132. Дерягин Б. В., Абрикосова И.И., Лифшиц Е. М. Молекулярное притяжение конденсированных тел // Успехи физ. наук. – 1958. – № 3. – С. 493 – 528.
133. Kitchener J. A., Prosser A. P. Direct measurment of the long-range Van der Waals forces // Proc. Roy. Soc. – 1957. – A242. – P. 74 – 81.
134. Israellachvili I.N., Tabor D. The measurment of Van der Waals dispersional forces in the range 1,5 to 130 nm // Ibid. – 1972. - 331, N 1584. – P. 19 - 55.
135. Blake D., Cayias J.L., Wade W. H., Zerdecki J. A. Adsorption on flat surface // J. Colloid, and Interface Sci. – 1971. – 37, N 4. – P. 678 – 685.
136. Ninham B. W., Parsegian V. A. Van der Waals forces. Special characteristics in lipid water systems and a general method of calculation based on the Lifshitz theory // Biophys. J. – 1970. – 10, N 7. – P. 646.
137. Gingell D. Parsegian V. A Computation of Van der Waals interactions in aqueous systems using reflectivity data // J. Theoret. Biol. – 1972. – 36. – P. 41 – 52.
138. Ninham B. Parsegian V. A. Van der Waals forces across triple-layer films // J. Chem. Phys. – 1970. – 52. – P. 4578 - 4587.
139. Чураев Н. В. О расчете констант Гамакера для тел, взаимодействующих через прослойку жидкости // Коллоид, журн. – 1972. – 34, № 1. – С. 259 – 263.
140. Кругляков П. М. Об устойчивости углеводородных пленок на поверхности воды // Там же. –

1974. – 36, № L – C. 160 – 162.
141. Sonntag H. Einige Studien zur Flockungsstabilität von dispersen Systemen // *Tenside*. – 1968. – 5, N L – S. 188 – 193.
 142. Churaev N. V. The effect of adsorbed layers on Van der Waals forces in thin liquid films // *Colloid. and Polymer. Sci.* – 1975. – 253, N 2. – P. 120 – 126.
 143. Parsegian V. A., Weiss G. A. Dielectric anisotropy and the Van der Waals interaction between bulk media // *J. Adhes.* – 1972. – 3. – P. 259 – 267.
 144. Payne D. A., Sing K. S. W., Turk D. H. Comparison of adsorption isotherms of argon and nitrogen on silica // *J. Colloid, and Interface Sci.* – 1973. – 43, N 2. – P. 287 – 295.
 145. Fowler P. W., Hutson J. M. Pairwise-additive models for atom-surface interaction potentials. An ab initio study of He-LiF // *Phys. Rev. B.* – 1986. – 33, N 6. – P. 3724 – 3735.
 146. Karimi M., Vidali G. Long range interaction between hydrogen rare gas atoms with surfaces of 3 – 5 semiconductors // *Surface Sci.* – 1987. – 191. – P. L799.
 147. Kleiman G. G., Landman V. Prediction of physisorption interaction energies: He on metals // *Phys. Rev. Lett.* – 1973. – 31, N 11. – P. 707 – 710.
 148. Nath K., Gortel Z. W., Kreuzer H. J. Van der Waals interaction of rare gases and hydrogen on semiconductor surface // *Surf. Sci.* – 1985. – 155, N 2/3. – P. 596 – 606.
 149. Vidali G., Cole M. W. Effective interaction between He atoms on a graphite surface // *Phys. Rev. B.* – 1980. – 22, N 10. – P. 4661 – 4665.
 150. Lando D., Bohland J. F., Hahn W. C. Energies of interaction of gas molecules with gold film // *J. Phys. Chem.* – 1973. – 77, N 17. – P. 1969 – 1971.
 151. Girard C. The electronic structure of an atom in the vicinity of solid body: Application to the physisorption on metal surface // *J. Chem. Phys.* – 1986. – 85, N 11. – P. 6750 – 6757.
 152. Linder B., Kromhout R. A. Van der Waals induced dipoles // *Ibid.* – 84, N 5. – P. 2753 – 2760.
 153. Van Labeke D., Vigoureux J. M., Grossel Ph. Induced dipole moment of physisorbed rare gas atoms // *Ibid.* – 1987. – 86, N 3. – P. 1632 – 1635.
 154. Wandeleit K., Hulse J. E. Xenon adsorption on palladium / The homogeneous (110), (100) and (111) surface // *Ibid.* – 1984. – 80, N 4. – P. 1340 – 1352.
 155. Palamberg P. W. Physical adsorption of Xe on Pd (100) // *Surface Sci.* – 1971. – 25, N 2/3. – P. 598 – 608.
 156. Kromhout R. A., Linder B. Remarks on the magnitude of Van der Waals induced dipole moments in physisorption // *J. Chem. Phys.* – 1984. – 81, N 5. – P. 2516 – 2517.
 157. Салистра Г. И. Дальние корреляции и анизотропия в простых жидкостях и газах у поверхности твердых тел // *Журн. эксперим. и теорет. физики*. – 1984. – 87, № 5. – С. 1713 – 1723.
 158. Jiang X. P., Toigo F., Cole M. W. The dispersion forces of Physical adsorption. 1. Local theory // *Surface Sci.* – 1984. – 145, N 3. – P. 281 – 293.
 159. Jiang X. P., Toigo F., Cole M. W. The dispersion forces of Physical adsorption. 2. Nonlocal theory // *Ibid.* – 148, N L – P. 21 – 36.
 160. Gumhalter B., Liu W. K. Scattering of helium atoms from adsorbates: Van der Waals potentials and Scattering formalism // *Ibid.* – 148, N 2. – P. 371 – 387.
 161. Nir S., Rein R., Weiss L. On the applicability of certain approximations of the Lifshitz theory to thin films // *J. Theoret. Biol.* – 1972. – 32. – P. 135 – 153.
 162. Nir S., Rein R., Weiss L. Further comments on the applicability of certain approximation of the Lifshitz theory to thin films // *Ibid.* – 1974. – 4L – P. 561 – 566.
 163. Дерягин Б. В., Леонов Л. Ф., Янин В. Н. Об устойчивости ртутных пленок // *Докл. АН СССР*. – 1983. – 273, вып. 1. – С. 122 – 124.
 164. Левин М. А., Рытов С. М. Теория равновесных тепловых флуктуаций в электродинамике. – М.: Изд-во АН СССР, 1967. – 307 с.
 165. Israellachvili I. N. The nature of Van der Waals forces // *Contemp. Phys.* – 1974. – 15, N 2. – P. 159.

166. *Hersberg G.* Electronic spectra of polyatomic molecules. – Princeton; New York: Van Nostrand Co., 1966. – 745 p.
167. *Кругляков П. М., Ровин Ю. Г.* Физикохимия черных углеводородных пленок (би-молекулярные липидные мембраны). – Наука, 1978. – 183 с.
168. *Белый В. А., Смуругов В. Ф., Свириденко А. И. и др.* Молекулярное взаимодействие полимеров в зоне фрикционного контакта // Докл. АН СССР. – 1978. – 241, № 3. – С. 573 – 575.
169. *Куприн, В. П., Щербаков А. Б., Данилов Ф. И.* О возможности прогнозирования адсорбционного поведения органических веществ с помощью χ -фактора // Электрохимия. – 1991. – 27, № 6. – С. 749 – 754.
170. *Куприн В. П., Щербаков А. Б.* О природе избирательной адсорбции органических веществ на твердой поверхности диэлектрика // Журн. физ. химии. – 1990. – 64, № 5. – С. 1324 – 1329.
171. *Carrera L. A., Melton C.M., Karikhoff S. W.* Calculation of physicochemical properties // Pittsburgh Conf. Presents PITTCON'92, New Orleans, La, March 9 – 12 1992: Book Abstr. – New Orleans (La), 1992. – P. 660.
172. Surface spectra to be archived in database, journal // Chem. and Eng. News.–1992.–70, N 31.–P. 24.
173. *Кузнецов Ан.М., Назмутдинов Р. Р., Шапник М.С., Коришин Г. В.* Квантовохимический подход к изучению гидрофильности и к оценке потенциалов нулевого заряда монокристаллических электродов // Электрохимия. – 1986. – 22, № 6. – С. 836 – 837.
174. *Назмутдинов Р. Р., Кузнецов Ан.М., Шапник М.С.* Адсорбция некоторых кислород-, азот- и серосодержащих молекул и ионов на медном и серебряном электродах // Там же. – С. 897 – 902.
175. *Назмутдинов Р. Р., Кузнецов Ан. М., Шапник М. С.* Квантовохимическое изучение хемосорбции молекул метанола и ацетонитрила на ртутном электроде // Там же. – 1987. – 23, № 1. – С. 110 – 115.
176. *Homstrom S., Holloway S.* The interaction of a dipole with a metal surface // Surface Sci. – 1986. – 173, N 2/3. – P. 1647 – 1654.
177. *Zonneville M. C., Hoffman R.* The adsorption of benzotriazole on copper and cuprous oxide // J. Vac. Sci. and Technol. – 1988. – A6, N 3. – P. 885 – 886.
178. *Агрес Э. М., Алцыбеева А. И.* Адсорбция хинолина и его метилпроизводных на железе. 1. Квантовохимический расчет электронных структур адсорбционных комплексов хинолинов с железом в кислой среде // Журн. физ. химии. – 1976. – 50, № 2. – С. 437 – 442.
179. *Пальм У. В., Луст Э. И., Алуаа А. Р. и др.* Связь электронных свойств с адсорбционными характеристиками отдельных граней монокристалла висмута // Тез. докл. VII Всесоюз. конф. по электрохимии. – Черновцы, 1988. – Т. 2. – С. 20 – 21.
180. *Нестеренко А.Ф., Бурыкина В. С., Апрасюхин А.И., Лошкарев М. А.* Связь адсорбционных параметров с электронным строением органических адсорбатов // Электрохимия. – 1987. – 23, № 3. – С. 425 – 427.
181. *Батурин А.Н., Лошкарев Ю. М.* О связи между квантово-химическими параметрами адсорбции амидов и их действием как ингибиторов наводороживания // Двойной слой и адсорбция на твердых электродах: Тез. докл. VII Всесоюз. симпоз. – Тарту, 1985. – С. 33 – 34.
182. *Федоров Ю. В.* Связь между величиной синергетического эффекта, строением и адсорбируемостью компонентов комбинированных ингибиторов коррозии металлов // Тез. докл. VII Всесоюз. конф. по электрохимии. – Черновцы, 1988. – Т. 2. – С. 283 – 284.
183. *Жидомиров Г.М., Шлюгер А. Л., Канторович Л. Н.* Современные модели теории хемосорбции // Современные проблемы квантовой химии. – М.: Ин-т хим. физики АН СССР, 1987. – С. 225 – 282.
184. *Кузнецов Ан.М., Назмутдинов Р. Р., Шапник М. С.* Перспективы использования методов квантовой химии в исследовании двойного слоя // Тез. докл. VII Всесоюз. конф. по электрохимии. – Черновцы, 1988. – С. 215 – 216.
185. *Крылов О.В., Киселев В. Ф.* Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах. – М.: Химия, 1981. – 288 с.

186. Жидомиров Г. М., Багатурьянц А. А., Абронин И. А. Прикладная квантовая химия. – М.: Химия, 1973. – 296 с.
187. Волькенштейн Ф. Ф. Электронная теория катализа на полупроводниках. – М: Изд-во физ.-мат. лит, 1960. – 187 с.
188. Нечаев Е. А. Об адсорбции органических веществ на висмуте // Электрохимия. – 1978. – 14, № 9. – С. 1403 – 1408.
189. Урбах М. И., Нечаев Е. А. О хемосорбции органических веществ на металлах // Там же. – 1980. – 16, № 8. – С. 1264 – 1268.
190. Нечаев Е. А., Волгина В. А. Влияние органических веществ на процесс электроосаждения цинка из кислых растворов // Там же. – № 4. – С. 555 – 560.
191. Нечаев Е. А., Волгина В. А. Влияние органических веществ на электроосаждение олова из сернокислых растворов // Там же. – № 3. – С. 417 – 420.
192. Демин А. А., Нечаев Е. А., Данилов Ф. И. Влияние органических веществ на процесс электроосаждения хрома из электролитов на основе Cr (III) // Там же. – 1987. – 23, № 2 – С. 262 – 265.
193. Большой Л. А., Нанартович А. П., Наумовец А. Г., Федорус А. Г. Субмонослойные пленки на поверхности металлов // Успехи физ. наук. – 1977. – 122, № 1 – С. 125 – 158.
194. Brodskii A. M., Urbakh M. I. Quantum theory of adsorption of isolated adatoms // Progr. Surface Sci. – 1977. – 8, N 3. – P. 103 – 122
195. Brodskii A. M., Urbakh M. I. Adsorption-induced changes of electron levels // Phys. status solidi (b). – 1976. – 76, N L – P. 93 – 104.
196. Бродский А. М., Урбах М. И. Электронные уровни атомов вблизи поверхности кристаллов и их зависимость от скачка потенциала в электрохимических системах // Электрохимия. – 1977. – 13, № 2 – С. 191 – 200. .
197. Бродский А. М., Урбах М. И. Замечания о вычислении энергии атомов в поле двойного слоя // Там же. – 1976. – 12, № 5. – С. 826 – 827.
198. Бродский А. М., Урбах М. И. Зависимость заряда адатомов от скачка потенциала на границе металл/электролит // Там же. – 1978. – 14, № 11. – С 1765 – 1767.
199. Бейкер А., Беттеридж Д. Фотоэлектронная спектроскопия. – М.: Мир, 1975. – 196 с.
200. Кабановский Ю. Л., Гагарин С. Г. Орбитальный резонанс в катализе // Докл. АН СССР. – 1984. – 278, № 3. – С. 669 – 672.
201. Когановский А. М., Клименко И. А., Левченко Т. М., Родан И. Г. Адсорбция органических веществ из воды. – Л.: Химия, 1990. – 256 с.
202. Фролов В. В. Химия. – М.: Высш. шк, 1986. – 543 с.
203. Морачевский А. Г., Сладков И. Б. Физико-химические свойства молекулярных неорганических соединений (экспериментальные данные и методы расчета): Справ, изд. – Л.: Химия, 1987. – 192 с.
204. Справочник химика / Под ред. Б. И. Никольского. – М.: Химия, 1964. – Т. 2 – 1004 с.
205. Carl L. Yaws, Li Bu, Sachin Nijhwan. Calculate the solubility of aromatics // Chem. Eng. – 1995. – 102, N 2 – P. 113 – 115.
206. Поверхностно-активные вещества: Справочник / Под ред. А. А. Абрамзона. – Л.: Химия, 1979. – 376 с.
207. Дамаскин Б. В., Сурвила А. А., Рыбалка Л. Б. Изучение адсорбции на ртути алифатических спиртов на основе измерений дифференциальной емкости // Электрохимия. – 1967. – 3, № 2 – С. 146 – 152
208. Григорьев Н. Б., Калюжная А. М. Адсорбция алифатических спиртов на эвтектическом сплаве In – Ga // Там же. – 1974. – 10, № 8. – С. 1287 – 1288.
209. Рыбалка Л. Е., Дамаскин Б. В., Лейкис Д. И. Изучение адсорбции алифатических спиртов на полированном кадмиевом электроде // Там же. – 1975. – 11, № 1. – С. 9 – 14.

210. *Ипатов Ю.П., Батраков В.В., Шалагинов В. В.* Адсорбция алифатических спиртов на базисной грани монокристаллического цинкового электрода // Там же. – 1976. – 12, № 2 – С 286 – 290.
211. *Bellowska-Brzeztnska M., Dutkiewicz E., Skoluda P.* The adsorption of butan-1-ol on a polycrystalline gold electrode from 0.02 M sodium fluoride aqueous solution // *J. Electroanal. Chem.* – 1984. – N 181. – P. 235 – 244.
212. *Пуллеритс Р. Я., Пальм У.В., Паст В. Э.* Изучение адсорбции на висмуте амилового спирта методом измерения дифференциальной емкости // *Электрохимия.* – 1968. – 4, № 6. – С. 728 – 731.
213. *Григорьев Н. Б., Мачавариани Д. И.* Исследование адсорбции алифатических спиртов на свинце методом измерения дифференциальной емкости // Там же. – 1969. – 5, № 1. – С. 87– 90.
214. *Yolze R., Beltowska-Brzezinska M.* On the adsorption of aliphatic alcohols on gold // *Electrochim. acta.* – 1985. – 30, N 7. – P. 937 – 939.
215. *Mezey L. Z, Giber J.* The Surface Free Energies of Solid Chemical Elements: Calculation from Internal Free Enthalpies of Atomization // *Jap. J. Appl Phys.* – 1982. – 21, N 11. – P. 1569 – 1571.
216. *Батраков В.В., Наумова И. И.* Изучение адсорбции алифатических спиртов на железном электроде / Редкол. журн. «Электрохимия». – М., 1976. – И с – Деп. в ВИНТИ 10.08.76, № 3070-76.
217. *Нечаев Е. А, Куприн В. И* Явление избирательной адсорбции органических веществ на металлах и оксидах. – М.: ВИНТИ, 1989. – С. 93 – 152. – (Итоги науки и техники. Сер. Электрохимия, ВИНТИ № 29).
218. *Volokitin A. I., Brown O. M., Yakovlev V. M.* Shift and broadening of adsorbate vibrational modes // *Surface Sci.* – 1986. – 19, N 1. – P. 31 – 46.
219. *Волокитин А. И.* Электронные и динамические свойства адсорбатов: Автореф. дис. д-ра физ.-мат. наук. – М.: Ин-т хим. физики, 1989. – 37 с.
220. *Щербаков А. Б., Куприн В. П., Данилов Ф. И.* Избирательная адсорбция органических молекул на твердой поверхности / Днепропетр. хим.-техн. ин-т. – Днепропетровск, 1991. – 19 с – Деп. в УкрНИИТИ 02.01.91, № 22 Ук-Д91
221. *Кожушнер М. А.* Колебательная релаксация адсорбированных молекул // Теоретические проблемы химической физики. – М: Наука, 1982. – 307 с.
222. *Parsegian V. A, Weiss G. H.* Spectroscopic parameters for computation of Van der Waals forces // *J. Colloid and Interface Sci.* – 1981. – 81, N 1. – P. 285 – 289.
223. *Heller J. M. Jr., Hamm R N., Birkhoff R. D. et al.* Collective oscillation in liquid normal tetradecane and normal heptadecane // *J. Chem. Phys.* – 1974. – N 60. – P. 3483 – 3488.
224. *Handbook of Optical Constants of Solids / Ed. E. D. Palic.* – New York: Acad. Press, 1985. – 804 p.
225. *Куприн В. П., Яковлев В.М., Нечаев Е. А.* О природе явления избирательной адсорбции органических веществ на металлах // *Защита металлов.* – 1987. – 23, № 4. – С. 712 – 715.
226. *Куприн В. П., Яковлев В. М.* О выборе органических веществ к электролитам для подготовки поверхности и электроосаждения металлов // Тез. докл. XI Всесоюз. межвуз. конф. по электрохим. технологии «Гальванотехника-87». – Казань, 1987. – С. 216 – 218.
227. *Волокитин А. И., Яковлев В.М., Куприн В. П. и др.* Об оценке «резонансных» потенциалов ионизации в случае адсорбции органических веществ на металлах в водных растворах // *Электрохимия.* – 1988. – 24, № 5. – С. 694 – 696.
228. *Перцов Н.В., Яковлев В. М, Кольцов Л. В.* О проявлении избирательности при хемосорбции на поверхности металлов // *Коллоид, журн.* – 1986. – 48, № 6. – С 1202 – 1204.
229. *Яковлев В. М., Нечаев Е. А., Перцов Н. В., Куприн В. П.* О возможности прогнозирования избирательности хемосорбции органических веществ на металлах из водных растворов // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 1987. – Вып. 84. – С. 13 – 16.
230. *Куприн В. П.* Избирательная адсорбция органических соединений на металлах и подготовка поверхности перед нанесением покрытий: Автореф. дис. д-ра хим. наук. – Днепропетровск, 1993. – 36 с.
231. *Волокитин А. И., Мороков Ю. Н.* Хемосорбция водорода на полупроводниках: Ge(III) //

- Физика и техника полупроводников. – 1976. – 10, № 10. – С. 1821 – 1825.
232. Яковлев В. М., Волокитин А. И., Перирв Н. В., Бекренев А. Н. Метод оценки энергий химической связи адатомов с поверхностью металлов // Докл. АН СССР. – 1985. – 282, № 2. – С. 400 – 403.
233. Chen E. C. M., Wentworth W. E., Ayala J. A. The relationship between the Muliken electronegativities of the elements and the work function of metals and nonmetals // Chem. Phys. – 1977. – 67, N 6. – P. 2642 – 2647.
234. Фрумкин А. Н. Точки нулевого заряда в уравнениях электрохимической кинетики // Электрохимия. – 1965. – 1, № 4. – С. 394 – 402.
235. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону / Под ред. В. Н. Кондратьева. – М.: Наука, 1974. – 351 с.
236. Дамаскин Б. Б., Каганович З. И. Вольта-потенциалы на границе электрод / раствор при потенциале нулевого заряда // Электрохимия. – 1977. – 13, № 2. – С. 293 – 296.
237. Яковлев В. М. К определению вольта-потенциала на границе металл / раствор // Там же. – 1985. – 21, № 2. – С. 200 – 204.
238. Перцов Н. В., Овчаренко Ф. Д., Яковлев В. М. и др. Адсорбция продуктов жизнедеятельности микроорганизмов и низкомолекулярных органических веществ из водных растворов на золоте // Докл. АН УССР. Сер. Б. – 1987. – № 4. – С. 51 – 55.
239. Levin J. D., Gifopoulos E. P. Adsorption physics of metallic surfaces partially covered by metallic particles. 1. Atom and ion desorption energies // Surface Sci. – 1964. – 1, N2. – P. 171 – 193.
240. Бацанов С. С., Звягина Р. А. Интегралы перекрывания и проблема эффективных зарядов. – Новосибирск: Наука, 1966. – Т. 1. – 386 с.
241. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика. – М.: Наука, 1972. – Т. 2. – 368 с.
242. Яковлев В. М., Перцов Н. В. Выявление избирательности при оценке энергий химической связи адсорбата с поверхностью металла // Докл. АН УССР. Сер. Б. – 1986. – № 3. – С. 47 – 50.
243. Справочник химика / Под ред. Б. П. Никольского. – М.: Гос. науч.-технол. изд-во хим. лит., 1951. – Т. 1. – 896 с.
244. Свойства элементов: Справочник. – М.: Металлургия, 1976. – Ч. 1: Физические свойства. – 600 с.
245. Лебедев Ю. А., Мирошниченко Е. А. Термохимия парообразования органических веществ: Теплоты испарения, сублимации и давление насыщенного пара. – М.: Наука, 1981. – 216 с.
246. Дамаскин Б. Б., Фрумкин А. Н., Дяткина С. Л. Строение границы электрод – раствор в присутствии органических веществ, адсорбирующихся в двух различных положениях // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1967. – № 10. – С. 2171 – 2178.
247. Кирьянов В. А., Крилов В. С., Дамаскин Б. Б. Теория двойного слоя на границе металл – раствор при наличии адсорбции дипольных капиллярно-активных веществ // Электрохимия. – 1970. – 6, № 4. – С. 533 – 541.
248. Дамаскин Б. Б., Герович В. Дяткина С. Л. Влияние растворителя и природы органического вещества на зависимость энергии адсорбции от потенциала электрода // Двойной слой и адсорбция на твердых электродах: Тез. докл. VII Всесоюз. симпоз. – Тарту, 1985. – С. 91 – 93.
249. Эшлер А. Б., Куминов Е. М. Влияние потенциала на параметры адсорбции анилина на ртути // Электрохимия. – 1987. – 23, № 1. – С. 61 – 66.
250. Гусева Л. Т., Выжимов Ю. М., Добренков Г. А., Шилоткач Г. Д. Количественное описание адсорбции салициловой кислоты на висмутовом и ртутном электродах // Там же. – 1988. – 24, № 8. – С. 1126 – 1129.
251. Дяткина С. Л., Дамаскин Б. Б., Печенкина Л. П. Адсорбция салициловой кислоты на ртутном электроде из водных растворов с различным рН / Редкол. журн. «Электрохимия». – М., 1987. – 11 с. – Деп. в ВИНТИ 05.08.87, № 5661-87.
252. Дамаскин Б. Б., Дяткина С. Л., Герович В. М., Панкратова И. А. Сравнение адсорбционного поведения салициловой кислоты на границах раздела ртуть/вода и ртуть/н-пропанол // Электрохимия. – 1987. – 23, № 12. – С. 1692 – 1696.

253. Жиломанов Ю.М., Шилоткач Г.Д., Добренков Г.А. Радиохимическое исследование адсорбции α -нафтола и салициловой кислоты на висмутовом электроде // Двойной слой и адсорбция на твердых электродах: Тез. докл. VII Всесоюз. сим-поз. – Тарту, 1985. – С. 73 – 75.
254. Король Э.Н., Посудиевский О. Ю. Влияние электрического поля на хемосорбцию // Докл. АН УССР. Сер. Б. – 1981. – № 6. – С. 30 – 33.
255. Нечаев Е. А., Паутов В. Н. К вопросу об адсорбции органических веществ на серебре с образованием донорно-акцепторной связи // Электрохимия. – 1974. – 10, № 6. – С. 930 – 933.
256. Нечаев Е. А., Куприн В. П., Авдиенко Т. Н. Адсорбция органических веществ на серебре // Там же. – 1988. – 24, № 9. – С. 1273 – 1275.
257. Нечаев Е.А., Куприн В.П., Шаповалова И. М. и др. Адсорбция дифениламина на олове // Там же. – № 8. – С. 1135 – 1137.
258. Нечаев Е.А., Куприн В. П., Шаповалова И.М., Зелинский А. Г. Адсорбция органических веществ на олове // Там же. – 1989. – 25, № 2. – С. 262 – 266.
259. Шаповалова И. М., Нечаев Е.А., Куприн В. П. Адсорбция органических веществ на олове // Тез. докл. VII Всесоюз. конф. по электрохимии. – Черновцы, 1988 – Т. 2. – С. 26 – 27.
260. Григорьев Н.А., Куприн В.П., Лошкарев Ю. М. Потенциал нулевого заряда и адсорбция алифатических спиртов на олове // Электрохимия. – 1973. – 9, № 12. – С. 1842 – 1845.
261. Григорьев Н. А., Куприн В.П., Лошкарев Ю. М. Адсорбция тиомочевина на олове // Там же. – 1975. – 11, № 4. – С. 638 – 641.
262. Григорьев Н.А., Куприн В.П., Лошкарев Ю. М. Адсорбция фенола и анилина на олове // Там же. – № 9. – С. 1400 – 1403.
263. Григорьев Н.А., Куприн В. П., Лошкарев Ю. М. Адсорбционное поведение N- производных тиомочевина на олове // Там же. – 1977. – 13, № 1. – С. 114 – 117.
264. Куприн В. П., Григорьев Н. Б. Некоторые особенности адсорбции камфоры на олове // Там же. – 1980. – 16, № 3. – С. 383 – 386.
265. Дамаскин Б.Б., Герович В. М., Гладких И. П., Каганович Р. И. Адсорбция фенола на ртути из однонормальных растворов сульфата натрия // Журн. физ. химии. – 1964. – 38, № 10. – С. 2495 – 2499.
266. Алумаа А. Р., Пальм У. В. Об адсорбции фенола на висмутовом электроде // Электрохимия. – 1970. – 6, № 4. – С. 580 – 583.
267. Гуревич Ю. Я., Плесков Ю. В. Фотоэлектрохимия полупроводников. – М: Наука, 1983. – 311 с.
268. Григорьев Н. Б., Антонов А. Н. Строение двойного электрического слоя и адсорбция органических соединений на анодно-окисленном индии // Тез. докл. VI Всесоюз. конф. по электрохимии. – 1982 – Т. 2. – С. 27.
269. Грилихес М. С., Сухотин А. М., Шик А. Я. О применимости уравнения Мотта – Шоттки в случае высоколегированных полупроводниковых электродов // Электрохимия. – 1987. – 23, № 11. – С. 1529 – 1533.
270. Шаповалова И. М. Адсорбция органических веществ на олове: Автореф. дис. канд. хим. наук. – Днепропетровск, 1988 – 132 с.
271. Hampson N. A., Larkin D. J. The Double Layer Capacitance in aqueous Solution Polycrystalline Tin // J. Electrochem. Soc. – 1968. – N 115. – P. 612 – 614.
272. Эрлих Т., Кулк Ю., Паст В. К определению потенциала нулевого заряда олова // Учен. зап. Тарт. ун-та. – 1971. – № 289. – С. 9 – 11.
273. Куприн В. П. О связи адсорбции органических соединений на олове и кадмии с их ингибирующим действием: Автореф. дис. канд. хим. наук. – Днепропетровск, 1975. – 131 с.
274. Нечаев Е. А., Шаповалова И. М., Куприн В. П. Адсорбция органических веществ из водных растворов на порошке олова // Электрохимия. – 1989. – 25, № 4. – С. 502 – 506.
275. Бартнев В. Я., Севастьянов Э. С., Лейкис Д. И. Строение двойного слоя на олове в разбавленных растворах // Там же. – 1970. – 6, № 12. – С. 1868 – 1870.
276. Нечаев Е. А., Шейн В. Н. Специфическая адсорбция ионов на окислах // Коллоид. журн. – 1979. – 41, № 2. – С. 361 – 363

277. Нечаев Е. А., Николеико Н. В. О природе явления избирательной адсорбции органических веществ из водных растворов // Журн. физ. химии. – 1989. – 63, № 1. – С. 276 – 278.
278. Лазорова Е., Николов Ц. Потенциал нулевого заряда меди // Электрохимия. – 1986. – 22, № 9. – С. 1217 – 1220.
279. De Boer J. H. Adsorption phenomena // Adv. Catal. – 1956. – 8, N 1 – 15. – P. 17 – 161
280. Вольфрам Т., Эллиялтиоглу С. Поверхностные состояния и хемосорбция на перовскитах с *d*-зоной // Теория хемосорбции. – М.: Мир, 1975. – 312 с.
281. Берсукер И. Б., Вехтер Б. Г., Левин А. А. Вибронные взаимодействия и их влияние на строение и свойства молекулярных систем // Современные проблемы квантовой химии. – Л.: Наука, 1986. – С. 212 – 252.
282. Савич В. И., Куприн В. П. О природе адсорбции анилина на кремнии // Журн. физ. химии. – 1989. – 51, № 7. – С. 1875 – 1879.
283. Савич В. И., Куприн В. П. Квантовохимические представления о природе избирательной адсорбции органических веществ на твердых поверхностях / Редкол. журн. «Известия вузов». Сер. Физика. – Томск, 1989. – 15 с. – Деп. в ВИНТИ 16.10.89, № 6293-В 89.
284. Schluter M., Chelikowsky J. R., Louie S. G., Cohen M. L. Self-consistent pseudopotential calculations for Si (111) surfaces: unreconstructed (1x1) and reconstructed (2x1) model structures // Phys. Rev. B: Solid State. – 1975. – 12, N 10. – P. 4200 – 4214.
285. Эварестов Р. А. Квантовохимические методы в теории твердого тела. – Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1982. – 279 с.
286. Дьюар М., Догерти Р. Теория возмущений молекулярных орбиталей в органической химии. – Мир, 1977. – 695 с.
287. Минкин В. И., Симкин Б. Я., Миняев Д. М. Квантовая химия органических соединений: Механизмы реакций. – М.: Химия, 1986. – 246 с.
288. Захаров И. П., Литинский А. О., Толстоногов В. А. Комплекс программ для полуэмпирических расчетов кластерных моделей твердого тела, поверхностных структур и полимеров // Журн. структур, химии. – 1984. – 25, № 3. – С. 182 – 183.
289. Савич В. И. Исследование зонной структуры кремния квантовохимическими методами / Редкол. журн. «Известия вузов». Сер. Физика. – Томск, 1988. – 9 с. – Деп. в ВИНТИ 24.06.88, № 5019-В 88.
290. Щербаков А. Б., Данилов Ф. И., Савич В. И. Об адсорбции ароматических аминов на γ -Fe₂O₃ в вакууме / Физико-химические основы действия ингибиторов коррозии. – М.: Ин-т физ. химии АН СССР, 1989. – С. 143.
291. Куприн В. П., Нечаев Е. А. О хемосорбции органических соединений на железе и стали // Защита металлов. – 1986. – 22, № 4. – С. 599 – 602.
292. Куприн В. П., Нечаев Е. А., Марьяскин Ю. Б. и др. Принцип выбора ПАВ к растворам для обезжиривания стали // Журн. прикл. химии. – 1987. – 60, № 7. – С. 1513 – 1517.
293. Куприн В. П., Марьяскин Ю. Б., Данилов Ф. И., Боль Г. Е. Влияние ПАВ на процесс обезжиривания стали в водных растворах // Коллоид журн. – 1987. – 49, № 1. – С. 157 – 159.
294. Куприн В. П., Марьяскин Ю. Б., Данилов Ф. И., Лошкарев М. А. О связи адсорбционной способности ПАВ со степенью очистки металлических поверхностей от масляных загрязнений // Тез. докл. IV Всесоюз. конф. по поверхностно-активным веществам и сырью для их производства. – Волгоград, 1984. – С. 312 – 313.
295. Дамаскин Б. Б., Сурвила А. А., Васина С. Я., Федорова А. И. К вопросу об адсорбции пиридина на поверхности Hg-электрода // Электрохимия. – 1967. – 3, № 7. – С. 825 – 830.
296. Conway B. E., Gordon L. G. M. Entropy and structural effects in the electrochemical adsorption of pyridine at mercury // Symp. Interface Phen. – 1969. – 73, N 11. – P. 3609 – 3619.
297. Буриштейн Р. Х. О работе выхода электрона как характеристике взаимодействия металла со средой. – М., 1981. – С. 155 – 180. (Итоги науки и техники. Сер. Коррозия и защита от коррозии / ВИНТИ, № 8.)
298. Алчангиров Б. Б., Яковлев В. М., Орквасов Ю. А., Бекренев А. Н. К оценке влияния галоидов на прочностные свойства металлов // Физ.-хим. механика материалов. – 1985. – 21, № 1. – С. 59 – 63.

299. *Tadjeddine A., Kolb D. M.* About adsorption of pyridine on silver // J. Electroanal. Chem. – 1980. – 111, N2. – P. 119 – 124.
300. *Fock J.-H., Schmigdt-May J., Koch E. E.* Electronic structure of solid pyridine and pyridine adsorbed on polycrystalline silver // J. Electr. Spectr. Relat. Phenom. – 1984. – 34, N 3. – P. 225 – 234
301. *Dudde R., Koch E. E., Ueno N., Engelhardt R.* Comparative study of angle resolved photoemission spectra from pyridine adsorbed on Ag (111) and Ag polycrystalline substrates // Surface Sci. – 1987. – 176, N 1/3. – P. 646 – 656.
302. *Bats H., Vergnon P.* Etude par spectroscopie IR de l'adsorption du propene, de l'acroleine et de l'alcool allylique a la surface de γ -Fe₂O₃ // Bull. Soc. Chim. France. – 1985. – N 4. – P. 629 – 635.
303. *Giles C. H., Mac Ewan T. H., Nakuwa S. N., Smith D.* Studies adsorption. Part XI // J. Chem. Soc. – 1960. – 112, N 11. – P. 3973 – 3993.
304. *Сидорова А. И.* Спектры поглощения дифениламина на силикатных гелях // Журн. физ. химии. – 1954. – 28, № 3. – С. 525 – 536.
305. *Harrouch M., Bats H., Chorbelt A.* Etude infra-rouge des proprietes superficielles d'oxyde de fer γ -Fe₂O₃: adsorption de la pyridine // J. Chem. Phys. France. – 1984. – 81, N 4. – P. 267 – 270.
306. *Галуза А. И., Еременко В. В., Безносков А. Б.* Отражение магнетита в ВУФ-области спектра // Тез. докл. VI Всесоюз. конф. по вакуум, спектроскопии и взаимодействию излучения с веществом. – М., 1982. – С. 31.
307. *Lucas Y. P.* Efficient Metal Cleaning Electroplating and Metal Finish. – 1973. – 26, N 10. – P. 32 – 33.
308. *Ребиндер П. А.* Взаимосвязь поверхностных и объемных свойств растворов ПАВ // Успехи коллоидной химии. – М.: Наука, 1973. – С. 9 – 29.
309. *Ребиндер П. А.* Поверхностно-активные вещества и их применение // Хим. наука и пром-сть. – 1959. – 4, № 5. – С. 554 – 565.
310. *Таубман А. Б.* Физико-химические основы смачивающего и моющего действия поверхностно-активных веществ // Там же. – С. 566 – 572.
311. *Демченко П. А.* Научные основы составления композиций поверхностно-активных материалов // Журн. Всесоюз. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева. – 1966. – 11, № 4. – С. 381 – 386.
312. *Тихомиров В. К.* Пены. Теория их получения и разрушения. – М.: Химия, 1975. – 264 с.
313. *Абрамзон А. А., Головина П. Л., Зайченко Л. П.* Закономерности адгезии жидкостей к твердым поверхностям // Коллоид, журн. – 1978. – 40, № 6. – С. 1161 – 1164.
314. *Абрамзон А. А.* Поверхностно-активные вещества: Свойства и применение. – Л.: Химия, 1981. – 303 с.
315. *LNI J.* Design of flotation agents and the HLB value // Isr. J. Technol. – 1971. – 9, N 6. – P. 621 – 624.
316. *Адамсон А.* Физическая химия поверхностей. – М: Мир, 1979. – 379 с.
317. *Flath H.-J., Roschmann R.* Über die wendundstechnische charakterisierung ctniger tenside mit nilfe der HLB-werte // Dtsch. Textiltechn. – 1971. – 21, N 8. – S. 516 – 518.
318. *Куприн В. П., Данилов Ф. И., Нечаев Е. А.* Физико-химические основы очистки металлов в водных моющих растворах // Поверхностно-активные вещества и сырье для их производства: Моющие средства бытового и технического назначения: Тез. докл. VII Всесоюз. конф. – Шебекино, 1988. – С. 59.
319. *Ас. 933825 (СССР), МКИ С 25 F 1/00 // С 25 D 5/36.* Раствор для обезжиривания стали / М. А. Лошкарев, Г. Е. Боль, А. Г. Теплицкая, В. П. Куприн и др. – № 2966069/22-02; Заявл. 28.07.80; Оpubл. 07.06.82, Бюл. № 21. – С. 127.
320. *Ас. 989903 (СССР), МКИ С 23 G 1/14.* Раствор для обезжиривания стали / М. А. Лошкарев, Г. Е. Боль, А. Г. Теплицкая, В. П. Куприн и др. (СССР) // Открытия. Изобрет. – 1983. – № 2. – С. 262.
321. *Нечаев Е. А., Куприн В. П., Мороз В. Н., Фастовец, Н. П.* Некоторые принципы выбора органических компонентов водных моющих растворов для очистки поверхности меди // Коллоид, журн. – 1986. – 48, № 1. – С. 173 – 175.
322. *Куприн В. П., Нечаев Е. А., Марьяскин Ю. Б. и др.* Влияние органических веществ на очистку поверхности меди от загрязнений // Вопр. химии и хим. технологии. – 1989. – Вып. 90. – С. 20 – 23.
323. *Куприн В.П., Марьяскин Ю. Б., Милаш. О. Н. и др.* Применение ПАВ для очистки цветных металлов в водных растворах // Поверхностно-активные вещества и сырье для их

- производства: Моющие средства бытового и технического назначения: Тез. докл. VII Всесоюз. конф. – Шебекино, 1988. – С. 58.
324. *Куприн В. П., Данилов Ф. И., Нечаев Е. А.* Физико-химические основы очистки металлов в водных моющих растворах // Поверхностно-активные вещества и сырье для их производства: Моющие средства бытового и технического назначения: Тез. докл. VII Всесоюз. конф. – Шебекино, 1988. – С. 59.
325. *Голубев А. Н., Кадыров М. Х., Назарова Р. И.* Анодные и катодные процессы на меди в нейтральных средах // Защита металлов. – 1969. – 5, № 3. – С. 270 – 274.
326. *Карякин Ю. В., Завальская А. В.* О взаимодействии монохлорида меди с водой // Журн. неорганической химии. – 1972. – 17, № 2. – С. 302 – 305.
327. *Виноградов А. В., Елинсон С. В.* Оксихинолин. – М.: Наука, 1979. – 328 с.
328. *Подчайнова В. Н., Симонова Л. Н.* Медь. – М.: Наука, 1990. – 279 с.
329. Химическая энциклопедия / Под ред. И. Л. Клунынец. – М.: Сов. энцикл., 1990. – Т. 2. – С. 1331 – 1333.
330. *Томашов Н. Д., Чернова Г. П.* Теория коррозии и коррозионностойкие конструкционные сплавы. – М.: Металлургия, 1986. – 356 с.
331. *Куприн В. П., Нечаев Е. А., Шевченко Е. Н.* О выборе ПАВ для очистки поверхности никеля и его сплавов // Коллоид, журн. – 1989. – 51, № 1. – С. 154 – 158.
332. *Акимов А. Г., Астафьев М. Г., Розенфельд И. Л.* Спектроскопические исследования никеля в серной кислоте // Электрохимия. – 1978. – 14, № 12. – С. 1848 – 1852.
333. *Новосельский И. М., Хакимов М. Г.* Кинетика растворения пассивирующей пленки на никелевом электроде // Там же. – 1985. – 21, № 4. – С. 544 – 545.
334. *Федотьев Н. П.* Электролитические сплавы. – М.: Л.: Машгиз, 1962 – 382 с.
335. *Ланбратова Н. Я., Беренблит В. М., Шултин А. И.* Электрохимическое поведение алюминия в растворах H_2O_2 в присутствии ионов Cl^- и NO^- . II. Исследование дифференциальной емкости алюминиевого электрода // Тр. Гос. ин-та прикл. химии. – 1960. – Вып. 44. – С. 89 – 99.
336. *Герасимов В. В.* Коррозия алюминия и его сплавов. – Металлургия, 1967. – 114 с.
337. *Дамаскин Б. Б., Петрий О. А.* Введение в электрохимическую кинетику. – М.: Высш. шк., 1975. – 415 с.
338. *Артюгина Е. Д., Сысоева В. В., Соколов М. А.* Емкость межфазной границы в системе алюминий – водные растворы щелочей / Редкол. журн. «Приклад, химия» АН СССР. – Л., 1985. – 23 с. – Деп. в ВИНТИ 02.04.85. № 2394-85.
339. *Изотова С. Г., Сысоева В. В., Артюгина Е. Д., Соколов М. А.* Емкость межфазной границы в системе алюминий – водные растворы солей / Редкол. журн. «Приклад, химия» АН СССР. – Л., 1985. – 23 с. – Деп. в ВИНТИ 20.07.85, № 7852-85.
340. *Shimura M., Trajima S.* Roles of alkaline metal ions at anodic oxidation of aluminium // J. Electrochem. Soc. Jap. – 1969. – 37, N 4. – P. 221 – 226.
341. *Гиллебрандт В. Лендель Г. Э., Брайт Г. А., Гофман Д. Н.* Практическое руководство по неорганическому анализу. – М.: Изд-во хим. лит., 1960. – 1016 с.
342. *Чижиков Д. М., Китлер И. Н., Лайнер Ю. А.* Изотермы растворимости системы $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ // Химия и технология глинозема: Тр. Всесоюз. совещ. – Ереван, 1960. – С. 333 – 341.
343. *Нечаев Е. А., Стрельцова Н. А., Федосеев Н. Ф.* Адсорбция органических соединений на глиноземе // Журн. физ. химии. – 1977. – 51, № 9. – С. 2307 – 2311.
344. *Данилов Ф. И.* Кинетические и технологические закономерности процессов электроосаждения металлов с участием поверхностно-активных органических веществ: Автореф. дис. д-ра хим. наук. – Днепропетровск, 1985. – 526 с.
345. *Куприн В. П., Нечаев Е. А., Данилов Ф. И. и др.* О возможности целенаправленного выбора эффективных ПАВ к электролитам цинкования // Электрохимия. – 1984. – 22, № 9. – С. 1246 – 1248.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
Г л а в а 1. ТРАДИЦИОННЫЙ ПОДХОД К ОПИСАНИЮ АДСОРБЦИОННЫХ ЯВЛЕНИЙ	5
1.1. Поверхностные явления и адсорбционные уравнения.....	5
1.2. Влияние природы адсорбента, среды и адсорбата на сорбционные процессы в системе.....	7
1.3. Учет влияния электрического поля на адсорбцию органических веществ.....	13
Г л а в а 2. ПРИРОДА АДСОРБЦИОННЫХ СИЛ	17
2.1. Физическая адсорбция. Микроскопический подход.....	18
2.2. Физическая адсорбция. Макроскопический подход	22
2.3. Хемосорбция на межфазных границах.....	29
Г л а в а 3. ВОЗМОЖНОСТЬ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ СОРЕБЦИОННЫХ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПРОЦЕССОВ НА ГРАНИЦАХ РАЗДЕЛА ФАЗ	39
3.1. Физическая адсорбция из растворов на твердой поверхности.....	40
3.1.1. Неспецифическая адсорбция и эффекты «сольвофобной сольватации».....	40
3.1.2. Специфическая адсорбция и «спектральный резонанс».....	48
3.2. Хемосорбция органических веществ на металлах и диэлектриках.....	64
3.2.1. Резонансные потенциалы металлов	64
3.2.2. Влияние различных факторов на положение резонансных потенциалов металлов.....	70
3.2.2.1. Потенциал электрода.....	70
3.2.2.2. Природа фонового электролита.....	81
3.2.3. Избирательная адсорбция с позиций орбитального взаимодействия.....	83
Г л а в а 4. АДСОРБЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕЖФАЗНЫЕ ПРОЦЕССЫ	89
4.1. Анализ экспериментальных данных, полученных на железе и γ -Fe ₂ O ₃ , и их теоретическое обоснование.....	89
4.1.1. Поведение органических соединений вблизи «резонансного» потенциала ионизации железа.....	92
4.1.2. Поведение органических соединений вдали от «резонансного» потенциала ионизации железа.....	94
4.1.3. Адсорбция органических соединений на γ -Fe ₂ O ₃	99

4.1.3.1. Адсорбция органических соединений на $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ из водных растворов.....	99
4.1.3.2. Межмолекулярное взаимодействие в системе пленка ароматического амина – $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	103
4.1.3.3. Адсорбция органических соединений на $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ из растворов в изооктане.....	107
4.2. Принципы выбора эффективных смачивателей, детергентов, регуляторов роста катодных отложений металлов.....	109
4.2.1. Адсорбция и обезжиривание черных металлов.....	110
4.2.2. Адсорбция и обезжиривание цветных металлов.....	115
4.2.2.1. Медь	115
4.2.2.2. Латунь	123
4.2.2.3. Нейзильбер.....	124
4.2.2.4. Бронза.....	125
4.2.2.5. Алюминий	127
4.2.3. Адсорбция и электроосаждение цветных металлов.....	130
4.2.3.1. Олово.....	130
4.2.3.2. Цинк.....	134
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	138
CONCLUSION.....	140
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	142

CONTENTS

REFACE	3
Chapter 1. TRADITIONAL APPROACH TO THE DESCRIPTION OF ADSORPTION PHENOMENA	5
1.1. Surface Phenomena and Adsorption Equations.....	5
1.2. On the Effect of the Adsorbent, Medium and Adsorbate on the Sorption Processes in the System.....	7
1.3. Account of the Effect of Electric Field on the Adsorption of Organic Substances	13
Chapter 2. NATURE OF THE ADSORPTION FORCES	17
2.1. Physical Adsorption. Microscopic Approach	18
2.2. Physical Adsorption. Macroscopic Approach.....	22
2.3. Chemosorption on Interfaces.....	29
Chapter 3. POSSIBILITY TO PREDICT SORPTIONAL INTERMOLECULAR PROCESSES ON THE INTERFACES	39
3.1. Physical Adsorption from Solutions on the Solid Surface.....	40
3.1.1. Nonspecific Adsorption and Effects of «Solvophobic Solvation».....	40
3.1.2. Specific Adsorption and «Spectral Resonance».....	48
3.2. Chemosorption of Organic Substances on Metals and Dielectrics.....	64
3.2.1. Resonance Potentials of Metals.....	64
3.2.2. Effect of Various Factors on the Position of Resonance Potentials of Metals.....	70
3.2.2.1. Electrode Potential.....	70
3.2.2.2. Nature of Supporting Electrolyte.....	81
3.2.3. Selective Adsorption from the Positions of Orbital Interaction	83
Chapter 4. ADSORPTION OF ORGANIC SUBSTANCES AND ITS EFFECT ON PHYSICOCHEMICAL INTERPHASE PROCESSES	89
4.1. Analysis of Experimental Data Obtained on Iron and γ -Fe ₂ O ₃ and Their Theoretical Foundation.....	89
4.1.1. Behaviour of Organic Compounds near the «Resonance» Potential of Iron Ionization.....	92
4.1.2. Behaviour of Organic Compounds Far from the «Resonance» Potential of Iron Ionization	94
4.1.3. Adsorption of Organic Compounds on γ -Fe ₂ O ₃	99

4.1.3.1. Adsorption of Organic Compounds on γ -Fe ₂ O ₃ from Water Solutions.....	99
4.1.3.2. Intermolecular Interaction in the System Aromatic Amine Film – γ -Fe ₂ O ₃	103
4.1.3.3. Adsorption of Organic Compounds on γ -Fe ₂ O ₃ from Solutions in Isooctane.....	107
4.2. Principles of Choice of Effective Wetters, Detergents, Growth Regulators of Metal Cathode Deposits	109
4.2.1. Adsorption and Degreasing of Ferrous Metals.....	110
4.2.2. Adsorption and Degreasing of Nonferrous Metals.....	115
4.2.2.1. Copper	115
4.2.2.2. Brass.....	123
4.2.2.3. German Silver.....	124
4.2.2.4. Bronze.....	125
4.2.2.5. Aluminium.....	127
4.2.3. Adsorption and Electrodeposition of Nonferrous Metals.....	130
4.2.3.1. Tin.....	130
4.2.3.2. Zinc.....	134
CONCLUSTION.....	140
REFERENCES.....	142

Н а у к о в е в и д а н н я

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ УКРАЇНИ
УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ
ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

КУПРІН Віталій Павлович
ЩЕРБАКОВ Олександр Борисович

АДСОРБЦІЯ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК НА ТВЕРДІЙ ПОВЕРХНІ

Російською мовою

Київ, Наукова думка, 1996

Обкладинка художника В. Г. С а м с о н о в а
Художній редактор І. П. С а в и ц ь к і
Технічний редактор Т. С. Б е р е з я к
Оператори Л. І. П р о к о п ч у к , Н. О. З р а з ю к
Комп'ютерна верстка Л. М. К я т к о в о ї
Коректори Л. М. Т и щ е н к о , Т. В. П а н т е л е й м о н о в а

Підписано до друку 26.03.96. Формат 60х84/16. Офс. друк.
Папір офс. № L Га'рн. Тайме. Ум. друк. арк. 9,53. Ум. фарбо-
відб. 9,53. Обл. вид. арк. 11,2 Тираж 5000 пр. Зам. 6-185.

Оригінал-макет підготовлено
у видавництві «Наукова думка»
Р. с. № 05417561 від 16.03.95
252601 Київ 4, вул. Терещенківська, 3
Київська книжкова друкарня наукової книги
252030, Київ 30,
вул. Богдана Хмельницького, 1