

ПОЛЯРИЗАЦИЯ ПРИ РАЗРЯДЕ ИОНОВ АММОНИЯ И ЕГО АЛКИЛИРОВАННЫХ ЗАМЕЩЕННЫХ НА РТУТНОМ КАТОДЕ

М. Лошкарев и О. Есин

Уральский индустриальный институт

1. Введение

В предыдущей работе¹ нами было констати́ровано, что при разряде ионов натрия и калия на ртутном катоде имеет место лишь концентрационная поляризация. Известное сходство в электрохимическом поведении амальгам аммония и его алкилированных замещенных с амальгамами щелочных металлов, отмеченное еще Лейбланом,² позволяет предполагать и в этом случае отсутствие перенапряжения.

Однако в своей работе, посвященной изучению характера поляризации при осаждении аммония на ртутном катоде, Нарай-Сцабо³ приходит к выводу, что она аналогична водородной, т. е. обязана замедленному разряду. Такое заключение могло бы представлять известный интерес для теории электродной поляризации.

Несмотря на ряд предпринятых автором мер (применение высокого давления до 300, а в некоторых опытах до 800 атм для затруднения разложения амальгамы, использование коммутаторного метода и т. п.), эта работа имеет существенные экспериментальные недостатки, не позволяющие без дополнительных данных согласиться с ее основным выводом. К ним прежде всего относятся отсутствие измерений выходов по току и полное игнорирование концентрационной поляризации.

Первое обстоятельство делает неопределенной долю участия в разряде ионов водорода и заставляет предполагать, что полученная таким путем кривая потенциал — плотность тока отражает сложный процесс совместного разряда двух ионов, один из которых (водород) несомненно обладает большим перенапряжением. Не исключается также возможность и преимущественного разряда ионов водорода. В опытах Нарай-Сцабо капелька ртути, находящаяся в тонком капилляре (внутренний диаметр 3 мм) и служащая катодом, подвергается перед снятием кривой потенциал — плотность тока продолжительное время (25—50 мин.) действию электрического тока порядка 4 мА. Такая предварительная обработка катода может повести к образованию довольно концентрированной амальгамы аммония и создать условия, благоприятные для преимущественного выделения водорода (рост потенциала разряда аммония и возможное уменьшение перенапряжения водорода на амальгаме). При этом нужно иметь в виду, что применяемые в опытах водные растворы NH_4Br имеют относительно большие концентрации ионов водорода (гидролиз NH_4Br , а также добавки HBr). Сравнение данных, полученных Нарай-Сцабо для двух различных рН (опыты 38, 23 и 24), показывает на некоторое влияние последнего на величину катодного потенциала (за исключением опыта 22, данные которого к тому же заметно расходятся и с параллельными опытами 23 и 24). В работе, к сожалению, отсутствуют измерения в растворах, содержащих избыток щелочи. Они, благодаря вполне определенному и сильному изменению потенциала водорода по сравнению с кислыми растворами, могли бы иметь большее значение,

чем измерения в растворах метилового алкоголя. Также отсутствуют и кривые потенциал — время, которые позволили бы проследить связь потенциала с концентрацией амальгамы и сделать известные заключения о преимущественном разряде того или иного иона. Однако замечание Нарай-Сцабо, что при заданной силе тока (4 мА) потенциал катода, быстро возраставший вначале, меняется в течение длительного времени (40—50 мин.) лишь в пределах ошибок измерения (1—1,5 мВ), показывает, что концентрация амальгамы в этом отрезке времени почти не меняется и что следовательно главная часть тока расходуется на разряд ионов водорода.

Что касается концентрационной поляризации, то полное пренебрежение ею, по крайней мере в конструкции аппарата, применяемой Нарай-Сцабо (узкие длинные капилляры, отсутствие перемешивания), при плотностях тока порядка 0,1 А/см², вряд ли можно считать оправданным. В полученной им зависимости потенциала от плотности тока:

$$\varepsilon = a - b \lg D \quad (1)$$

обращает на себя внимание закономерное изменение коэффициента b с концентрацией электролита (необходимо иметь в виду, что, вследствие гидролиза, концентрация ионов H^+ меняется параллельно с концентрацией NH_4Br). Это обстоятельство может быть в известной мере объяснено наличием концентрационной поляризации. В самом деле, в обоих вариантах процесса (выделение в основном NH_3 или H_2) уравнение, связывающее ε с D при учете концентрационной поляризации будет иметь вид:

для разряда аммония:

$$\varepsilon = a - b \lg D + 0,058 \lg (1 - kD) - 0,058 \lg (1 + k'D); \quad (2)$$

и для разряда водорода:

$$\varepsilon = a - b \lg D + 0,058 \lg (1 - kD); \quad (3)$$

где k — обратно пропорционально концентрации разряжающегося иона.

Таким образом экспериментальные данные не должны при наличии заметной концентрационной поляризации строго подчиняться зависимости (1) с предлогарифмическим коэффициентом, соответствующим химической поляризации. Однако в ограниченном диапазоне значений плотностей тока они могут быть с некоторой

ТАБЛИЦА 1

Зависимость коэффициента b от концентрации электролита по опытам Нарай-Сцабо

№ опытов	Давление атм	Концентрация NH_4Br	b	№ опытов	Давление атм	Концентрация NH_4Br	b
2	40	1 н.	0,151 средн.	31	200	0,5 н.	0,121
5	40	1 "	0,118 0,135	19	200	1 н.	0,116 средн.
7	40	2 "	0,128	20	200	1 "	0,113 0,112
10	40	3 "	0,120	21	200	1 "	0,106
1	30	1 "	0,130	33	200	2 "	0,105
4	30	1 "	0,130	35	300	3 "	0,105 средн.
9	30	3 "	0,117	36	300	3 "	0,103 0,104
				32	300	0,5 н.	0,121
3	50	1 "	0,140 средн.				
6	50	1 "	0,144 0,144	38	300	1 н.	0,123
						+ 0,01 н. HBr	
12	50	1 "	0,149			2 н.	0,107
8	50	2 "	0,132	37	300	+ 0,01 н. HBr	
11	50	3 "	0,133				

ошибкой охвачены уравнением (1); при этом коэффициент b в этом случае будет повышен (по сравнению, например, с $\frac{2RT}{0,4343 F}$) и должен возрастать с разведением. В приведенной выше таблице мы сопоставили значения величин b , полученных Нарай-Сцабо, с концентрациями соответствующих растворов. Как видно из таблицы, при постоянном давлении b растет с разведением.

Имея в виду все вышеизложенное, мы считали необходимым несколько ближе исследовать характер поляризации при разряде ионов аммония на ртутном катоде.

2. Методика измерений

Ряд недостатков в обычно применяемых конструкциях ртутных катодов и особенно известная неустойчивость потенциала выделения аммония заставили нас остановиться, как и в опытах по изучению поляризации при осаждении натрия и калия,

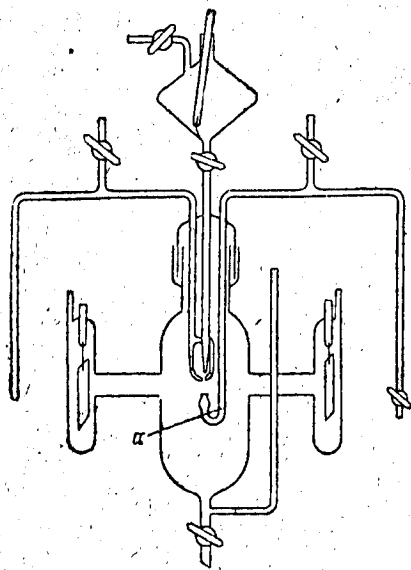


Рис. 1. Электролизер со струйчатым ртутным катодом.

на струйчатом ртутном катоде, на котором потенциал разряда ионов аммония был, как показали наши измерения, достаточно устойчив и воспроизводим. Ртутный катод и электролизер в целом представлены на рис. 1. Вытекающая из капилляра диаметром 0,2 мм струйка ртути попадала в нижний конец трубки и отсифонивалась за пределы электролизера. Общая рабочая поверхность такого цилиндрического катода была во всех опытах одинаковой и оценивалась приблизительно в 0,15 см². К катоду по возможности близко подходили концы электролитического ключа, жидкостно соединявшего через ряд промежуточных сосудов струйку и насыщенный каломельный электрод. Платиновые аноды были вынесены в боковые отростки электролизера. Во время опытов верхняя часть прибора повертывалась на ртутном затворе таким образом, что трубка a не находилась на линии тока, чем обеспечивалось более равномерное распределение последнего на катодной поверхности.

Как уже указывалось в предшествующей работе, такая конструкция ртутного катода

обеспечивала настолько интенсивное обновление электролита в прикатодном слое, что величиной концентрационной поляризации в растворе можно было пренебречь во всем изученном нами участке плотностей тока. Измерения катодных потенциалов осуществлялись прямым компенсационным методом. Длина линейки составляла 12 м, что позволяло проводить измерения до 0,1 мВ. Полученные значения катодных потенциалов были достаточно хорошо воспроизводимы, и отклонения в параллельных опытах обычно не превышали 2 мВ. Очистка ртути перед опытом проводилась ранее описанным методом. Электролитом служили растворы хлористого аммония (химически чистый и кроме того дважды перекристаллизованный NH_4Cl), концентрация которого определялась объемным путем по содержанию иона хлора.

3. Результаты опытов и их обсуждение

Экспериментальные и расчетные данные одного из опытов сведены в табл. 2, значения катодных потенциалов в которой даны по отношению к насыщенному каломельному электроду.

ТАБЛИЦА 2

Осаждение аммония из растворов нас. $\text{NH}_4\text{Cl} + 0,1$ и NH_4OH на струйчатом катоде из чистой ртути; $T^\circ = 16^\circ\text{C}$. Опыт 1

Сила тока mA	Катодный потен- циал ϵ mV	$\epsilon + 0,53$	i	$\lg i$	$\lg(\sqrt{1+10i}-1)$	Сила тока mA	Катодный потен- циал ϵ mV	$\epsilon + 0,53$	i	$\lg i$	$\lg(\sqrt{1+10i}-1)$
3	— 1905,5	— 1904,0	0,477		0,660	16	— 1957,1	— 1948,6	1,204		1,066
4	— 1914,7	— 1912,6	0,602		0,732	18	— 1960,5	— 1951,0	1,255		1,095
5	— 1921,5	— 1918,8	0,699		0,788	22	— 1967,2	— 1955,0	1,342		1,142
6	— 1927,0	— 1923,8	0,778		0,833	26	— 1974,0	— 1960,2	1,415		1,181
7	— 1931,9	— 1928,8	0,845		0,871	30	— 1981,0	— 1965,1	1,477		1,214
8	— 1935,6	— 1931,2	0,903		0,903	45	— 1999,1	— 1975,2	1,653		1,306
9	— 1939,6	— 1934,8	0,954		0,931	55	— 2008,3	— 1979,1	1,740		1,352
10	— 1942,6	— 1937,4	1,000		0,957	70	— 2022,5	— 1985,7	1,845		1,406
11	— 1945,4	— 1939,6	1,041		0,979	85	— 2036,9	— 1991,8	1,929		1,450
12	— 1947,9	— 1941,5	1,079		1,000	100	— 2047,7	— 1994,7	2,000		1,486
14	— 1952,5	— 1945,1	1,146		1,036	124	— 2064,2	— 1998,1	2,093		1,534
15	— 1954,9	— 1946,9	1,176		1,053	148	— 2083,6	— 2005,1	2,170		1,574

Определение выходов по току аммония (разложение амальгамы и анализ полученных растворов) показало (см. табл. 3), что в основной части выбранного нами диапазона значений силы тока их можно считать для слабо-щелочных растворов NH_4Cl почти постоянными и колеблющимися в пределах 85—87%. Для сил тока меньших 5 mA выходы резко падают, и точное определение их становится затруднительным.

ТАБЛИЦА 3

Выходы по току аммония, измеренные в условиях предыдущего опыта (см. табл. 2)

i mA	Выход по току аммония $A\%$	mA	$A\%$
5	87	50	85,9
10	85	75	87,0
18	86	100	85,5
30	86,5	140	87,5

Во всех проведенных нами опытах зависимость катодного потенциала ϵ от силы тока i подчиняется уравнению, совершенно аналогичному тому, которое мы получили при исследовании осаждения натрия и калия, а именно:

$$\epsilon = \text{const} - \frac{RT}{F} \ln i - Ri. \quad (4)$$

Такую форму зависимости ϵ от i для катода из чистой ртути можно трактовать, как указывающую на отсутствие перенапряжения при разряде ионов аммония и на наличие только концентрационной поляризации, обязанной замедленной диффузии разрядившихся NH_4 вглубь ртути. При этом член Ri должен представлять собой омическое падение напряжения в той части системы, где токи электролиза и компенсации текут вместе (т. е. электролит между концом гебера и катодом — R' и кроме того ртуть от напорного сосуда до поверхности струйки — R''). Таким образом в том случае, если Ri является омическим падением напряжения, величина R должна быть равна сумме R' и R'' :

$$R = R' + R'';$$

R' — обратно пропорционально удельной электропроводности раствора, а R'' — постоянно.

Опыты (см. табл. 4), проведенные нами для различных концентраций NH_4Cl

ТАБЛИЦА 4

t, mA	№ 1а	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	Выделение водорода $T = 12^\circ \text{C}$ 1,73 н. H_2SO_4
	4,8 н. NH_4Cl	2,24 н. NH_4Cl	1,55 н. NH_4Cl	1,24 н. NH_4Cl	1,05 н. NH_4Cl	0,63 н. NH_4Cl	— $\varepsilon \text{ mV}$
8	1923,4	1943,0	1954,7	1960,9	1966,5	1979,5	1570
13	1936,1	1957,8	1971,5	1979,5	1984,5	2003,4	1598,2
16	1943,3	1965,6	1979,5	1987,6	1994,7	2014,9	1610,1
20	1951,0	1973,3	1988,8	1998,1	2006,2	2029,5	1624,1
24	1957,5	1979,9	1996,3	2007,1	2015,8	2043,1	1634,5
30	1965,0	1989,9	2008,4	2019,5	2029,5	2062,0	1648,5
40	1978,6	2005,0	2026,6	2038,8	2053,0	2093,0	1666,8
50	1989,2	2017,7	2041,5	2057,0	2071,9	2119,4	1684,5
60	1997,8	2030,1	2055,2	2074,4	2092,1	2146,6	1698,9
70	2006,2	2040,9	2068,2	2087,7	2108,8	2169,3	1711,4
80	2015,2	2053,0	2083,4	2106,6	2128,0	2195,9	1723,9
100	2029,8	2072,2	2108,2	2132,7	2156,0	2244,6	1741,0
120	2043,1	2089,0	2131,1	2162,1	2190,3	2290,2	
140	2057,4	2108,5	2156,2	2190,3	2223,5		
150	2064,2	2119,4	—	2204,3	2244,0		

(от 4,8 н. до 0,63 н.), а также для раствора чистой H_2SO_4 (1,73 н.), подтверждают эти требования к R и кроме того иллюстрируют справедливость уравнения (4) (см. рис. 2), которое для раствора чистой H_2SO_4 (разряд ионов водорода) имеет обычную форму, характерную для водородного перенапряжения:

$$\varepsilon = \text{const} - 0,1141 \lg i - Ri;$$

Значение R'' было определено следующим образом; верхняя часть электроли-

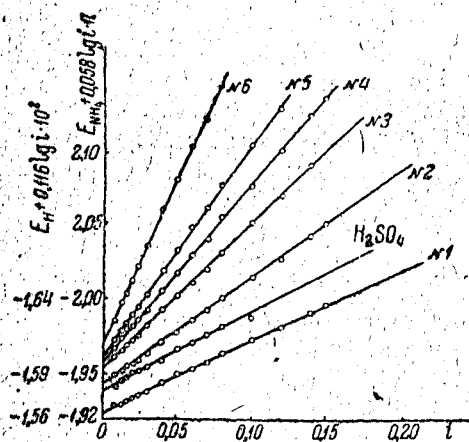


Рис. 2. Проверка приложимости уравнения (4) и зависимость коэффициента K от состава электролизера.

ТАБЛИЦА 5

Концентрация раствора	R	$\frac{R'}{R'_{2 \text{ н.}}}$	$\frac{X_{2 \text{ н.}}}{X}$
4,8 н. NH_4Cl	0,48	0,58	0,53
2,24 н. NH_4Cl	0,735	1	1
1,55 н. NH_4Cl	0,97	1,38	1,41
1,24 н. NH_4Cl	1,19	1,74	1,78
1,05 н. NH_4Cl	1,41	2,0	2,15
0,63 н. NH_4Cl	2,20	3,4	3,3
1,73 н. H_2SO_4	0,55	0,70	0,54

зера вынималась из основного сосуда, и нижняя часть катода погружалась в стакан со ртутью так, чтобы уровень ртути совпадал с нижним концом гебера. Затем открывался кран и через систему напорный сосуд — стакан пропускалась определенная сила тока. Одновременно компенсационным методом измерялось падение напряжения между напорным сосудом и стаканом. Полученное таким образом значение R'' оказалось равным 0,12.

Зная R и R'' , находили R' и сравнивали отношение R' для раствора какой-либо концентрации NH_4Cl к R' для 2,24 н. NH_4Cl с соответствующим отношением удельных электропроводностей растворов. Как видно из табл. 5, R' обратно пропорционально удельной электропроводности раствора, и таким образом величина Ri является омическим падением напряжения.

Наконец измерения катодных потенциалов с коммутатором (исключавшим Ri), проведенное нами для одного из растворов NH_4Cl , показало, что в этом случае потенциал действительно изменяется с силой тока по уравнению

$$\varepsilon = \text{const} - \frac{RT}{F} \ln i; \quad (5)$$

Необходимо отметить, что значения потенциалов, измеренные при силах тока, равных или меньших 5 мА, закономерно отклоняются от зависимости, представленной уравнением (4), как это например видно на кривой a рис. 3 (данные табл. 2).

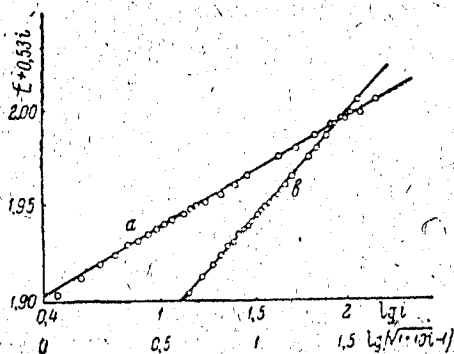


Рис. 3. Влияние совместного разряда ионов водорода.

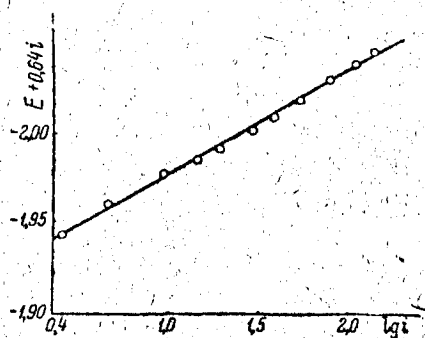


Рис. 4. Зависимость потенциала катода от логарифма плотности тока для разряда монометилзамещенного аммония.

Естественно отнести эти отклонения за счет резкого понижения выходов по току аммония при малых плотностях тока, т. е. за счет искажений, обусловленных совместным разрядом ионов водорода. Это заключение может быть подкреплено также и следующим образом.

Для разряда ионов аммония имеем (см. уравнение 5) следующую зависимость силы тока от потенциала:

$$i_{\text{NH}_4} = k_1 \cdot e^{-\frac{\varepsilon F}{RT}};$$

а для ионов водорода:

$$i_{\text{H}} = k_2 \cdot e^{-\frac{\varepsilon F}{2RT}};$$

Таким образом в случае совместного разряда ионов NH_4^+ и H^+ общая сила тока составит:

$$i = i_{\text{NH}_4} + i_{\text{H}} = k_1 \cdot e^{-\frac{\varepsilon F}{RT}} + k_2 \cdot e^{-\frac{\varepsilon F}{2RT}};$$

Решая относительно ε , получим:

$$\varepsilon = \text{const} - \frac{2RT}{F} \ln (\sqrt{1 + ki} - 1). \quad (6)$$

Откладывая на осях координат $\varepsilon + 0,53i$ (где 0,53i представляет собой омическое падение напряжения для опыта табл. 2, т. е. Ri) и $\lg (\sqrt{1 + 10i} - 1)$, мы

получили прямую b (рис. 3), у которой в противоположность прямой a отсутствуют отклонения для точек, отвечающих малым силам тока. Так как, кроме того, угловой коэффициент прямой b близок к требуемому уравнению (6), а именно равен 0,11, то становится несомненным, что причиной отклонений от уравнения (4 или 5) при малых силах тока является совместное осаждение водорода.

Все вышеизложенное показывает, следовательно, что собственно катодный потенциал при разряде ионов аммония на струйчатом ртутном катоде изменяется с силой тока согласно уравнению (5). Это уравнение однако может, вообще говоря, указывать на присутствие не только концентрационной поляризации в ртути, но и на наличие замедленного разряда,¹ если допустить, что в уравнении:

$$i = k'e^{-\frac{eF}{RT}\alpha_1} - k''ie^{\frac{eF}{RT}\alpha_2};$$

коэффициент $\alpha_1 = 1$, а $\alpha_2 = 0$. Реализация этих условий требует весьма своеобразной формы для барьера потенциальной энергии при реакциях разряда, которая вряд ли может иметь широкое распространение.

Одним из методов проверки на присутствие замедленного разряда в нашем случае может служить снятие кривых потенциал — скорость течения струйки при постоянной плотности тока. Ряд конструктивных и других затруднений не позволил нам увеличить скорость протекания ртути более, чем в 1,5 раза. Получаемое при этом изменение катодного потенциала не превышает 10 mV и является при воспроизводимости в 2 mV недостаточным для определения характера кривой.

4. Опыты с метилзамещенными

Некоторый материал для решения вопроса о наличии в исследуемом случае замедленного разряда могут, как нам кажется, дать опыты с алкилированными замещенными аммония.

Согласно теории перенапряжения акад. А. Н. Фрумкина⁴ и М. Поляни⁵ значения коэффициентов α_1 и α_2 зависят от соотношения наклонов кривых потенциальной энергии иона, т. е. кривых взаимодействия иона с раствором и материалом электрода. Для щелочных металлов и в частности для иона аммония глубина „потенциальной ямы“ в растворе должна значительно превосходить таковую в ртути (большой электроотрицательный потенциал разряда). При этом для того, чтобы соблюдались равенства $\alpha_1 = 1$ и $\alpha_2 = 0$, необходимо, чтобы пересечение кривых, образующее „энергетический горб“, происходило в таких участках, где кривая взаимодействия иона с раствором почти вертикальна.

Если теперь допустить, что такие соотношения реализуются при разряде ионов аммония на ртутном катоде, то при переходе к его алкилированным замещенным (например к моно- и диметилпроизводным) мы, существенно не изменяя природу иона, а также и соотношения глубин потенциальных ям (потенциалы разряда, по крайней мере, моно- и диметилзамещенных мало отличаются от потенциала аммония⁶), заметно увеличиваем расстояние между ними. Последнее может повести к тому, что пересечение кривых потенциальной энергии будет происходить уже не в той области, где одна из них почти вертикальна. Это вызовет изменение α_1 и α_2 (α_1 станет меньше единицы, а α_2 больше нуля) и повлечет за собой рост коэффициента перед $\ln i$ в уравнении, связывающем e с i . Таким путем можно надеяться при известных условиях (правда, не вполне однозначно) вскрыть присутствие замедленного разряда наряду с концентрационной поляризацией в ртути.

Нами были сняты кривые потенциал—плотность тока для растворов хлоридов моно- и диметилзамещенных аммония. Условия опытов и конструкция аппарата оставались теми же, что и для опытов с NH_4Cl за исключением увеличения диаметра струйчатого катода. Исследуемые препараты достаточной чистоты, были приготовлены научным сотрудником лаборатории органической химии УИИ Б. Н. Луныным.

Результаты опытов по катодному осаждению моно- и диметилзамещенных аммония приведены в табл. 6.

ТАБЛИЦА 6

Изменение потенциала с силой тока при осаждении метилзамещенных аммония на ртутном катоде при 14°

Водный раствор 5 н. $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{Cl} + 0,1$ н. $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{OH}$		Водный раствор 4 н. $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Cl} + 0,1$ н. $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{OH}$	
i мВ	ϵ мВ	мА	мВ
2,8	— 1946	4	— 1951
5	— 1964	6	— 1963,5
7	— 1974	9	— 1976
10	— 1984	14	— 1989
15	— 1996	20	— 2003
20	— 2005	30	— 2017,5
30	— 2021	45	— 2038
40	— 2035	55	— 2049
55	— 2053	70	— 2062
80	— 2079		
110	— 2106		
138	— 2131		

Полученные зависимости ϵ от i , как это видно, например, из рис. 4 для моно- и метилзамещенного, оказались в обоих случаях такими же, как и для NH_4^+ , и имели тот же угловой коэффициент $\frac{RT}{F}$.

Несмотря на то, что результаты этих опытов не исключают полностью возможность замедленного разряда, все же нам кажется более вероятным существование во всех этих случаях одной лишь концентрационной поляризации, вызванной замедленной диффузией разрядившихся ионов вглубь катодной струйки.

Резюме

1. Дан критический разбор работы Нарай-Сцабо, в котором показано, что полученные им данные не могут однозначно решить вопрос о природе поляризации при разряде ионов аммония на ртутном катоде.
2. Сняты кривые потенциал—плотность тока для осаждения аммония и его моно- и диметилзамещенных на струйчатом ртутном катоде.
3. Установлено, что во всех этих случаях катодный потенциал связан с плотностью тока следующим уравнением:

$$\epsilon = \text{const} - \frac{RT}{F} \ln i - Ri;$$

где член Ri представляет собой омическое падение напряжения в той части прибора, в которой одновременно протекают токи электролиза и компенсации.

Что касается логарифмической связи ϵ с i , то она повидимому вызвана концентрационной поляризацией, обязанной, как и в случае разряда натрия и калия, замедленной диффузии разрядившегося иона вглубь ртутного катода.

ЛИТЕРАТУРА

1. О. Есин, М. Лошкарёв и К. Софийский, Ж. Физ. X., X, 132 (1937).—
2. M. Le Blanc, Z. phys. Ch., 5, 467 (1890); 8, 299 (1891); A. Cohen, Z. Elektroch., 8, 551 (1908); Ber., 37, 811 (1904); Z. anorg. Ch., 25, 438 (1900); 38, 198 (1904).—3. St. v. Naray-Szabo und L. Szlatinay, Z. phys. Ch., 173, 89 (1935).—4. A. Frumkin, Z. phys. Ch., 160, 116 (1932); 164, 121 (1933).—5. I. Horvut und M. Polanyi, Acta physicochimica, 2, 505 (1935).—6. M. Le Blanc, loc. cit; см. также Я. Гейровский, Полярографический метод, 21, ОНТИ 1937 г.; W. Podrouzek, Rec. trav. chim., 44, 591 (1925).

Поступило в Редакцию
11 октября 1937 г.

POLARISATION PENDANT LA DÉCHARGE DES IONS D'AMMONIUM ET DE SES DÉRIVÉS ALCOYLÉS SUR UN CATHODE DE MERCURE

M. Loškarëv et O. Essine

1. On a donné une analyse critique du mémoire de Naray-Szabo, qui a montré que les données qu'il a obtenu ne peuvent pas résoudre uniformément la question de la nature de la polarisation pendant la décharge des ions d'ammonium sur un cathode de mercure.
2. On a donné des courbes potentiel-densité du courant pour la déposition d'ammonium et de ses dérivés diméthylés sur un cathode de mercure à jets.
3. On a établi que dans tous ces cas le potentiel cathodique dépend de la densité du courant, ce qui peut être exprimé par l'équation suivante:

$$\epsilon = \text{const} - \frac{RT}{F} \ln i - Ri;$$

Ri représente l'abaissement omique de tension dans la partie de l'appareil où s'écoulent en même temps les courants de l'électrolyse et de la compensation.

En ce qui concerne la liaison logarithmique de ϵ avec i , elle est provoquée probablement par la polarisation de concentration, due à la diffusion ralentie des ions déchargés dans le fond du cathode de mercure, comme dans le cas de la décharge de sodium et de potassium.