

КАТОДНАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ РТУТИ.

Е. И. Шпитальский и Н. И. Некрасов

Из лаборатории физической химии I МГУ

I

Выделение водорода на катоде — одно из самых частых явлений при всевозможных электрохимических процессах. Неудивительно поэтому, что в научной литературе имеется очень большое число работ по вопросам водородной поляризации и, в то же время явление это оказывается настолько сложным, что до сих пор еще не удалось сконструировать такой теории, которая объединяла бы все огромное количество накопленного экспериментального материала, которая с уверенностью выясняла бы главные закономерности тех процессов, из сочетания которых складывается явление «водородной поляризации».

В настоящей работе мы не имеем в виду «разрешать проблему» поляризации и присоединить еще одну гипотезу к уже имеющимся, а лишь ставим себе целью по возможности всесторонне исследовать поляризационные явления на ртути, где они протекают со многими характерными особенностями.

Во-первых, как это отмечают все исследователи, имевшие дело с поляризацией ртути (1, 2, 4, 9, 11, 14, 15 и др.), из всех металлов ртуть обнаруживает наибольшее перенапряжение, что позволяет, например, вести с помощью ртутного катода электровосстановление некоторых весьма трудно восстанавливаемых веществ — кофеина, некоторых кетонов и др. — Tafel (3,6). Это обстоятельство может наводить на мысль, что различные характерные моменты водородной поляризации могут быть выявлены на ртути с особой выпуклостью.

Во-вторых, примечательно, что именно на ртути наиболее явно и «чисто» выражен логарифмический тип зависимости перенапряжения от плотности тока:

уравнение

$$E = a + b \lg D_k,$$

где E — перенапряжение, D_k — плотность тока на катоде, a и b константы, наиболее приложимо к ходу поляризации именно на ртути.

Такая связь между E и D_k дает возможность в случае ртути с наименьшими натяжками прилагать к объяснению явлений поляризации соображения химической кинетики (9), а это, казалось бы, показывает, что различные физико-химические процессы, протекающие на катоде при его поляризации, идут наиболее просто именно на ртути; на других же катодах — где уравнение $E = a + b \cdot \lg D_k$ приложимо в значительно меньшей степени — очевидно, течение электрохимических реакций сложнее и запутаннее.

В-третьих, ртуть, как известно, — жидкость. Это, казалось бы, дает возможность при каждом новом опыте идеально точно «воспроизводить» поверхность катода и, следовательно, одно из основных требований всякого экспериментального изучения — «при прочих равных условиях» — было бы в отношении к поверхности соблюдено. Забегая несколько вперед, заметим, что, к сожалению, даже ртуть, повидимому, не дает гарантий в этом отношении.

Оставляя в стороне некоторые другие любопытные отличия ртути, проявляющиеся при ее катодной поляризации (резко выраженные поверхностные явления — Дуонниль (Dunnill) (19), Гласстон (Glasstone) (25), Мак-Олей (Mac-Aulay) (36), особая неустойчивость потенциала — Льюис (Lewis) (10), Ньюбери (Newbery) (14 и 15) и др.), отметим еще следующее весьма интересное обстоятельство: Ньюбери (14, 15, 20) наблюдал, что при увеличении плотности тока потенциал ртутного катода, измеренный коммутаторным способом, падает (становится менее отрицательным), а при очень больших плотностях тока — около 1 А/см^2 — спускается до нуля — до потенциала обратимого водородного электрода в данном растворе. Иными словами, обратная электродвижущая сила ртутного катода становится такой, как будто поляризации нет — перенапряжение «исчезает». Этот факт, любопытный сам по себе, привлекает внимание еще потому, что он послужил поводом для двух примечательных гипотез, выдвинутых Ньюбери для его объяснения. Ньюбери предполагал (15), что резкое уменьшение обратной электродвижущей силы ртутного катода при большой плотности тока объясняется тем, что атомы ртути под влиянием сильного электрического тока изменяют, вернее, совсем теряют свою валентность, свою способность соединяться с атомами других элементов — например, с атомами водорода — т. е. уподобляются атомам благородных газов. Переход ртути в такое «валентное состояние» делает, следовательно, невозможным образование «гидридов» — соединений водорода с металлом катода, а так как по Ньюбери обратная электродвижущая сила катода всецело определяется

избыточным запасом свободной энергии «гидридов», то исчезновение их ведет к исчезновению перенапряжения.

В качестве другого возможного объяснения уменьшения потенциала ртути при увеличении плотности тока Ньюбери (20) выдвигал предположение о разрядке ионов на некотором расстоянии от электрода. Не излагая по условиям места эту гипотезу, отметим лишь, что каковы бы ни были причины, — самый факт уменьшения потенциала при усилении поляризации представлялся очень странным и заслуживающим исследования, тем более, что он повторяется и на других металлах, как, например, по исследованиям в нашей лаборатории В. В. Монблановой при катодной поляризации свинца, а по исследованиям В. В. Пичеты при анодной поляризации гладкой платины.

Выбор направления исследования и условий эксперимента определялся в данной работе тем основным соображением, что наиболее ценные результаты могут быть получены лишь при изучении всего процесса в целом: при параллельном наблюдении за изменениями нескольких величин, характеризующих различные стороны явления катодной поляризации. Поэтому главное внимание в этой работе было обращено не на фиксирование отдельных цифровых данных, не на поиски чего-либо вроде «истинного перенапряжения» (как понимали это с одной стороны Ньюбери (15) с другой — Меллер (Möller) (11), а на получение кривых изменения потенциала катода в зависимости от продолжительности поляризации, плотности тока предшествующей поляризации электрода и т. п. Особые старания были направлены к тому, чтобы по возможности подробнее изучить не только процесс поляризации, но и процесс деполяризации электрода. Состояние электрода в каждый данный момент времени целиком определяется соотношением этих двух взаимно-противоположных процессов, непрерывно идущих на электроде и поэтому получить достаточно полную картину того, что происходит при поляризации, можно, лишь изучая и тот и другой процесс.

Кроме того, все явления, связанные именно с деполяризацией электрода, характеризуют собой непосредственно физико-химические изменения, происходящие с самим поляризованным металлом и, следовательно, наиболее нас интересующие взаимодействия между металлом и разряженными ионами водорода.

Эксперимент всегда ставился так, чтобы наблюдать течение поляризации и деполяризации на одном и том же электроде и одновременно, чтобы получать безусловно сравнимые результаты. С этой целью измерения потенциала электрода производились с помощью особого коммутатора, сконструированного проф. Шпитальским (29), который

как раз дает возможность одновременного наблюдения и поляризационных и деполяризационных явлений.

В дальнейшем, как приводя свои данные, так и цитируя чужие, мы всюду будем называть потенциал электрода, измеренный во время прохождения тока («прямым методом») — «Spannung», сокращенно Span., а потенциал, измеренный через известную долю секунды после перерыва поляризующего тока коммутатором («коммутаторный метод») — «Potential» сокращенно — Pot.

II

Методика

Употреблявшийся в данной работе коммутатор Шпитальского принадлежит к типу коммутаторов с асимметрическим прерыванием. Прежние коммутаторы (с симметрическим прерыванием), употреблявшиеся Прингом (Pring) (12), затем Ньюбери (14, 15, 20, 34) и др., имеют период размыкания, равный периоду замыкания. При их употреблении через электролитическую ячейку идет прерывистый ток, и электрод поляризуется ровно столько же времени, сколько и деполяризуется. В высшей степени вероятно, что этим самым вносятся существенные изменения в ход поляризации электрода. Большим минусом таких коммутаторов является также то обстоятельство, что испытуемый электрод соединен с измерительным электродом в течение всего периода деполяризации, и, следовательно, «Potential», измеряемый этим коммутатором, соответствует не определенному моменту времени, а является средним за весь данный период деполяризации. Ход деполяризации во времени можно изучать на симметричном коммутаторе, лишь изменяя скорость его вращения (т. е. изменяя одновременно период размыкания и замыкания), а это, разумеется чувствительно меняет условия электролиза и делает по существу несравнимыми величины «Potential», полученные таким образом.

В коммутаторе Шпитальского, как и в других коммутаторах с асимметрическим прерыванием — Гласстон (23), Кнобель (30) — период времени, в течение которого поляризующий ток разомкнут, значительно меньше, чем период поляризации. Прерывание тока происходит во много раз реже, чем в симметрическом коммутаторе (10 — 20 раз, а там 1000 — 2500 раз в минуту), так что условия поляризации максимально приближаются к условиям непрерывного электролиза. Кроме того, коммутатор дает возможность изучать ход деполяризации, не изменяя частоты и продолжительности перерывов тока, т. е. соблюдая все условия поляризации неизменными.

Подробное описание устройства коммутатора дано в статье проф. Шпитальского¹ и в работе Е. И. Шпитальского и В. В. Пичета.² В излагаемой работе скорость вращения коммутатора и прерывающие приспособления на нем построены таким образом, что период размыкания поляризующего тока был $\frac{3}{4}$ секунды, период замыкания $2\frac{1}{4}$ секунды (в некоторых опытах период размыкания был $\frac{1}{6}$ секунды и период замыкания $2\frac{5}{6}$ секунды; эти опыты давали такие же результаты, как и при периоде размыкания в $\frac{3}{4}$ секунды).

¹ «Z. Elektrochem.» 30, 491 (1924).

² «Ж. Р. Ф.-Х. О.» В. 8, 1351 (1928).

Специальными опытами было установлено, что такое прерывание тока, какое вызывается данным коммутатором, не вносит никаких изменений в ход поляризации электрода. $S_{\text{пр.}}$, измеряемое при непрерывной поляризации, ничем не отличается от $S_{\text{пр.}}$, измеряемого коммутатором. Некоторые опыты (см. дальше реставрация Potentia'a) убедительно доказывают, что не изменяется и Pot.

Измерение потенциала испытуемого электрода производилось методом компенсации; «нулевым инструментом» служил струнный гальванометр (фирмы Edelmann), отличающийся высокой чувствительностью, очень малым периодом колебания и большим внутренним сопротивлением (6000 ом). Все эти свойства делают его особенно ценным при изучении деполяризации коммутаторным способом.

Поляризующий ток брался от батареи аккумуляторов, но не непосредственно от нее, а ответвлением от сопротивления, через которое батарея замыкалась на себя. Это было сделано, во-первых, потому, что при таком включении сопротивления

легче и в больших пределах можно варьировать силу тока, и, во-вторых, для того чтобы коммутатор не замыкал самой батареи, что могло бы вызвать колебания в общем вольтаже и, следовательно, в силе тока.

Сосуд для электролиза состоял из двух частей, соединенных между собой трубкой диаметром в 1 см. В широкой части сосуда (рис. 1) помещался испытуемый ртутный катод, а в узкой — платиновая пластинка, служившая анодом. Если опыт велся в водородных условиях (с предварительным удалением воздуха из катодного пространства), то в трубку, соединявшую анодное пространство с катодным, вставлялась пористая диафрагма. Если опыт велся в воздушных условиях, то диафрагма обычно не вставлялась, а, чтобы избежать проникновения из анодного пространства к

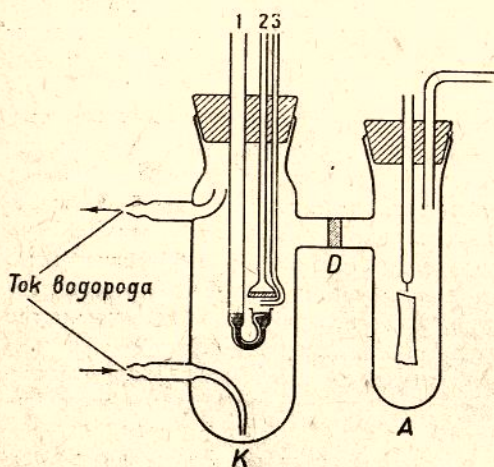


Рис. 1.

катоду каких-либо посторонних веществ, через сосуд пропусклся во время опыта медленный ток раствора ($2-3 \text{ см}^3$ в 1 мин.) от катодного пространства к анодному.

Для ртутного катода бралась стеклянная изогнутая трубка, кончавшаяся расширением в виде чашечки (см. 1). В это расширение наливалась ртуть. Контакт достигался с помощью проволоки, опускавшейся в длинное колено трубки. Площадь поверхности катода $= 2 \text{ см}^2$. Уже с самых первых опытов было замечено заполнение раствора между ртутью и стенками чашечки, в результате чего может увеличиться действующая поверхность катода. Если бы это увеличение было значительным — фактическая D_k была бы меньше учитываемой. В специальных опытах внутренняя поверхность чашечки, чтобы избежать заполнения, покрывалась тонким слоем ацетил-целлюлозы. Заполнения не было, но опыты показали, что перенапряжение от этого почти не изменяется, лишь слегка увеличивается $S_{\text{пр.}}$. Приводимые ниже (в опытных данных) величины $S_{\text{пр.}}$ измерены на таких «ацетилованных» электродах.

Электролитом был всегда раствор химически чистой H_2SO_4 в концентрации 1_n , $0,1_n$ и $0,01_n$ в зависимости от условий опыта. Сравнительным электродом служил

электрод с Hg_2SO_4 ($\text{Hg} - \text{Hg}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4$), причем H_2SO_4 — той же концентрации, что и в растворе для данного опыта; таким образом диффузионных потенциалов в цепи нигде возникнуть не могло. Жидкостное соединение осуществлялось с помощью стеклянной трубки, входившей сверху в катодную половину сосуда и кончавшейся капиллярным отверстием на расстоянии 1 мм над поверхностью ртути. (см. 3).

Кнобель (22) указывает, что величина Span заметно зависит от расстояния между кончиком соединительного капилляра и поверхностью катода: чем больше это расстояние (в пределах до 2—3 мм), тем больше Span , потому что возрастает сопротивление слоя электролита между концом капилляра и катодом. Он и другие авторы стремились сколь возможно приблизить отверстие капилляра к катоду, иные даже прижимали его. Однако, слишком большое приближение едва ли правильно, так как может изменить ход диффузии над этим участком катода и тем самым изменить условия деполяризации электрода — см. Ньюбери (20).

Все опыты производились при постоянной $t^\circ = 18^\circ \text{C}$.

Употреблявшаяся для опытов ртуть предварительно очищалась перегонкой в вакууме с промывкой в растворе азотнокислой ртути подкисленной HNO_3 . Для каждого опыта в катодную чашечку наливалась новая ртуть, за исключением специальных опытов.

С первых же моментов работы в воздушных условиях пришлось констатировать тот факт (отмечавшийся и прежними авторами — Ньюбери (14, 15), Дёниль (19), что Pot ртутного катода чрезвычайно неустойчив. В то время как Span (тоже не слишком устойчивое) колеблется при малых D_k в пределах 0,005 V и при больших (от 0,05 A/cm² и выше) в пределах 0,015—0,020 V (на одном и том же электроде) — ежесекундные колебания Potential'a происходят в пределах 0,050 V при малых D_k и доходят до 0,3 V при больших. Поэтому каждое отдельное измерение производилось таким образом: в течение 40''—60'' велось наблюдение в каких пределах колеблется в течение данной минуты Pot электрода. Эти пределы и брались, как характеристика Potential'a и наносились на график, но, конечно, не точкой, а линией между точками — пределами колебаний. Следовательно, графики зависимости Pot от времени D_k и пр. (а также кривые деполяризации в воздушных условиях) представляют из себя, в сущности, не кривые линии, а, так сказать, дорожки или полосы, идущие в определенном «кривом» направлении (см. напр., рис. 2, 3, 6).

Специальные опыты с несомненностью установили, что причины этих колебаний лежат не в аппаратуре установки (они не изменялись от замены одних приборов другими, от изменений проводки и т. п.). Причины этого явления станут ясны при сопоставлении с опытными данными, полученными в водородных условиях.

При вычислении Spannung и Potential'a везде в этой работе за нуль принимался потенциал обратимого водородного электрода в данном растворе. Этот потенциал определялся экспериментально. Для растворов 1н H_2SO_4 он обычно был — 0,015—0,017 V (по «нормальному водородному»), т. е. $p\text{H}$ раствора = 0,25—0,28; для 0,1н H_2SO_4 — 0,060—0,070 volt, т. е. $p\text{H} = 1,05$ —1,25 и для 0,01н H_2SO_4 — 0,105—0,115 V — $p\text{H} = 1,82$ —2,01.

III

Опытные данные

Прежде чем начать систематическое изложение полученных результатов, необходимо указать на следующее обстоятельство: по нашим

наблюдениям ртути, в зависимости от условий опыта, обнаруживает два различных типа перенапряжения, существенно отличающихся друг от друга как величинами Span. и Pot. , так и характером зависимости Span. и Pot. от различных факторов. В нижеследующих параграфах будут приведены опытные данные, относящиеся только к одному из этих двух перенапряжений, именно к «высокому» (по нашей терминологии), которое имеет место гораздо чаще, гораздо постояннее и более отчетливо проявляет некоторые характерные для ртути особенности перенапряжения. Поэтому описание явлений «низкого перенапряжения» отнесено в конец, тем более что после рассмотрения фактов, наблюдающихся при «высоком перенапряжении» отличия «низкого» станут яснее.

1. Зависимость Spannung и Potential 'а от продолжительности поляризации. Поляризованное состояние устанавливается на ртути чрезвычайно быстро: уже через 1—1½ минуты после начала поляризации — при любой плотности тока и Span. и Pot. достигают максимальной для данной D величины и в дальнейшем существенно не изменяются; происходят лишь непрерывные колебания их величин в пределах 0,01 V.

В воздушных условиях Span. достигает предельного значения не столь быстро — через 2—3 минуты, но этим разница и ограничивается. Как общий тип зависимости Span. от продолжительности поляризации, так и величины Span. для разных D_k остаются теми же, что и в водородных условиях.

Таблица I дает представление о росте Span. во времени и о величинах колебаний Span. в течение электролиза (в «воздушных условиях»).

Хотя колебания в величине Span. во время опыта сравнительно не велики, но величины Span. , наблюдаемые в разных опытах (при одной и той же D_k), подчас довольно заметно отличаются друг от друга, даже при самом, казалось бы, точном воспроизведении всех условий опыта. Разница может доходить до 0,020 V при небольших D_k . При больших D_k (от 0,05 A/cm²) эта разница доходит до 0,050 V, причем при таких D_k по всей видимости, уже чувствительно влияет на величину Span. сопротивление слоя электролита между поверхностью электрода и концом соединительного капилляра.

Potential в воздушных условиях отнюдь не достигает сразу после начала поляризации предельной величины (это бывает только при D_k не больше 0,001 A/cm²), а растет в течение электролиза, причем тем медленнее, чем больше D_k . Выше уже сказано о той неопределенности в величинах Pot. , которая имеет место при электролизе в воздушных условиях. В дальнейшем мы вернемся к более подробному разбору поведения Pot. в воздушной среде.

ТАБЛИЦА I

Dk = 0.001 A/cm ²		0.01 A/cm ²		0.05 A/cm ²		0.1 A/cm ²	
t'	Span.	t'	Span.	t'	Span.	t'	Span.
1 1/2'	0.960 volt	2'	1.088 volt	1 1/2'	1.182 volt	2'	1.248 volt
3'	1.002 »	3'	1.120 »	4'	1.215 »	4'	1.268 »
10'	1.010 »	5'	1.115 »	14'	1.218 »	12'	1.270 »
16'	1.012 »	20'	1.128 »	20'	1.215 »	22'	1.268 »
33'	1.007 »	38'	1.130 »	33'	1.220 »	45'	1.275 »
72'	1.010 »	64'	1.120 »	71'	1.222 »	68'	1.273 »
96'	1.008 »	95'	1.122 »	125'	1.215 »	97'	1.280 »
38'	1.010 »	120'	1.126 »	170'	1.225 »		
		168'	1.124 »	3 q. 45	1.220 »	3 q. 02'	1.275 »

Коммутатор «настраивался» так, чтобы делать два последовательных перерыва тока (по $1/3$ или $1/2$ сек. каждый) с очень коротким периодом поляризации между ними (сотые и десятые доли секунды). Измерялся Pot. через определенную долю секунды после начала первого перерыва и затем через такую же долю секунды после начала второго. Варьируя продолжительность поляризации

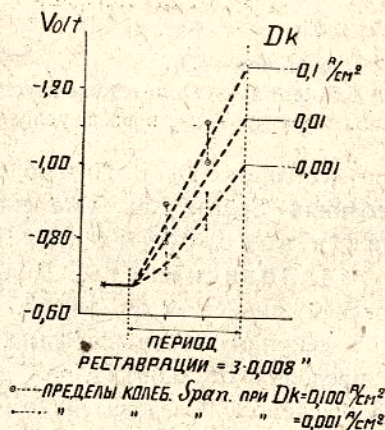


Рис. 2

между обоими перерывами тока, можно было определить, сколько времени должен поляризоваться электрод после 1 перерыва, чтобы во второй раз получалась та же величина Pot. что и в 1 раз. Оказалось, что в водородных условиях промежуточная поляризация в течение 0,075" вполне достаточна для полной реставрации Potential'a. (Более короткий срок нельзя было осуществить технически.) В воздушных условиях для полной реставрации нужно около 0,20".

3. Зависимость: Spannung—плотность тока. В полном согласии с данными прежних исследователей — Tafel (9), Льюис (10),

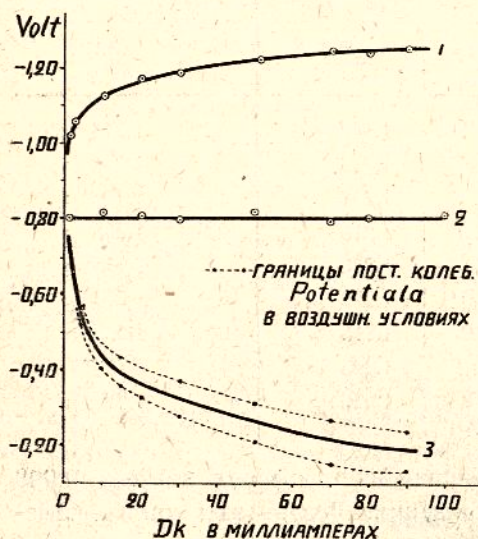


Рис. 3

1. Spannung — D_k .
2. Potential — D_k в водород. условиях.
3. — D_k в возд. условиях.

Гласстон (24, 25) Райдил (40) — наблюдается логарифмический тип зависимости Span. — D_k (см. рис. 2 и табл. II). В таблице приведены параллельно данные настоящей работы и данные Tafel'я (9). Несколько меньше величины Span. по сравнению с его данными, возможно, объясняются несколько иными условиями работы и, быть может, лучшим элиминированием сопротивления слоя электролита.

Величина «b» у Льюиса (10) = 0,157, у Райдила (40) = 0,120, у Герасименко (39) = 0,087 (особый метод измерения Spannung).

Каждой D_k соответствует определенная величина Span. независимо от предшествующей поляризации, с точностью до 0,02 V

при небольших D_k и до 0,05 volt при $D_k = 0,05 \text{ A/cm}^2$ (см. выше о колебаниях Span). Как уже сказано, величины Span. одинаковы как в водородных так и в воздушных условиях.

4. Зависимость. Potential—плотность тока иллюстрируется средней линией 2 на рис. 3. Оказывается, что Pot., измеренный через 0,05 секунды после перерыва поляризующего тока, не зависит от D_k , в пределах от 0,001 A/cm^2 до 1 A/cm^2 (на графике $D_k = 1 \text{ A/cm}^2$ не изображено). Следовательно, сколь бы ни была велика разница в степени поляризации ртутного катода — все различия исчезают в течение не более как 0,05 секунды, и ртуть после любой поляризации успевает за этот срок притти всегда к одному состоянию, характеризующемуся Potential'ом, равным — 0,80 — 0,81 V в 1_nH₂SO₄. Отсюда намечаются лю-

бопытные выводы о «поляризационной емкости» ртути, к чему мы еще вернемся ниже.

Отметим, что в водородных условиях не наблюдается и следов того падения Potential'a при увеличении D_k , о котором говорит Ньюбери.

ТАБЛИЦА II
Spannung — D_k

	$\frac{D_k}{\text{А/см}^2}$	Span. Volt	Величины „b“ для ур-ния $\epsilon = a + b \cdot \lg D_k$	Данные Tafel'я			
					$\frac{D_k}{\text{А/см}^2}$	Span. Volt	Величины „b“ для ур-ния $\epsilon = a + b \cdot \lg D_k$
1	0.001	1.005	$b_{1.4} = 0.125$	1	0.001	1.028	$b_{1.4} = 0.112$
2	0.002	1.050		2	0.002	1.060	
3	0.005	1.100		3	0.003	1.082	
4	0.010	1.130	$b_{2.5} = 0.125$	4	0.010	1.142	$b_{2.5} = 0.115$
5	0.020	1.175	$b_{3.7} = 0.125$	5	0.020	1.175	
6	0.030	1.190	$b_{4.8} = 0.140$	6	0.030	1.195	
7	0.050	1.225		7	0.100	1.260	
8	0.100	1.275					

И однако, картина совершенно изменяется, если вести поляризацию в воздушных условиях. «Поведение» Potential'a в воздушных условиях самым резким образом отличается от того, что наблюдается в водородной среде: вместо независимости Pot. от D_k (в водородных условиях) — в воздушных условиях приходится констатировать резко выраженное влияние D_k на Pot.: чем больше D_k — тем меньше Pot. — см. нижняя кривая (3) на рис. 3. При $D_k = 1 \text{ А/см}^2$ Pot. ртутного катода (измеряемый, так же как и в водородных условиях, через 0,05 секунды после перерыва поляризационного тока) непрерывно колеблется в пределах от $+0,1$ до $-0,1 \text{ В}$, т. е. в общем в пределах нуля (см. выше о неустойчивости Pot. ртутного катода в воздушных условиях). Таким образом наблюдения Ньюбери (15,20) вполне подтверждаются, если вести поляризацию в воздушной среде. Возможно ли однако, принять для объяснения этого явления одну из гипотез Ньюбери? Уже один тот факт, что падение Pot. при увеличении D_k совершенно не наблюдается в водородной среде, делает весьма сомнительной как гипотезу о

¹ Индексы указывают, из сопоставления каких двух данных вычислено это „b“. Например, $b_{1.4}$ означает, что эта величина b вычислена из Span. для 0.001 А/см^2 и 0.010 А/см^2 .

«нулевой валентности» так и гипотезу о «разрядке ионов на расстоянии», так как становится ясным, что падение Pot. тесно связано с наличием кислорода в растворе, а этот фактор, казалось бы, не стоит ни в какой

связи ни с внутренним состоянием самого металла, ни с разрядкой H^+ ионов.

Таким образом при раскрытии причин столь парадоксальной зависимости Pot. от D_k (чем больше D_k , тем меньше Pot.), которая наблюдается в воздушных условиях, следует прежде всего выяснить почему присутствующий в растворе кислород таким именно образом влияет на Pot. ртутного катода. Достаточно ясный ответ на этот вопрос дает сопоставление следующих фактов:

5. Деполяризация ртутного катода. Деполяризация ртутного катода изучалась посредством снятия «кривых деполяризации», т. е. кривых, выражающих скорость падения Pot. катода после перерыва поляризующего тока. Применение коммутатора давало возможность проследивать ход изменения Pot., начиная с первых сотых долей секунды, в течение приближ. $1/2$ секунды от момента перерыва тока. На рис. 4 представлены кривые деполяризации ртути. Как видно из этого рисунка, а также из таблицы III в водородной среде D_k не влияет на скорость деполяризации. Лишь в самые первые моменты после перерыва поляризующего тока (от $0,01''$ до $0,05''$) Pot. после поляризации малыми D_k (порядка тысячных ампера) оказывается немного меньше, чем после больших D_k , но разница эта (не всегда даже проявляющаяся) далеко не достигает разницы в величинах Span. для соответствующей D_k . Так, напр., разница в величинах Span. для $0,001 \text{ A/cm}^2$ и $0,1 \text{ A/cm}^2$ обычно составляет $0,25 - 0,26 \text{ V}$;

разница же между Pot. электрода после поляризации той или другой D_k даже в первую сотую секунды не превосходит $0,03 - 0,04 \text{ V}$ и в дальнейшем быстро сходится на-нет. На кривых деполяризации в еще более ясной

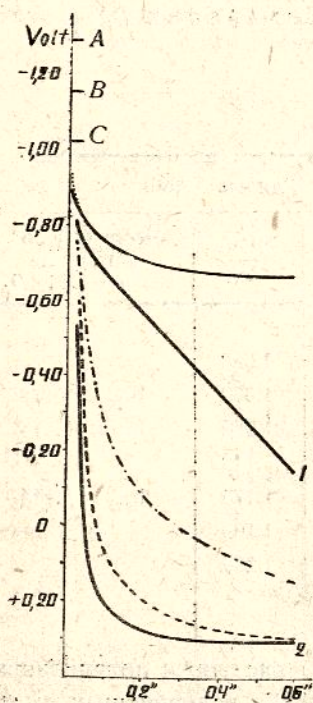


Рис. 4

Кривые деполяризац. в водород. условиях.

..... при $D_k 0,025 - 1,0 \text{ A/cm}^2$.
3. — при $D_k 0,001 - 0,025 \text{ A/cm}^2$.

Кривые деполяризац. в возд. условиях.

..... $D_k = 0,01 \text{ A/cm}^2$.
- - - - $D_k = 0,1 \text{ A/cm}^2$.
1. — $D_k = 0,001 \text{ A/cm}^2$.
2. — $D_k = 1,0 \text{ A/cm}^2$.

Величины Span.:

A — при $D_k = 0,1 \text{ A/cm}^2$.
B — при $D_k = 0,01 \text{ A/cm}^2$.
C — при $D_k = 0,001 \text{ A/cm}^2$.

форме проявляется тот факт, который уже иллюстрировался рис. 2 (средняя линия), а именно чрезвычайная неустойчивость того фактора, который является непосредственной причиной Spannung: резкие различия в величинах Span., вызываемые различиями в силе поляризующего тока, почти совершенно не отражаются на деполяризации.

ТАБЛИЦА III

Ход деполяризации в водородных условиях

Время (в долях секунды) от момента перерыва тока $D_k =$	P o t e n t i a l в в о л ь т а х		
	0.001 A/cm ²	0.010 A/cm ²	0.100 A/cm ²
0.008"	0 880	0.917—0.925	0.920—0.930
0.040"	0.790—0.800	0.815—0.822	0.812—0.818
0.065"	0.765—0.770	0.775	0.770—0.775
0.080"	0.737—0.742	0.735—0.738	0.738—0.742
0.190"	0.710	0.708—0.712	0.705—0.710
0.340"	0.680—0.685	0.640—0.685	0.683—0.685
0.560"	0.675	0.675	0.675

Если теперь сопоставить с кривыми деполяризации, полученными в водородных условиях, кривые деполяризации в воздушных условиях — нижние кривые на рис. 3, то ясна огромная разница. Прежде всего электрод деполяризуется в воздушных условиях несравненно скорее, чем в водородных, а кроме того, — что особенно любопытно — скорость деполяризации, оказывается, самым явным образом зависит от D_k : чем больше D_k тем скорее деполяризуется электрод. В таком ходе деполяризации и заключается непосредственная причина той «обратной» зависимости Potential'a от D_k , которая наблюдается в воздушных условиях. Боуден и Райдил (40) указывали в своей работе, что при очень малых D_k (порядка 10^{-5} A/cm²) деполяризация ртутного катода значительно ускоряется при наличии в растворе кислорода — данные настоящей работы показывают, что это ускорение деполяризации в воздушных условиях при увеличении D_k не только не уменьшается, но резко возрастает. Как видно из рисунка 8, при больших D_k (0,1 — 1,0 A/cm²) скорость деполяризации настолько велика, что уже очень быстро после перерыва поляризующего тока Pot. электрода падает до нуля и даже заходит в область положительных значений. Ньюбери, улавливая с помощью своего коммутатора

лишь те величины Potential'a, которые электрод обнаруживает через один определенный отрезок времени после перерыва поляризующего тока (через 0,03—0,04") и получал картину «нулевого перенапряжения» — падения обратной электродвижущей силы электрода до нуля. Рис. 3 ясно показывает, что даже при наличии в растворе кислорода обратная электродвижущая сила электрода в первые моменты после перерыва тока (0,01—0,02") имеет значительную отрицательную величину. Чем же, однако, объясняется столь резкое ускорение деполяризации ртутного катода при увеличении D_k ? Ответ на этот вопрос дает разбор следующей цепи фактов.

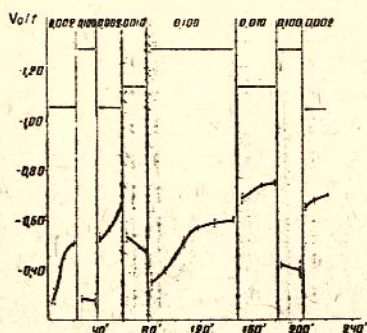


Рис. 5

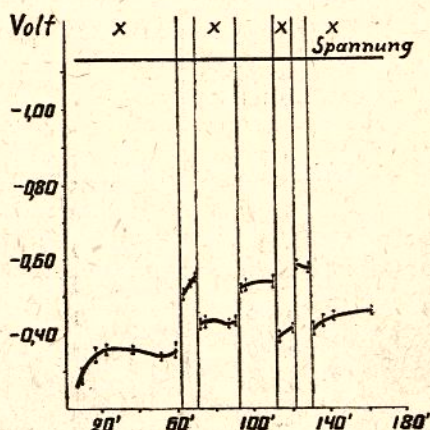


Рис. 6

× — периоды, когда действовала мешалка.

6. Влияние перемешивания раствора на скорость деполяризации. Прежде всего следует обратить внимание на рис. 5, дающий картину того, что происходит с величинами Span. и Pot., если менять D_k во время электролиза в воздушных условиях. Как и следовало ожидать из всего вышесказанного, увеличение D_k тотчас ведет к уменьшению Pot., уменьшение D_k — к обратному явлению. При этом изменения Pot. оказываются необратимыми: возобновление прежней D_k не возвращает Pot. прежнюю его величину. Наоборот, изменения Span. вполне обратимы: определенной D_k всегда соответствует определенная величина Span., независимо от предшествующей поляризации.

Теперь сравним явления, происходящие при изменении D_k во время поляризации с той картиной, которая наблюдается при перемешивании раствора. Рис. 6 рисует те изменения, которые происходят с Pot. ртутного катода, если время от времени, не прерывая электролиза и не изменяя D_k , производить перемешивание раствора в катодном пространстве. То, что при этом наблюдается, поразительно напоминает

факты, выраженные в предыдущем рис. 4. Лишь только начинается перемешивание, Pot. электрода резко падает и не менее резко возрастает при остановке мешалки. На величину Span. перемешивание не влияет.

И наконец, рис. 7 показывает, как изменяются при перемешивании кривые деполяризации ртутного катода в воздушных условиях: перемешивание резко ускоряет деполяризацию.

Если добавить ко всему этому, что в водородных условиях ни перемешивание раствора ни изменение D_k во время электролиза не оказывают никакого влияния на Pot., ни в какой степени не изменяют хода деполяризации, то положение дел становится довольно ясным. По всем признакам ускорение деполяризации ртутного катода в воздушных условиях при увеличении D_k происходит, благодаря перемешиванию прилегающих к электроду слоев раствора пузырьками выделяющегося водорода. Чем больше D_k , тем, конечно, энергичнее происходит выделение пузырьков, тем сильнее перемешивается ими раствор и тем непрерывнее «подносятся» к катоду все новые и новые порции кислорода, оставшиеся в отдаленных от катода частях раствора — тем скорее происходит деполяризация ртути.

Чтобы еще непосредственнее подтвердить правильность такого взгляда, был поставлен следующий опыт:

Над электродом помещалась стеклянная трубка, заканчивающаяся воронкообразным расширением, которое снизу прикрывалось впаянной в края расширения пластинкой из Шоттовского стеклянного фильтра. В верхний конец трубки вдувался водород, который выходил через стеклянную диафрагму мелкими пузырьками и перемешивал слой раствора непосредственно над поверхностью катода (см. рисунок сосуда для электролиза²). Такой «водородный душ» до известной степени имитировал предполагаемое перемешивание пузырьками. Действие такой водородной мешалки при электролизе в воздушных условиях дает те же самые эффекты, что и обычное перемешивание, — все, что изображено на рис. 5 и 6.

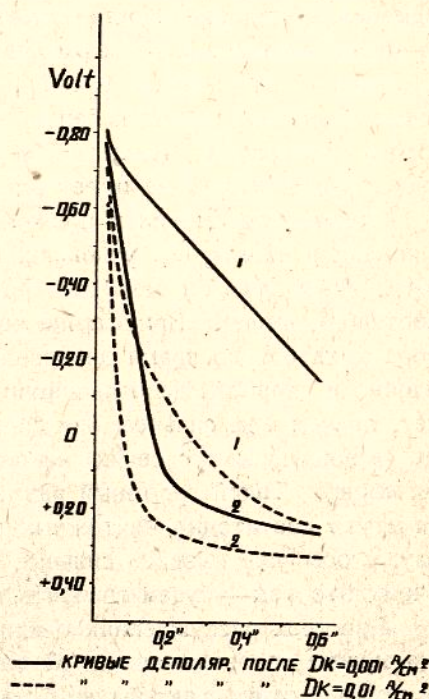


Рис. 7

1. — без перемешивания.
2. — с перемешиванием.

В водородной среде перемешивание, как уже сказано, не оказывает никакого влияния. Это обстоятельство, кстати сказать, указывает на неправильность точки зрения Мак-Иннесса (16) и Кнобеля (22), которые, обсуждая результаты Ньюбери, высказывали предположение, что выделяющиеся на электроде пузырьки водорода отгоняют слои раствора, насыщенные «активным водородом», и Pot. поэтому — де и падает. Из приведенных данных ясно, что тут влияет не чисто механическое удаление электрохимически-активного материала от поверхности электрода, а попадание в приэлектродный слой раствора кислорода из соседних участков жидкости. Если кислорода в растворе нет, — никакое перемешивание не оказывает влияния. Ньюбери вел все свои опыты в воздушных условиях, да, кроме того, еще не отделял анодное пространство от катодного — отсюда понятно происхождение его «нулевого перенапряжения». Ясно, что его гипотеза об изменении валентного состояния ртути и о разрядке ионов на расстоянии не имеет ровно никаких оснований.

Становятся ясными и причины тех огромных непрерывных колебаний Potential'a в воздушных условиях, которые неоднократно отмечали Ньюбери, Дёниль и которые приходилось констатировать и в нашей работе (см. выше). Притекание еще не потерявших кислород порций раствора к катоду во время электролиза происходит, конечно, весьма беспорядочно и скорость деполяризации электрода поэтому непрерывно варьирует, причем тем сильнее, чем сильнее перемешивание. При $D_k = 1 \text{ А/см}^2$ Pot. (в воздушных условиях) непрерывно колеблется в пределах 0,2—0,3 V (см. выше). Такой огромный размах колебаний зависит еще от того, что для ртути достаточно ничтожных изменений в притоке кислорода к катоду, чтобы уже вызвать сильные изменения в скорости деполяризации; почему это так — будем говорить ниже (см. отд. IV).

При всех рассуждениях о влиянии на деполяризацию перемешивания пузырьками водорода нельзя не задаться следующим вопросом: почему же влияние этого фактора не сказывается в столь же сильной степени и на других металлах? Судя по данным того же Ньюбери (14,15), на других металлах если и наблюдается снижение по мере увеличения D_k (напр., гладкая Pt, Au, Pb), то значительно менее резкое чем на ртути, а ведь, «перемешивание раствора пузырьками» на них не может сильно отличаться от того, что имеет место на ртути. По нашему мнению, это обстоятельство находит рациональное объяснение, если принять во внимание те факты, которые свидетельствуют о чрезвычайно малой «поляризационной емкости» ртути (см. отд. IV).

7. Перемешивание самой ртути. Любопытные результаты получаются при перемешивании самого металла. Когда поляризация велась в воздушных условиях, перемешивание производилось просто тонкой стек-

лянной палочкой; в водородных условиях для того, чтобы перемешивать не только слой раствора, но и самую поверхность ртути, пускался очень сильный ток водорода через вышеописанный «водородный душ» (см. § 6): пузырьки, вырывавшиеся через пористую перегородку «душа», били по поверхности ртути, и, таким образом, перебалтывали ее верхний слой. Опыты с перемешиванием производились как во время электролиза, так и через некоторое время после его прекращения, когда электрод уже успевал более или менее деполяризоваться.

В первом случае, т. е. при перемешивании ртути во время электролиза, не было получено ясных результатов. Иногда Pot. катода несколько повышался, чаще же оставался без изменения. Span не менялось.

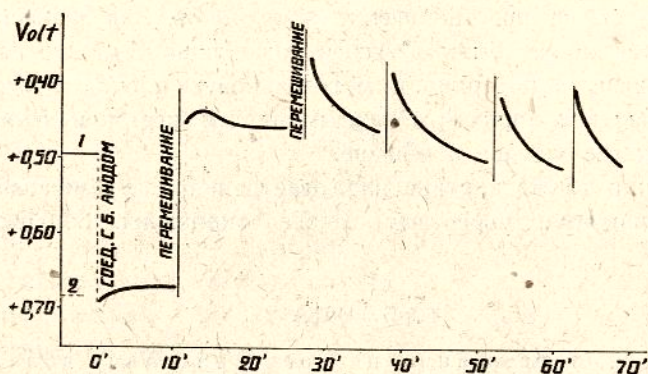


Рис. 8

2. — равновесный потенциал ртути в $1nH_2SO_4$.

Перемешивание ртути после окончания поляризации всегда сопровождалось вполне определенным эффектом: имевшийся в данный момент потенциал ртути после короткого (обычно в течение 15") перемешивания резко сдвигался в отрицательную сторону, но затем в течение нескольких минут возвращался к прежнему своему значению.¹ На рис. 7 представлено изменение потенциала ртути при многократном ее перемешивании.

График относится к опыту со ртутью, которая подвергалась поляризации (в воздушных условиях) еще накануне, следовательно, деполяризация происходила

¹ В конце 1927 г. появилась работа Б о у д е н а (38), в которой тоже указывается, что потенциал предварительно поляризованной ртути сдвигается в отрицательную сторону (прибл. на 0,1 V) при легком помешивании ртути стеклянной палочкой. Таким образом, несмотря на значительные количественные расхождения с нашими данными, это наблюдение Б о у д е н а подтверждает самый факт описываемого в данном § изменения потенциала ртути при ее перемешивании.

в течение более 12 часов. Потенциал ртути оставался лишь немного более отрицательным чем равновесный потенциал ртути в $1nH_2SO_4$. Прежде чем начать опыты с перемешиванием, этот бывший ртутный катод был на 15'' замкнут с бывшим анодом поляризационной ячейки — через цепь прошел слабый ток (конечно обратного направления по сравнению с поляризующим). Потенциал ртути после этого стал равен равновесному потенциалу ртути в H_2SO_4 данной концентрации, следовательно в приэлектродном слое раствора появились Hg^+ ионы в максимальной возможной (по произведению растворимости) концентрации.

Кривая подъема потенциала после первого перемешивания имеет как бы срезанную верхушку по сравнению со следующими подъемами — очевидно, потому, что неизвестный восстанавливающий реагент, появляющийся в результате перемешивания на поверхности металла, в значительной своей части идет на восстановление этих ионов. Вид дальнейших подъемов потенциала может быть объяснен тоже лишь тем, что каждое перемешивание выносит на поверхность металла новую порцию этого неизвестного восстановителя, причем с каждым новым перемешиванием порции эти становятся все меньше и меньше.

Совершенно та же картина наблюдается и при перемешивании ртути тотчас (или, например, через час) после окончания поляризации (см. таблицу 4).

ТАБЛИЦА IV

Влияние перемешивания предварительно поляризованной ртути на ее потенциал

Время (в мин.) от конца поляризации	Потенциал ртути (по „водородному электроду“)		Потенциал ртути
84'	+0.450 volt	10'00''	+0.458
87'	+0.456 »	99'	2-е перемеш. 15''
88' — в теч. перемеш.	15''	Время от момента 2-го перемешивания.	
Время от момента перемешивания		0'45''	+0.366
0'40''	+0.358 »	1'15''	+0.393
1'30''	+0.400 »	2'15''	+0.412
2'30''	+0.414 »	4'00''	+0.433
4'00''	+0.430 »		

Опыты с перемешиванием в водородных условиях дают результаты того же характера, но менее отчетливые: вероятно, потому, что при перемешивании ртути пузырьками газа не удастся в такой же мере «переместить» слои ртути, как при перемешивании стеклянной палочкой (см. рис. 9).

Очень интересно, что при перемешивании тотчас после поляризации поверхность ртути, на которой к этому времени задержались лишь 1—2 пузырька водорода, вновь обильно покрывается пузырьками — и так несколько раз при последующих перемешиваниях.

8. Поверхностные явления при поляризации ртути. Некоторые авторы — Дёниль (19), Гласстон (25), Мак-Олей (39) описывали интересные явления, происходящие на поверхности ртутного катода во время его поляризации. Явления эти в основном сводятся к резким изменениям поверхностного натяжения ртути при поляризации, что становится особо заметным при коммутировании поляризующего тока, когда поверхностное натяжение часто и резко меняется. Подобные явления наблюдались и в нашей работе. Они настолько своеобразны, что считаем нелишним описать наши наблюдения несколько подробнее, тем более, что, как выяснилось из нашей работы, характер этих поверхностных явлений тесно связан с типом перенапряжения на ртути (см. § 6).

Во время поляризации поверхность ртутного катода бывает почти вся свободна от пузырьков водорода: они образуются почти исключительно по краям ртутного мениска — по линии его соприкосновения со стеклом. Большая часть пузырьков, достигнув известной величины, не отрывается сразу там же, — на краю ртутного мениска, а пробегает по поверхности ртути до высшей точки мениска и собирается здесь в пузырь более крупных размеров, который затем и отрывается. При очень больших D_k выделение пузырьков становится слишком энергичным, и картина несколько затемняется. При малых D_k (0,001—0,003 А/см²) пузырьки выделяются по всей поверхности, но все же преимущественно по краям. Если в цепь введен коммутатор, то каждый перерыв им поляризующего тока сопровождается интересным явлением: поверхность ртути своеобразно вздрагивает, и вся покрывается пузырьками. Через мгновение, когда ток снова замкнут — поверхность опять очищается от пузырьков,

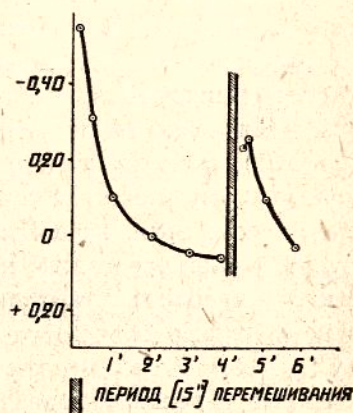


Рис. 9

которые собираются к краям. При малых D_k это явление очень слабо выражено. По мере увеличения D_k увеличивается «заползание» раствора между ртутью и стеклом. Вероятно, резкое изменение поверхностного натяжения при перерыве тока коммутатором и ведет к вздрагиванию поверхности.

Любопытное явление наблюдается, если на ртутном катоде временно высаживаются Hg-ионы. Незадолго до того момента, когда из-за уменьшения концентрации Hg-ионов начинает выделяться водород, поверхность ртути начинает заметно вибрировать, сначала не слишком энергично, а потом все больше и больше, и вдруг вибрация резко обрывается, и на поверхности показывается первый пузырек водорода; в тот же момент сила тока резко падает, и напряжение (Spannung) катода подскакивает на значительную величину.

9. Влияние концентрации H^+ -ионов на перенапряжение на ртути. Наблюдение различных исследователей над влиянием $[H^+]$ раствора на водородное перенапряжение весьма разноречивы. Что касается специально ртути, то, например, по данным Tafel'я (9) Span. ртути увеличивается по мере уменьшения концентрации H_2SO_4 . Глассон (25) утверждает, что изменение концентрации H_2SO_4 в пределах от 6*n* до 1/55*n* влечет за собой лишь очень малое изменение перенапряжения, а если Span. определять по «методу пузырьков», то на эту величину $[H^+]$ раствора совсем не влияет. Гейровский и Герасименко (32 и 34) наоборот утверждали, что Span. ртутного катода при очень малых D_k сильно зависит от $[H^+]$: увеличивается по мере уменьшения $[H^+]$. Боуден (41) объясняет эти различия тем, что $[H^+]$ весьма по-разному влияет на перенапряжение ртутного катода в зависимости от D_k , при которой идет поляризация. Вопрос о влиянии $[H^+]$ на Pot. ртутного катода почти не затрагивался в литературе; лишь Ньюбери (15) приводил данные о Pot. ртути в 1*nH*₂SO₄ и 1*nNaOH*. Величина Pot. в последнем случае оказалась значительно больше.

В данной работе поляризация ртути изучалась, кроме 1*nH*₂SO₄ еще в 0,1*n* и в 0,01*nH*₂SO₄. (Величины $[H^+]$, в них см. стр. 111). Результаты таковы:

Span. увеличивается при уменьшении $[H^+]$ (см. табл. V).

Колебания Span. в 0,1*n* и 0,01*nH*₂SO₄ значительно больше чем 1*n* и уже при $D_k = 0,01 \text{ A/cm}^2$ достигают иногда 0,02 V. Весьма вероятно, что в таких разбавленных растворах на величину Span. уже чувствительно влияет сопротивление слоя раствора между концом капилляра и поверхностью электрода и, б. м., колебания в электропроводности этого слоя несколько сказываются и на Span.

Боуден (41) приводит еще большие величины Span. в растворах

с малыми $[H^+]$, но, нужно заметить, что большинство его растворов содержало различные соли, что, б. м., само по себе влияло на перенапряжение. Для $Span.$ в разбавленном растворе H_2SO_4 (ок. 0,1*n*) при $D_k = 0,001 A/cm^2$ Боуден дает величину 1,080—1,090 V.

ТАБЛИЦА V
Величины $Spannung$ в H_2SO_4 разных конц

В 0.1 nH_2SO_4		В 0.01 nH_2SO_4	
D_k в A/cm^2	$Span.$ (V)	D_k в A/cm^2	$Span.$ (V)
0.001	1.020	0.001	1.066
0.002	1.090	0.00	1.230
0.003	1.105	0.010	1.260
0.005	1.125		
0.010	1.160		
0.020	1.225		
0.0 0	1.245—1.270		

Все особенности $Spannung$, указанные в § 1 (быстрый рост в начале поляризации, нечувствительность к перемешиванию и пр.) остаются и в разбавленных растворах.

Potential (след., деполяризация) в зависимости от $[H^+]$ изменяется весьма любопытным образом:

В воздушных условиях уменьшение $[H^+]$ чрезвычайно ускоряет деполяризацию (см. рис. 10). В водородных условиях деполяризация, наоборот, несколько замедлена в растворах с меньшей $[H^+]$ (см. рис. 10). Правда, в последнем случае разница в кривых деполяризации при разных D_k очень невелика, (особенно для 0,1*n* и 0,61*nH_2SO_4*) пределы колебаний Potential'a почти соприкасаются.

Все те различия в поведении Pot. в воздушных и водородных условиях, которые описывались для 1*nH_2SO_4* полностью остаются и в растворах с меньшей $[H^+]$.

Все другие явления, наблюдающиеся при поляризации на ртутном катоде 1*nH_2SO_4* имеют место и в 0,1*n* и в 0,01*n*. Тот же эффект вызывает перемешивание самой ртути, так же протекают поверхностные явления на катоде во время поляризации. Последние только ярче выражены. Заползание раствора между ртутью и стеклом, «вздрагивание» ртути при перерыве тока, образование пузырьков преимущественно по

краям катода — все это происходит резче. Вероятно, причина этого лежит в том, что все упомянутые явления находятся в непосредственной связи с величиной скачка потенциала между электродом и раство-

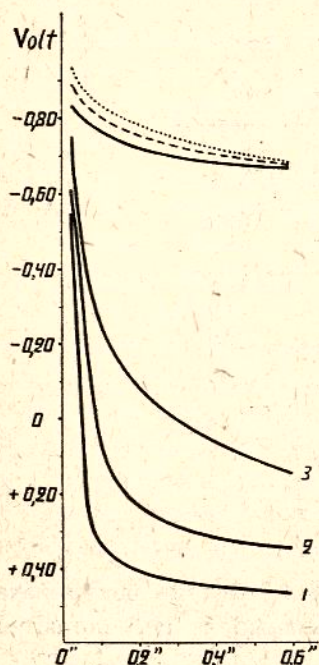


Рис. 10

Водор. всл.

- Кривая деполяризации в $0,01nH_2SO_4$.
- - - Кривая деполяризации в $0,1nH_2SO_4$.
- Кривая деполяризации в $1nH_2SO_4$.

Воздушн. усл.

1. Кривая деполяризации в $0,01nH_2SO_4$.
2. Кривая деполяризации в $0,1nH_2SO_4$.
3. Кривая деполяризации в $1nH_2SO_4$.

$$D_k = 0,01 \text{ A/cm}^2$$

гиб кривой Span.— время (достижение Span. б. или м. постоянной величины) происходит лишь через 20—30 мин. от начала поляризации (см. рис. 11).

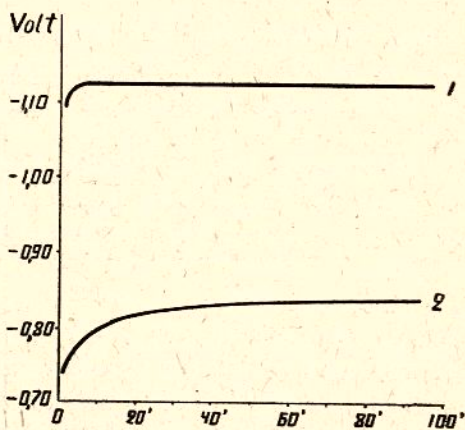


Рис. 11

$D_k = 0,01 \text{ A/cm}^2$ 1 — «Высокое» перенапряж.
2 — «Низкое» »

ром; увеличение этого скачка (увеличение Span. + увеличение потенциала самого «обратимого водородного электрода») и ведет к усилению всех вышеупомянутых поверхностных явлений.

10. Низкое перенапряжение. В некоторых случаях поляризация протекает совсем иначе, чем описано в предыдущих главах. Прежде всего как Span., так и Pot. (через любую долю секунды после перерыва поляризующего тока) имеют в таких случаях гораздо меньшие величины, чем обычно. Затем, характер изменений Span. под влиянием различных факторов совсем иной: Span. растет во время поляризации очень медленно — пере-

Potential (воздушные условия) почти совсем не растет во время поляризации, все время оставаясь на крайне низком уровне.

Перемешивание раствора в воздушных условиях действует на Pot. так же, как и при «высоком» перенапряжении, на Span. не действует.

Зависимость Pot. от D_k в воздушных условиях та же, что и в условиях «высокого» перенапряжения, но со Span. дело обстоит сложнее.

При изменении D_k во время поляризации изменения Span. не показывают той полной обратимости, какая наблюдается при «высоком» перенапряжении; это впрочем, вполне понятно, так как ведь Span. все время не прекращает своего роста. Кроме того, следует отметить, что изменения Span. обнаруживают ясный параллелизм с изменениями Pot. (хотя последний меняется как и при «высоком» перенапряжении — в обратную сторону).

Очень значительные отличия от того, что имеет место при «высоком» перенапряжении, показывают поверхностные явления. Прежде всего бросается в глаза, что пузырьки образуются по всей поверхности ртути. Пузырьки эти сидят на ртути гораздо более широким основанием, чем при «высоком» перенапряжении и лишь с трудом отрываются от катода. Не наблюдается вздрагивания поверхности ртути при перерыве тока коммутатором. Интересно, что прилипание пузырьков водорода к катоду тем больше и поверхность катода тем гуще покрыта ими, чем меньше Span.

По мере роста Span. в течение поляризации пузырьки все более редуют на поверхности и ориентируются к краям катода. На поверхности ртути начинают появляться участки совсем свободные от пузырьков, участки эти разрастаются; одновременно Span. (уже значительно выросшее к этому времени) начинает расти еще быстрее и в то же время сильно колеблется в своей величине. И вот наступает момент—пузырьки все исчезают с катода (собираются к краям), обозначается сильное заполнение раствора, и Span. обнаруживает величину, свойственную для данной D_k в условиях «высокого» перенапряжения: «низкое» перенапряжение перешло в «высокое». Этот переход совершается тем быстрее, чем больше D_k . При D_k больших, чем $0,025 \text{ A/cm}^2$ вообще не удалось наблюдать типичного «низкого» перенапряжения.

Избавиться от «низкого» перенапряжения всегда возможно, увеличив на 1—2 минуты D_k (напр., до $0,05 \text{ A/cm}^2$); при возвращении к малой D_k электрод остается в состоянии «высокого» перенапряжения. Впрочем, устойчивость «низкого» перенапряжения бывает довольно различна. Чем ниже Span., чем гуще покрыта поверхность ртути пузырьками, тем большее время (5—7 мин.) надо выдержать катод при большой D_k , чтобы он при возвращении к малой D_k остался в состоянии «высокого» перенапряжения. Но если только на электроде прочно установилось «высокое»

перенапряжение (т. е. оно остается и при малых D_k), то уже нельзя, не прерывая электролиза, вновь перевести электрод в состояние «низкого» перенапряжения. Такой электрод может проявить «низкое» перенапряжение, не иначе как оставшись в том же растворе после поляризации в течение 10—12 часов. Отметим еще, что могут быть, так сказать, различные степени «низкого» перенапряжения. Иногда бывает, что поверхность ртути при электролизе почти сплошь покрыта пузырьками, и Span особенно мало. Обычно, в таких случаях состояние «низкого» перенапряжения — наиболее устойчиво.

Причины появления «низкого» перенапряжения остались совершенно неясными. Некоторые намеки можно, как будто, извлечь из следующих фактов:

«Низкое» перенапряжение очень редко появляется в водородных условиях, а главное — оно в этих случаях особенно неустойчиво и не держится дольше 5—10 мин. даже при небольших D_k ($0,01 \text{ A/cm}^2$). Как можно было успеть заметить, в этих условиях «низкое» перенапряжение все же сохраняет свои характерные черты, но в не яркой форме (Span довольно высоко, пузырьки сравнительно редко рассеяны по поверхности катода и т. п.)

Чаще всего низкое перенапряжение обнаруживает катод, долго (сутки) оставшийся в растворе после поляризации. Ртуть, не поляризованная предварительно, редко обнаруживает низкое перенапряжение, если даже она долго стоит в растворе.

Кратковременное низкое перенапряжение можно вызвать, если предварительно осаждать на ртутном катоде Hg-ионы: когда по обеднению раствора Hg-ионами на ртути начинает выделяться водород, то вначале устанавливается низкое перенапряжение, но затем оно быстро переходит в высокое.

Столь же кратковременное низкое перенапряжение можно вызвать, если, прервав поляризацию и слив раствор, дать ртутному катоду притти в соприкосновение с воздухом на 15—20 минут. После этого, при возобновлении поляризации, на ртути несколько минут держится низкое перенапряжение.

Все эти явления заставляют предполагать, что состояние низкого перенапряжения появляется не без участия каких-то солей (или окислов?) ртути, образующихся при некоторых условиях на ее поверхности и как-то облегчающих выделение водорода. Б. м., необходимо, чтобы эти соли подверглись процессу медленного восстановления на катоде, в результате чего поверхность катода и претерпевает какие-то изменения. Ньюбери (20) и Гласстон (25), тоже наблюдавшие некоторые явления низкого перенапряжения ртути, оба предполагают, что состояние «низкого» перенапряжения связано с присутствием на поверхности ртути к.-н. ртутных солей.

IV

Обсуждение результатов.

Опытные данные, относящиеся к Span. и Pot. , показывают, что эти две величины почти не связаны друг с другом: изменения Span. не сопровождаются к.-л. изменениями Pot. , ход деполяризации почти не зависит от Span. (мы не говорим о явлениях, наблюдаемых в воздушных условиях; там, как это выяснено выше, имеются очень сильные посторонние влияния). Эта несвязанность Span. и Pot. хорошо иллюстрируется кривыми 1 и 2 на рис. 2.

Такое положение дел наводит на мысль, что какой-то фактор, являющийся непосредственной причиной Spannung , не оказывает столь же непосредственного влияния на Potential ; последний зависит от чего-то другого. Здесь как будто напрашивается предположение, что в величину Span. входит скачок потенциала, вызываемый омическим сопротивлением в плоскости раздела электрод-раствор, «переходным сопротивлением», как это думал Newbery (34, 35); [см. так же Haber (7, 8, 13) и Knibbs (21, 27)]. Тогда можно бы думать, что обратная электродвижущая сила электрода в момент прохождения тока («истинное перенапряжение» некоторых авторов) действительно почти не изменяется при изменениях D_k , а вариации в величине Span. почти целиком зависят от изменений этого омического сопротивления. Это предположение, казалось бы, тем более допустимо, что на ртути с ее идеально гладкой поверхностью легче всего сконструироваться газовой пленке.

При разборе этого вопроса известную долю ясности вносят опытные данные с реставрацией Spannung (см. § 2). По этим данным Span. полностью реставрируется в течение 0,023 — 0,025 секунды. Если будем разбирать случай с $D_k = 0,01 \text{ A/cm}^2$ (при этом D_k разница между Span. и Pot. уже довольно значительна), то окажется, что для реставрации Span. через каждый 1 cm^2 поверхности электрода должно пройти $0,01 \times 0,025$ кулонов электричества, т. е. $2,5 \cdot 10^{-4}$ кулон. Но для того, чтобы высадить на электроде такое количество Н-атомов, чтобы они образовали хотя бы монокристаллический слой на его поверхности, нужно около $2 \cdot 10^{-3}$ кулонов на 1 cm^2 .

Радиус водородного атома $\sim 0,5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$, следовательно, площадь, занимаемая им на поверхности адсорбента порядка 10^{-16} cm^2 ($3,14 \times 0,25 \cdot 10^{-16} = 0,78 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$), т. е., чтобы покрыть поверхность адсорбента сплошным монокристаллическим слоем Н-атомов, необходимо высадить 10^{16} атомов Н на 1 cm^2 . Для этого необходимо пропустить через каждый cm^2 поверхности электрода около $\frac{96540}{6 \cdot 10^{23}} \cdot 10^{16}$ кулонов, т. е. $1,6 \cdot 10^{-3}$ кулон. (даже не учитывая «испарения» атомов).

Следовательно, Span. успевает полностью реставрироваться во всяком случае прежде, чем на поверхности электрода мог бы образоваться даже моноатомарный слой водорода. Ясно, что при таких обстоятельствах весьма затруднительно говорить об образовании изолирующей газовой пленки.

Такие результаты скорее заставляют думать, что, как это предполагал Кнобель (30), Span. на ртути целиком определяется обратной электродвижущей силы электрода, обусловливаемой адсорбированным на поверхности ртути электрохимически-активным (вероятно, атомарным) водородом. Соединение в молекулы атомов водорода, очевидно, протекает на ртути настолько медленно, что «не поспевает» за процессом разрядки H^+ -ионов, отчего электрохимически-активный атомарный водород и накапливается на поверхности ртути в количествах, хотя и ничтожно-малых по абсолютной величине, но уже достаточных для сообщения ртутному катоду высокого потенциала. Это предположение вполне согласуется с весьма важными наблюдениями Боннеффера (Bonhoffer) (31), который показал, что металлы, имеющие большие величины водородного перенапряжения, показывают наименьшую каталитическую способность в отношении к реакции $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}$ и, наоборот, металлы с малым перенапряжением обнаруживают наибольшее каталитическое действие на эту реакцию.

Как известно, на ртути, по сравнению с другими металлами, процесс поляризации протекает в наиболее близком согласии с закономерностями химической кинетики (приложимость уравнения $E = a + b \cdot \lg D_k$).

Это обстоятельство в сочетании с фактом малой поляризационной емкости ртути наводит на мысль, что на ртути в наиболее, так сказать, «чистом» виде имеет место то явление, которое, вероятно, лежит в основе поляризации — замедление молизации образующегося на катоде атомарного водорода ср. Tafel (9). Очень может быть, что именно на ртути, в отличие от других металлов, этот процесс меньше осложнен другими возможными процессами: диффузией водорода вглубь металла, реагированием его с самим металлом катода и др.

Если Span. действительно есть обратная электродвижущая сила электрода, обусловленная скоплением атомарного водорода в плоскости раздела электрод-раствор, то становится понятным отсутствие связи между Span. и Pot. , или, иначе говоря, независимость хода деполяризации от D_k . Слой атомарного водорода на поверхности ртути настолько мал, что существует лишь тогда, когда идет ток, когда, следовательно, убыль атомарного водорода вследствие молизации непрерывно восполняется разрядкой H^+ -ионов. Как только ток прерван, — главная часть того ничтожного количества атомарного водорода, которое имеется на ртути,

успевает исчезнуть (вероятно, молизоваться) за чрезвычайно короткий промежуток времени (значительно меньше чем $0,01''$), и в плоскости раздела электрод-раствор устанавливается известное «стационарное» (в весьма относительном смысле этого слова) состояние, которое уже не отражает в себе тех различий, какие были на электроде во время электролиза при поляризации различными D_k . Дальнейшая деполяризация электрода идет, как мы знаем, всегда одинаково, независимо от того, какова была поляризация. Какие же факторы регулируют теперь деполяризацию? Выражает ли кривая деполяризации, улавливаемая после $0,01$ секунды от прерыва тока, конец процесса удаления со ртути адсорбированного на ней атомарного водорода, или здесь сказывается уже какой-то иной процесс, быть может, удаление водорода, связанного со ртутью как-то более «крепко», или какие иные факторы? Данные настоящей работы не дают возможности дать исчерпывающий ответ на эти вопросы.

Здесь, казалось бы, надо принять во внимание следующие соображения.

Опыты с перемешиванием предварительно поляризованной ртути говорят за то, что во внутренних слоях металла накапливается во время поляризации какой-то материал, который, попав на поверхность электрода, увеличивает скачок потенциала электрод-раствор. Вполне вероятным было бы предположение, что кривая деполяризации (по крайней мере в более пологий своей части) выражает уже не процесс «ухода» электроактивного материала (атомарного водорода) из адсорбционного слоя, а постепенное исчезновение тоже какого-то электроактивного материала, успевшего во время поляризации внедриться внутрь металла, хотя, быть может, только в самый поверхностный слой его атомов. Другой вопрос, что это за материал? Боуден (38) утверждает, что во время электролиза на ртутном катоде постепенно высаживаются и скопляются в ртути целый ряд металлов, попадающих в виде случайных загрязнений, например, из стекла сосуда в раствор: Na, Mg, Al, Zn, Pb, As. По его вычислениям достаточно, чтобы на ртутном катоде скопилось за время электролиза количество к.-л. металла порядка 10^{-7} эквивалента, чтобы уже ясно сказаться в ходе деполяризации ртути: так что избавиться от побочных явлений, связанных с металлическими загрязнениями, можно, по его мнению, лишь ведя электролиз и предварительную очистку материала в кварцевых сосудах. Хотя в наших опытах ни разу не наблюдались те особые перегибы на кривых деполяризации, которые по Боудену указывают на влияние «загрязнений», тем не менее, при наличии таких его наблюдений нельзя с уверенностью утверждать, что электроактивный материал, обнаруживающийся в предварительно поляризованной ртути при ее перемешивании, является водородом или каким-

либо его производным, например, «гидридом» ртути и т. п. Можно бы предположить, что и тот неизвестный электроактивный компонент, который «ответствен» за пологую часть кривой деполяризации, является (целиком или частично) таким металлическим «загрязнением» (Na, Mg или Al). Однако, этому резко противоречит тот факт, что кривые деполяризации уже с самого начала электролиза имеют ту форму, которая изображена на графиках — трудно себе представить, чтобы в первые же минуты электролиза ртуть так «насыщалась» примесью Na или Mg, чтобы это сразу определяло ход деполяризации.

Возвращаясь к факту чрезвычайно малой «поляризационной емкости» ртути (достаточно минимальнейшего количества водорода, чтобы уже сполна поляризовать ртуть), отметим, что, повидимому, именно этой особенностью ртути объясняется столь сильное влияние «перемешивания пузырьками» на ее потенциал в воздушных условиях. Поляризующий электро-активный материал скопляется на ртути в столь небольших количествах, что уже ничтожных следов кислорода, подносимых перемешиванием к катоду, достаточно, чтобы «снять» большую часть этого материала и тем резко снизить Pot. На других металлах, очевидно, нет таких условий. Этим же, несомненно, объясняются и беспримерно резкие размахи колебаний Pot. ртути в воздушных условиях — малейшее изменение в притоке кислорода к катоду вызывает относительно очень большие различия в количестве «снимаемого» с электрода в единицу времени поляризующего материала и, следовательно, значительные колебания Pot. А вот колебания, происходящие во время поляризации в поверхностных силах, которые на ртути несомненно выражены резче, чем на других металлах и в которых Мак-Иннес (16,17) и Ньюбери (18) были склонны видеть главную причину неустойчивости Span. и Pot. ртути, вызывают, вероятно, лишь те незначительные колебания Span. и Pot., которые наблюдаются в водородных условиях.

Что касается ускорения деполяризации в воздушных условиях при увеличении D_k , мы должны добавить, что, возможно, здесь не все зависит от перемешивания пузырьками, хотя этот фактор и играет в явлении главную роль. Подозрительным является то обстоятельство, что при искусственном перемешивании кривая деполяризации при $D_k = 0,001 \text{ А/см}^2$ все-таки остается лежать выше кривой деполяризации для $0,01 \text{ А/см}^2$ (см. рис. 7). Деполяризация в первом случае идет все же медленнее, хотя, казалось бы, благодаря сильному перемешиванию, приток кислорода в обоих случаях одинаков.

Поверхностные явления, разыгрывающиеся на ртути при ее поляризации, полностью относятся к области электро-капиллярных явлений. Они при этом указывают, что поверхность ртути претерпевает во время по-

ляризации какие-то значительные изменения. Мак-Олей (36), наблюдая подобные же явления, построил на этом основании свою гипотезу «активной пленки». Однако, пока еще нет достаточных данных, чтобы делать какие-либо выводы из всех описанных поверхностных эффектов. Их наличие заставляет лишь еще раз подчеркнуть несомненную и тесную связь между перенапряжением и изменениями поверхности металла. На ртути параллелизм в изменениях того и другого наблюдается воочию, на других металлах это не может быть столь ясно заметно, но нет оснований думать, чтобы такой связи не было и там.

Из опытов с различной $[H^+]$ вытекает следующее:

1) Реакция между присутствующим в растворе кислородом и «активным водородом» (вообще каким-то электро-активным материалом) значительно ускоряется по мере уменьшения кислотности среды. 2) H^+ -ионы способствуют самодеполяризации электрода при отсутствии специальных деполяризаторов, вроде кислорода.

Пока еще трудно найти приемлемое объяснение для этих явлений.

Выводы

1) Ртуть обнаруживает два типа перенапряжения, отличающиеся друг от друга как величинами *Spannung* и *Potential*'а, так и характером их зависимости от различных факторов.

2) Третий тип перенапряжения, найденный Ньюбери, «нулевое перенапряжение» — не существует; это наблюдение Ньюбери основано на ошибке метода.

3) Даже небольшие следы кислорода в растворе весьма сильно ускоряют деполяризацию ртути, искажая нормальную картину всего процесса.

4) Как *Spannung*, так и *Potential* (в водородных условиях; в следующих пунктах речь идет тоже о водородных условиях) при всех испытанных D_k (0,001 — 1,0 А/см²), вырастают очень быстро после начала поляризации и в дальнейшем держатся почти на одном уровне (речь идет о «высоком» перенапряжении, как и во всех следующих пунктах).

5) В соответствии с быстрым ростом *Spannung* в начале поляризации оказывается, что для реставрации *Spannung* после короткого перерыва поляризации достаточно, чтобы на катоде высадились атомы водорода в количестве меньшем, чем это требуется для образования сплошного мономолекулярного слоя. Это обстоятельство решительно говорит против гипотезы о газовой пленке.

6) Скорость деполяризации после первых 0,008" от момента перерыва тока не зависит от D_k , соотв., *Potential* не зависит от D_k .

7) Перечисленные факты (3, 4, 5 и 6) свидетельствуют, что ртуть отличается очень малой «поляризационной емкостью».

8) Spannung связано с D_k зависимостью логарифмического типа. Этот факт наряду с малой поляризационной емкостью наводит на мысль, что поляризация ртути непосредственно зависит от процесса накопления атомарного водорода в плоскости раздела электрод-раствор, что происходит в результате замедления молизации водорода из-за отсутствия у ртути свойств катализатора по отношению к реакции $H_2 \rightleftharpoons 2H$. Можно думать, что на ртути, в отличие от других металлов, процесс накопления H-атомов почти не осложнен диффузией их внутрь металла и др. процессами, возможными между металлом и водородом.

9) Поляризация резко влияет на поверхностные свойства ртути.

10) Концентрация H^+ -ионов в растворе сильно влияет на поляризацию: чем меньше $[H^+]$, тем больше Spannung и тем медленнее идет деполяризация. Если же в растворе имеется кислород, то уменьшение $[H^+]$ наоборот ведет к весьма значительному ускорению деполяризации.

ЛИТЕРАТУРА.

1. I. Roczkowski. Zeitschr. f. physik. Ch. 15, 279, 1894. 2. Caspari. Z. physik. Ch. 30, 89, 1899. 3. I. Tafel. Z. f. physik. Ch. 34, 200, 1900. 4. A. Coehn u. K. Dannenberg. Z. physik. Ch. 38, 609, 1901. 5. A. Coehn u. F. Neumann. Z. physik. Ch. 39, 353, 1902. 6. I. Tafel u. K. Schmitz. Z. f. Elektrochemie 8, 282, 1902. 7. F. Haber. Z. f. E. 8, 539, 1902. 8. F. Haber u. R. Russ. Z. f. physik. Ch. 47 247, 1904. 9. I. Tafel. Z. f. physik. Ch. 50, 641, 1905. 10. G. N. Lewis u. R. Jackson. Z. f. physik. Ch. 56, 192, 1906. 11. G. H. Möller. Z. f. physik. Ch. 65 226, 1909. 12. I. N. Pring. Z. f. E. 19, 255, 1913. 13. F. Haber. Z. f. E. 20, 521, 1914. 14. E. Newbery. Journ. Chem. Soc. 105, 2419, 1914. 15. E. Newbery. Journ. Chem. Soc. 109, 1051, 1107 u. 1359, 1916. 16. D. Mac-Innes u. L. Adler. Journ. Amer. Chem. Soc. 41, 194, 1919. 17. D. Mac-Innes a. L. Adler. Journ. Amer. Chem. Soc. 42, 2233, 1920. 18. E. Newbery. Journ. Amer. Chem. Soc. 42, 2007, 1920. 19. S. Dunnill. Journ. Chem. Soc. 119, 1081, 1921. 20. E. Newbery. Journ. Chem. Soc. 121, 7, 1922. 21. N. Knibbs. Trans. Faraday Soc. 18, 14, 1923. 22. M. Knobel, P. Caplan and M. Eiseman. Trans. Amer. Electrochem. Soc. 43, 55, 1923. 23. S. Glasstone. Journ. Chem. Soc. 123, 2926, 1923. 24. S. Glasstone, Journ. Chem. Soc. 125, 2414, 1924. 25. S. Glasstone. Journ. Chem. Soc. 125, 2646, 1924. 26. J. Heyrovsky. Trans. Faraday Soc. 19, 785, 1924. 27. N. Knibbs. Trans. Faraday Soc. 19, 800, 1924. 28. E. Liebreich u. W. Wiederholt. Z. f. E. 30, 263, 1924. 29. E. Spitalsky. Z. f. E. 30, 491, 1924. 30. M. Knobel. Journ. Amer. Chem. Soc. 46, 2613, 1924. 31. K. F. Bonhoffer. Z. f. physik. Ch. 113, 199, 1924. 32. J. Heyrovsky. Rec. trav. chim. Pays-Bas 44, 499, 1925. 33. P. Herasymenko. Rec. trav. chim. Pays-Bas 44, 503, 1925. 34. E. Newbery. Proc. Roy. Soc. A 107, 486, 1925. 35. E. Newbery. Proc. Roy. Soc. A 111, 182, 1926. 36. A. L. Mac-Aulay and F. P. Bowden. Proc. Roy. Soc. A 111, 190, 1926. 37. Tadashi Onoda. Z. f. anorgan. Ch. 162, 93, 1927. 38. F. P. Bowden. Trans. Faraday Soc. 23, 571, 1927. 39. P. Herasymenko. Z. f. E. 34, 129, 1928. 40. F. P. Bowden and E. K. Rideal. Proc. Roy. Soc. A 120, 59, 1928. 41. F. P. Bowden. Trans. Faraday Soc. 24, 473, 1928.