

О НЕКОТОРЫХ ЯВЛЕНИЯХ ПРИ ДВИЖЕНИИ ОДНОГО ИЗ ЭЛЕКТРОДОВ В ЭЛЕКТРОЛИТЕ И ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКОМ ПОТЕНЦИАЛЕ

М. О. Хармадарьян и Б. И. Первушин (Харьков)

(Украинский институт прикладной физико-химии, лаборатория катализа и неорганических коллоидов)

В одной из предыдущих работ * изучалось возникновение электрического тока при движении в электролите одного из электродов, замкнутых на измерительный прибор. Эти электрические токи, возникновение которых обусловлено появлением разности потенциалов между электродами в электролите, когда один из них движется, — названы для краткости токами движения. Электродами служили платиновые пластинки, а электролитами — $1/10N$ растворы кислот. Движущийся электрод по отношению к неподвижному во взятых кислотах оказался отрицательным. Электродвижущая сила, возникающая на электродах, зависела от взятой кислоты и значительно увеличивалась, если растворы предварительно подвергались электролизу. В растворе же соляной кислоты, подвергнутой электролизу, движущийся электрод был положителен. Там же было замечено, что электрический ток возникает и в том случае, если электролит насыщать некоторое время газообразным водородом, пропуская его пузырьками при помощи оттянутой стеклянной трубки. Этот ток в зависимости от условий опыта имеет ту или другую величину, то или другое время существования, и в отличие от предыдущего наблюдается явление „инверсии тока движения“, т. е. изменение его направления во времени. Как и прежде, опыты в большинстве своем производились с электродами из гладкой платины в виде двух пластинок по 1 см^2 , укрепленных на платиновых проволоках, а в качестве электролита бралась $0,1N\text{ H}_2\text{SO}_4$. Так как на токи движения оказывало влияние состояние поверхности электродов, то первичным исходным состоянием в опытах избрано такое состояние, в котором они находятся после прокаливании на газовой горелке Бунзена, остывания на воздухе и погружения в электролит. Это состояние признаем достаточно стабильным для проведения этих наблюдений. Инверсия токов движения происходит следующим образом. Движущийся электрод в течение некоторого промежутка времени — отрицателен, если он, будучи приведенным в первичное состояние, опущен в электролит, насыщавшийся в течение 1 мин. или свыше того газообразным водородом. Предварительно должны закончиться кратковременные переходные

* Zeitschrift für Elektrochemie № 4, Bd 36, 248, 1930.

процессы, связанные со смачиванием сухой поверхности электрода электролитом. Обозначим это — током первого направления. Но уже несколько минут спустя находящийся в тех же условиях движущийся электрод даст ток, который все время ослабевает по величине и наконец исчезает. Дальше начинает возникать с малых значений ток противоположного направления (ток второго направления, движущийся электрод теперь положителен). Он постепенно принимает все большие и большие значения, достигает своего максимума ($45 \mu\text{A}$ при 45 mV напряжения), после чего вновь начинается его ослабление. Если электроды после инверсии и ослабления тока второго направления вынуть из электролита и привести в первичное состояние описанной процедурой прокаливанию и охлаждения, то после погружения их в электролит повторяется та же картина возникновения тока движения первого направления и инверсия его на ток второго направления. Таким образом приведение электродов к первичному состоянию при том же состоянии жидкости возобновляет весь процесс изменений тока сначала.

Необходимым условием инверсии является определенное „водородное“ состояние электролита. Непосредственно перед каждым опытом в электролите растворялась та или иная порция водорода, путем пропускания его пузырьками при помощи капиллярной трубки. Когда водород пропускается в жидкость в течение очень короткого промежутка времени (1 сек.), то токи движения имеют одно только первое направление (движущийся — отрицателен) и слабы по величине. При вторичном пропускании водорода (увеличение его концентрации в жидкости) получается ток первого направления уже гораздо большей величины, но все-таки еще не инвертирующий на ток второго направления. При дальнейших пропусканиях движущийся электрод сперва также отрицателен, но после некоторого времени пребывания электродов в жидкости величина вызываемого тока движения ослабевает, появляется тенденция к инверсии, и вскоре вызываемый движением ток доходит до нуля. Следующее пропускание водорода также вызывает отрицательное направление тока, ослабевающее до нуля, но здесь уже процесс не устанавливается. Ток не просто отсутствует, а инвертирует на слабое положительное направление. За каждым последующим пропусканием водорода (электроды тоже каждый раз приводятся к первичному состоянию), все предыдущие фазы токов движения повторяются, а ток положительного направления в каждом новом опыте близится к своему максимуму. Очевидно, положительное направление токов движения есть направление, в тенденции к которому устанавливается равновесие процессов в системе: движущийся электрод, с одной стороны, и электролит с водородом, с другой, — при данной конкретной концентрации водорода в электролите. При недостаточных концентрациях равновесие наступает раньше, и токи движения первого направления инвертируют на положительные, не достигающие больших величин. При самых же малых концентрациях равновесие наступает еще тогда, когда токи движения имеют отрицательное направление и инверсии не наблюдается. Фазы токов движения и наступление равновесия иллюстрируются следующими графиками, которые приведены в порядке возрастания концентрации водорода.

Период существования токов движения первого направления (движущийся — минус) весьма различен в разных случаях. Иногда даже его совсем не удавалось заметить. Возможно, что в этих слу-

чаях период их существования настолько мал, что они замаскированы токами, возникающими при смачивании сухих электродов электролитом. Иногда же с момента погружения электродов в жидкость до наступления инверсии проходило до 30 мин. В случае же наступления равновесия раньше инверсии (когда концентрация водорода мала), токи первого направления могут быть вызываемы в течение нескольких часов, пока электролит не потеряет свой водород путем диффузии его в воздух.

С целью ускорения диффузии применена вентиляция электролита продуванием в него пузырьков воздуха. Электролит взят достаточно насыщенным водородом, т. е. такой, в котором появляются все фазы токов движения. Воздух продувался отдельными кратковременными приемами, и за каждым продуванием электролит испытывался электродами, приведенными в первичное состояние. Результаты даны в табл. 1 в милливольттах (можно читать — ток в микроамперах, так как сопротивление милливольтметра равно 1000 ом).

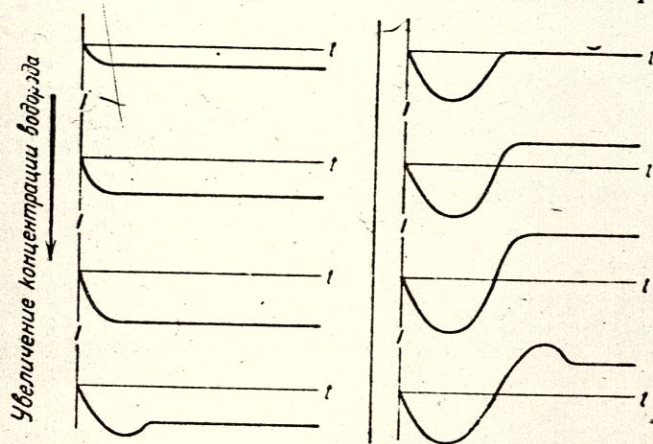


Рис. 1. Изменение токов движения во времени при различных концентрациях растворенного в электролите водорода.

Величины этой таблицы соответствуют величинам ординат горизонтальных частей предыдущих графиков, т. е. величинам установившегося равновесия.

Таким образом вентиляция электролита воздухом возвращает его к первоначальному состоянию, в каком он был до насыщения его водородом. При этом электролит последовательно теряет спо-

способность давать сначала те фазы токов движения, которые бывают при значительных концентрациях водорода, а затем и те, которые бывают при меньших, и в конце концов токи движения так слабы, что милливольтметр не обнаруживает напряжения, и как и в свежем растворе электролита, где требуется более чувствительный прибор.

ТАБЛИЦА 1

До вентиляции	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
+5	+4	+2	0	-5,2	-3,2	-0,2	-0,6	-0,3	-0,16	-0,08	Токов движения обнаружить не удастся
не инвертирует											

Такой раствор, потерявший способность давать токи движения, приобретает их вновь и в той же последовательности фаз, когда его снова насыщают водородом, ничем не отличаясь от свежего раствора.

По токам движения удавалось различить относительную концентрацию водорода в свеженасыщенных порциях жидкости, перепутавши порядок расположения этих порций. Концентрации эти, вообще говоря, чрезвычайно малы, что явствует из кратковременности пропускания в опытах с токами первого направления. Токи движения при электродах из других металлов обнаруживаются несколько иначе. Предварительного насыщения электролита водородом здесь уже не требуется.

В литературе имеется ряд работ, указывающих на возможность определения электрокинетического потенциала при движении электродов в жидкости. Это дало основание рассматривать получаемые явления как возникновение электрокинетического потенциала, связанного с растворенным водородом. Проводя аналогию с коллоидной частицей, можно платиновый электрод рассматривать как большую мицеллу с внутренним неподвижным слоем, состоящим из ионов водорода и наружным диффузным слоем, состоящим из молекул водорода. Как коллоидная частица в зависимости от количества прибавляемого электролита может менять свой заряд, так и платиновая пластинка под влиянием растворенного водорода имеет не только различные величины потенциала, но может менять и свой знак. Считая правильным такое объяснение явлений токов движения, приходится допустить некоторую полярность растворенного в электролите водорода.