

ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ ВОДОРОДА И ζ -ПОТЕНЦИАЛ. II

С. Левина и В. Зарцский

В первой части настоящего сообщения¹ была описана методика и приведены результаты измерений перенапряжения водорода на погружаемом ртутном катоде в 0,001, 0,01 и 0,1 *N* соляной кислоте для интервала плотностей тока от 10^{-8} до 10^{-3} А/см². Было показано, что в этих условиях перенапряжение водорода не зависит от концентрации водородных ионов раствора.

В настоящей статье приводятся результаты, полученные с теми же объектами, но в присутствии нейтральных солей. Целью этих опытов является выяснение зависимости перенапряжения водорода от ζ -потенциала, согласно установленному А. Фрумкиным² соотношению

$$\eta + \zeta = \text{const}, \quad (1)$$

где η означает катодный потенциал, а ζ — потенциал диффузной части двойного слоя, который по Штерну соответствует электрокинетическому потенциалу.

Из уравнения (1) следует, что увеличение катодного потенциала, наблюдаемое при прибавлении нейтральной соли, соответствует изменению диффузной части двойного слоя; предельное увеличение перенапряжения равно величине ζ -потенциала в чистой кислоте.

В качестве нейтральной соли был взят хлористый лантан, так как согласно Гуи даже незначительные концентрации трехвалентного катиона оказывают сильное влияние на структуру двойного слоя.

Действительно, как видно из помещенных ниже кривых, присутствие ионов лантана в количестве $1 \cdot 10^{-6}$ *N* ($1 \cdot 10^{-9}$ г экв/см³) в 0,001 *N* соляной кислоте вызывает очень сильное увеличение перенапряжения (55 мВ при $i = 3,2 \cdot 10^{-6}$ А/см²). В 0,01 *N* соляной кислоте это же количество соли вызывает сравнительно слабый эффект (7 мВ). Прибавление LaCl_3 оказывает влияние на перенапряжение до концентрации La^{+++} в 10^{-3} *N*. Дальнейшее увеличение концентрации катионов лантана уже не вызывает больше повышения перенапряжения водорода. Таким образом разность между значениями перенапряжения в кислоте с $1 \cdot 10^{-3}$ *N* LaCl_3 и без прибавления соли отвечает величине ζ -потенциала в чистой кислоте.

В 0,1 *N* HCl рост перенапряжения начинается лишь при прибавлении $1 \cdot 10^{-3}$ *N* LaCl_3 ; в 0,001 и 0,01 *N* HCl при этой же концентрации ионов лантана диффузная часть двойного слоя уже окончательно сжата.

Из приведенных данных видно, что одна и та же концентрация ионов лантана вызывает тем большее сжатие диффузной части двойного слоя, чем меньше концентрация соляной кислоты. Другими словами, адсорбированные катионы лантана оказывают тем большее влияние на изменение структуры двойного слоя, чем больше его диффузность.

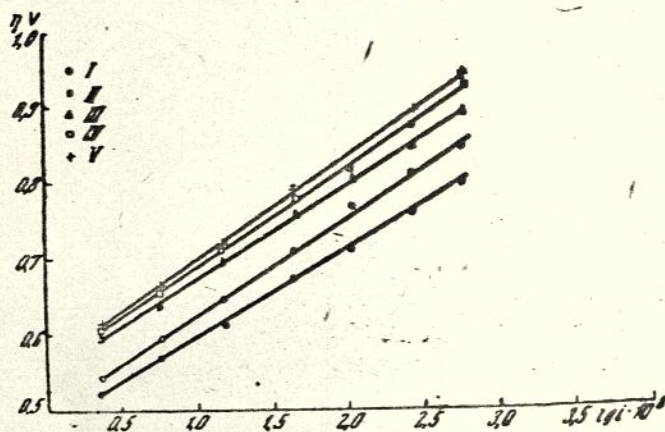


Рис. 1. Кривые перенапряжение—плотность тока в 0,001 N HCl. I — в чистой кислоте; II — в присутствии $1 \cdot 10^{-6}$ N LaCl_3 ; III — в присутствии $1 \cdot 10^{-5}$ N LaCl_3 ; IV — в присутствии $1 \cdot 10^{-4}$ N LaCl_3 ; V — в присутствии $1 \cdot 10^{-3}$ N LaCl_3 .

Кривые перенапряжения—плотности тока в присутствии нейтральных солей также отвечают уравнению

$$\varphi = b \lg i + \text{const.}$$

В табл. 1 показана зависимость ζ -потенциала от величины катодного потенциала φ_k (против нормального каломельного элек-

ТАБЛИЦА 1

φ_k катодный потенциал в V	ζ -потенциал в V	
	рассчитано по Штерну	из поляризационных измерений
0,980	0,161	0,090
1,074	0,171	0,099
1,172	0,178	0,123
1,259	0,183	0,136

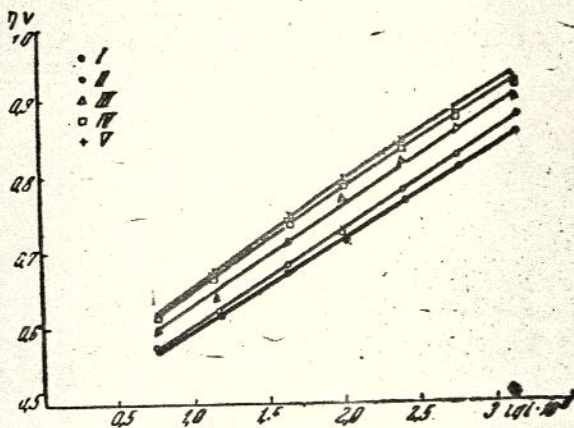


Рис. 2. Кривые перенапряжение — плотность тока в 0,01 N HCl; I — в чистой кислоте; II — в присутствии $1 \cdot 10^{-6}$ N LaCl_3 ; III — в присутствии $1 \cdot 10^{-5}$ N LaCl_3 ; IV — в присутствии $1 \cdot 10^{-4}$ N LaCl_3 ; V — в присутствии $1 \cdot 10^{-3}$ N LaCl_3 .

трода) в 0,001 N HCl. Значения ζ -потенциала рассчитаны по Штерну². Как видно из таблицы, эти величины меняются очень мало при повышении катодного потенциала. В этой таблице, так же как в других

местах данной работы, приводятся не сами отрицательные значения ζ -потенциала, а их абсолютные величины.

Непонятным является понижение кривых, начиная с плотности тока примерно в $2 \cdot 10^{-6}$ А/см². Возможно, что этот эффект обусловлен какими-либо примесями в хлористом лантане ¹⁾.

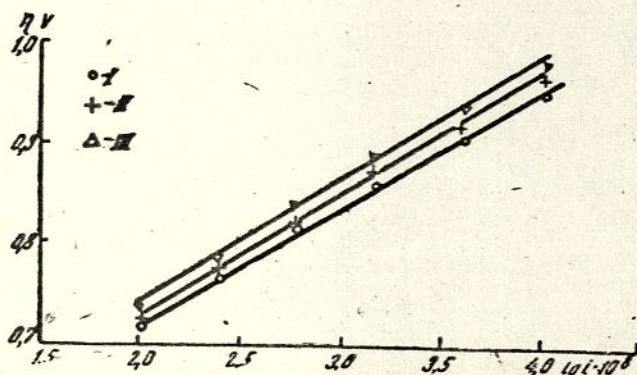


Рис. 3. Кривые перенапряжения — плотность тока в 0,1 N HCl; I — в чистой кислоте; II — в присутствии $1 \cdot 10^{-3}$ N LaCl₃; III — в присутствии $1 \cdot 10^{-2}$ N LaCl₃.

В табл. 2 и на рис. 4 сопоставлены значения ζ -потенциала, рассчитанные по Штерну ² и полученные из уравнения (1) на основании поляризационных измерений для 0,001, 0,01 и 0,1 N HCl и различных концентраций хлористого лантана.

Как видно из кривых рис. 4, зависимость ζ -потенциала от концентрации, полученная из уравнения (1), во многих отношениях аналогична теоретической. Для предельного значения концентрации, хлористого лантана значение перенапряжения в 0,001 N на 65 mV

ТАБЛИЦА 2

Сопоставление значений ζ -потенциала, полученных из поляризационных измерений, с рассчитанными по Штерну (плотность тока $3,2 \cdot 10^{-6}$ А/см²; ζ -потенциал в В)

Концентрация LaCl_3 в г экв/см ³	Концентрация HCl					
	0,001 N		0,01 N		0,1 N	
	ζ в V					
	из поляри- зации	рассчи- тано по Штерну	из поляри- зации	рассчи- тано по Штерну	из поляри- зации	рассчи- тано по Штерну
0,0	0,133	0,179	0,068	0,121	0,022	0,064
$1 \cdot 10^{-9}$	0,078	0,124	0,061	0,118	0,022	0,064
$1 \cdot 10^{-8}$	0,047	0,105	0,019	0,100	0,022	0,064
$1 \cdot 10^{-7}$	0,012	0,087	0,005	0,083	0,022	0,064
$1 \cdot 10^{-6}$	Предельное значение	0,068	Предельное значение	0,063	0,011	0,055
$1 \cdot 10^{-5}$	—	0,048	—	0,044	Предельное значение	0,041

¹⁾ В этой работе применялся химически чистый хлористый лантан De Haen'a как без предварительной очистки, так и после прокалывания в токе сухого HCl при 500°. Однако эта очистка не оказала заметного влияния на результаты.

выше, чем в 0,01 HCl (плотность тока $3,2 \cdot 10^{-6}$ А/см²), а в последней — на 46 mV больше, чем в 0,1 N HCl.

Первая величина (65 mV) близка к теоретическому значению 58 mV. В присутствии избытка нейтральной соли катодный потенциал изменяется согласно уравнению

$$\varphi = \frac{2RT}{F} \ln [H^+] + \text{const},$$

как это видно из табл. 3.

ТАБЛИЦА 3

Величина перенапряжения в присутствии избытка LaCl₃; плотность тока $3,2 \cdot 10^{-6}$ А/см²

Концентрация HCl	η в V	$\Delta\eta$ в V
0,001	0,890	0,054
0,01	0,836	—
0,1	0,790	0,046

Таким образом, с одной стороны, в чистой кислоте (концентрация от 0,001 до 0,1 N) получается независимость перенапряжения от концентрации водородных ионов раствора, а с другой стороны, в присутствии нейтральных солей при десятикратном разбавлении кислоты наблюдается увеличение перенапряжения на величину, близкую 58 mV. Как легко видеть, последней зависимости можно дать весьма простое теоретическое объяснение. Она показывает, что при условии, когда можно пренебречь разностью между концентрацией ионов водорода в растворе и двойном слое (при ζ равном нулю), скорость разряда ионов водорода при постоянном потенциале пропорциональна их концентрации.

Однако между рассчитанными и наблюдаемыми значениями ζ -потенциала существуют и значительные различия. Во-первых, полученные из поляризации значения отстают от рассчитанных по Штерну. Так например, величины ζ -потенциала из поляризационных данных в 0,001 и 0,01 N HCl составляют 133 и 68 mV; значения же, полученные по Штерну, соответственно равны 179 и 121 mV. Однако преждевременно делать окончательные выводы относительно абсолютного значения ζ -потенциала из поляризационных измерений, пока отсутствуют экспериментальные данные с одно- и двухвалентными катионами. Само заключение, что ζ -потенциал при концентрации ионов лантана, равной 10^{-6} — 10^{-5} г экв/см³, падает до нуля, не вполне точно. Уравнение

$$\varphi + \zeta = \text{const}$$

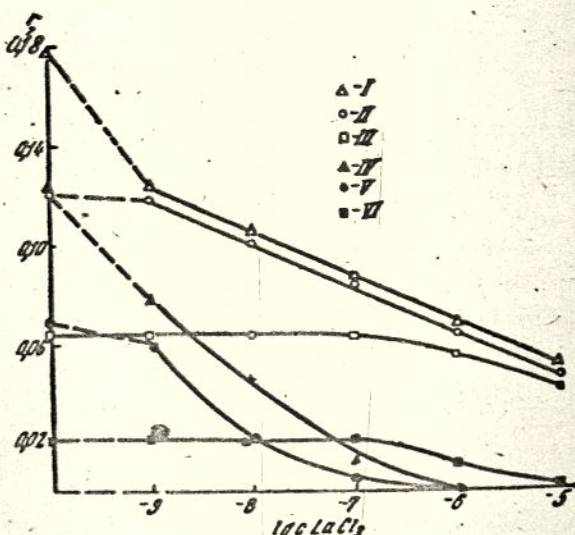


Рис. 4. Зависимость ζ -потенциала от концентрации ионов лантана. Пунктирные кривые — рассчитаны по Штерну; сплошные кривые получены из поляризационных измерений на основании уравнения (1). I — 0,001 N HCl, II — 0,01 N HCl, III — 0,1 N HCl (рассчитано по Штерну); IV — 0,001 N HCl, V — 0,01 N HCl, VI — 0,1 N HCl (из поляризационных измерений).

позволяет, собственно говоря, рассчитать лишь изменение потенциала из поляризационных данных, но не их абсолютное значение. Для проведения этого расчета необходимо сделать дополнительное допущение, что ζ -потенциал при увеличении концентрации лантана стремится к нулю. Этот расчет мог бы быть проведен также и исходя из другого предположения, а именно, если приравнять ζ -потенциал в чистой соляной кислоте значению, рассчитанному по Штерну. Как легко видеть из рис. 4, это предположение привело бы к сильному снижению разности между теоретическими и наблюдаемыми величинами. Однако при этом было бы трудно объяснить, почему ζ -потенциал при увеличении концентрации остается на некотором отличном от нуля значении и дальше не уменьшается.

Теоретический наклон кривых $\zeta \cdot \lg C_{\text{нейтр. соли}}$ для широкого интервала концентраций равен $0,058 : 3 = 0,019$, как это легко может быть выведено из уравнения Штерна и табл. 2. Наклон наблюдаемых на опыте кривых в некоторой части значительно больше теоретического. Совершенно непонятным является пока пересечение кривых в 0,01 и 0,001 N HCl кривой в 0,1 N HCl. Возможно, что все эти неувязки объясняются имеющимися в теории Штерна упрощающими допущениями. Наиболее существенной из них является отсутствие учета точечного распределения зарядов в двойном слое, т. е. предположение, что потенциал зависит только от расстояния от поверхности. В особенности в присутствии многовалентных катионов это предположение не дает хорошего приближения к истинной структуре двойного слоя. Учет точечного распределения зарядов должен привести к менее диффузной структуре, т. е. к меньшему значению ζ -потенциала. Этот расчет, однако, до сих пор еще не сделан. Следующие соображения показывают вполне отчетливо, что объяснение кривых рис. 4 на основании предположения, что ζ -потенциал имеет во всех точках поверхности одинаковое значение, невозможно. В 0,001 и 0,01 N HCl в присутствии ионов La^{+++} на основании вышесказанного ζ -потенциал для ионов водорода практически равен нулю, когда концентрация ионов лантана равна 10^{-6} г экв/см³. Концентрация ионов лантана в поверхностном слое при заряде поверхности, равном $\sim 10^{-5}$ кулон/см², составляет в тех же единицах $\frac{10^{-5}}{3 \cdot 96500 \cdot 3,1 \cdot 10^{-8}} (3,1 \cdot 10^{-8}$ диаметр молекулы воды). Таким образом ζ -потенциал для иона лантана равен

$$\sim \frac{RT}{3F} \lg \frac{10^{-3}}{10^{-6}},$$

т. е. приблизительно 0,06 V. Следует отметить, что значения ζ -потенциала, полученные из поляризационных данных, много выше, чем из электрокинетических измерений. Таким образом следует считать неправильным представление, согласно которому при движении жидкости вдоль поверхности лишь монослой жидкости остается неподвижным у поверхности.

Влияние нейтральных солей на перенапряжение в растворах кислот было исследовано Герасименко и Слендиком³ на ртутном

капельном катоде. Эти авторы также наблюдали повышение перенапряжения в присутствии нейтральных солей. В табл. 4 сопоставлены значения, полученные Герасименко и Слендиком, с нашими.

ТАБЛИЦА 4

Повышение перенапряжения ($\Delta\eta$ в V) в растворах в присутствии LaCl_3

Концентрация LaCl_3 в г экв/см ³	0,001 N HCl		0,01 N HCl	
	по нашим измерениям	по Герасименко и Слендику	по нашим измерениям	по Герасименко и Слендику
$1 \cdot 10^{-9}$	0,055	—	0,007	0,021
$1 \cdot 10^{-8}$	0,086	0,028	0,049	0,029
$1 \cdot 10^{-7}$	0,121	0,047	0,063	0,053
$1 \cdot 10^{-6}$	0,133	0,096	0,068	0,079
$1 \cdot 10^{-5}$	0,133	—	0,068	—

Подводя итоги результатов измерения перенапряжения водорода на ртутном катоде, можно сказать следующее:

1. Коэффициент b в уравнении Тафеля $\eta = a + b \lg i$ оказался равным для чистой кислоты при 22° 0,119—0,120, т. е. он близок значению, получаемому по теории Фольмера ($b = 0,117$ при 22°).

2. В 0,001, 0,01 и 0,1 N растворах HCl перенапряжение не зависит от концентрации водородных ионов.

3. В присутствии нейтральных солей в тех же самых кислотах наблюдается повышение перенапряжения по сравнению с чистой кислотой. При этом в случае десятикратного разбавления кислоты перенапряжение увеличивается примерно на 58 mV.

Второй и третий выводы подтверждают теорию Фрумкина о влиянии диффузной части двойного слоя на перенапряжение. Таким образом экспериментальные результаты, полученные для ртути, подтверждают гипотезу, что перенапряжение водорода обусловлено кинетической задержкой разряда ионов водорода на катоде.

Выводы

1. Исследовано влияние хлористого лантана на перенапряжение водорода на ртутном катоде в 0,001, 0,01 и 0,1 N HCl.

2. Присутствие катионов лантана вызывает увеличение перенапряжения водорода, что связано с соответствующим уменьшением диффузной части двойного слоя.

3. Значения ζ -потенциала, полученные из поляризационных данных, сопоставлены с вычисленными по теории Штерна.

Выражаем благодарность акад. А. Н. Фрумкину за предложение темы, за интерес и ценные указания при проведении настоящей работы.

Москва,
Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Отдел поверхностных
явлений

Поступило в редакцию
5 августа 1937 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Левина и Заринский, Журнал физич. химии, 9, 491, 1937.
2. Frumkin, Z. physik. Chem., (A) 164, 121, 1933.
3. Herasymenko u. Slendyk, Z. physik. Chem., (A) 149, 123, 1931.