

ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ ВОДОРОДА НА РТУТИ И ζ -ПОТЕНЦИАЛ

С. Левина и В. Заринский

Несмотря на большое количество как теоретических, так и экспериментальных работ, вопрос о природе перенапряжения водорода остается еще нерешенным. Это явление оказалось значительно сложнее, чем предполагалось раньше.

В статье А. Фрумкина „Перенапряжение водорода и строение двойного слоя“¹ выведены соотношения, дающие зависимость между значением перенапряжения водорода и величиной ζ -потенциала. Оказалось, что если учесть диффузный характер двойного слоя по Гуи²—Штерну³, то полученное Фольмером⁴ уравнение, связывающее перенапряжение и плотность тока, принимает вид

$$\varphi + \zeta = \frac{2RT}{F} \ln [H^+] - \frac{2RT}{F} \ln i + \text{const}, \quad (1)$$

где φ —потенциал катода, ζ —согласно Штерну, соответствует электрокинетическому потенциалу, $[H^+]$ —концентрация водородных ионов в растворе, i —плотность тока. При постоянном i уравнение (1) преобразуется в

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

и, как можно вывести¹ из теории Штерна, при разбавлении кислоты в некотором интервале концентраций (для не слишком разбавленных растворов)

$$\varphi = \frac{RT}{F} \ln [H^+] + \text{const}^*, \quad (3)$$

т. е. катодный потенциал изменяется с концентрацией кислоты, как обратимый водородный электрод, другими словами, перенапряжение водорода остается постоянным. Если изучать перенапряжение в условиях постоянной концентрации кислоты при прибавлении нейтральных солей, то получается соотношение

$$\varphi + \zeta = \text{const}, \quad (4)$$

которое дает возможность определить значение ζ -потенциала из поляризационных измерений.

Имеющиеся в литературе данные о влиянии концентрации водородных ионов раствора на перенапряжение водорода, а также

* См. приложение.

данные о ходе кривой катодный потенциал — плотность тока, крайне противоречивы. Это объясняется трудностью предохранения поверхности катода от загрязнения при электролизе, что главным образом сказывается в области низких плотностей тока, где действие всяких деполяризующих факторов делается особенно заметным. Боуден⁵ изучал перенапряжение водорода на покоящемся ртутном катоде при рН от 1,0 до 6,6 в интервале плотностей тока от 10^{-7} до 10^{-2} А/см². Он нашел, что этот процесс в зависимости от величины плотности тока протекает различным образом. В области низких токов (примерно 10^{-7} — 10^{-5} А/см²) кривые перенапряжение — плотность тока подчиняются уравнению

$$\eta = a + b \lg i,$$

где $b = 0,116$, причем перенапряжение не зависит от концентраций раствора. Для более высоких токов, начиная с перенапряжений в 0,8—0,9 В, ход кривой резко изменяется, b оказывается равным примерно 0,22, и в этих условиях перенапряжение повышается с уменьшением концентрации водородных ионов раствора. Сэнд⁶ сделал попытку теоретического истолкования экспериментальных результатов Боудена. С другой стороны, Гейровский⁷, а также Герасименко⁸ и Герасименко и Слендик⁹ в работе с капаящим ртутным катодом, на котором происходит непрерывное обновление поверхности, получили для перенапряжения зависимость

$$\eta = 0,087 \lg i + \text{const},$$

т. е. b , равное 0,087. При этом для разбавленных растворов (0,01 *N* и ниже) они нашли увеличение перенапряжения с уменьшением концентрации водородных ионов* и независимость от концентрации для более крепких растворов (начиная с 0,01 и выше). Капающий ртутный катод имеет то преимущество перед стационарным, что на нем происходит непрерывное обновление поверхности. Однако измерения в области слабых токов, начиная с порядка 10^{-7} и ниже, невозможны, так как в этих условиях заметная часть электричества тратится не на фарадеевский ток, а на ток заряжения. Результаты других авторов по этому вопросу также очень разноречивы. Ввиду этого перед нами стала задача разработки надежной экспериментальной методики, позволяющей производить измерения перенапряжения в слабых растворах (где ζ -потенциал велик) и при низких плотностях тока, в области поляризаций, близких к максимуму электрокапиллярной кривой.

В настоящем сообщении описана первая часть работы, касающаяся методики и влияния концентрации водородных ионов раствора на перенапряжение. Опыты с прибавлением нейтральных солей будут опубликованы в ближайшее время.

Экспериментальная часть

Очистка ртути, разливание ее по ампулам под высоким вакуумом и отпайка последних велись, как описано в работе Левиной

* Этот результат был впоследствии признан авторами ошибкой измерения, см. доклад Гейровского на Менделеевском съезде в Москве 1934 г.

и Зильберфарб¹⁰. Раствор соляной кислоты готовился путем насыщения током газообразного HCl воды, имеющей электропроводность порядка $0,9-1,0 \cdot 10^{-6}$. Полученный раствор нагревался при пониженном давлении до 50° и затем остывал в токе водорода. Эта операция повторялась несколько раз, после чего раствор разливался по откачанным до высокого вакуума ампулам, которые отпаивались. Перед опытом ампулы с ртутью и раствором вносились в соответствующие части прибора, устройство которого описано в цитированной уже работе¹⁰. Так как в конструкции электролитической ячейки были произведены существенные изменения, то она представлена на рис. 1, и ниже приведено описание работы с нею. После

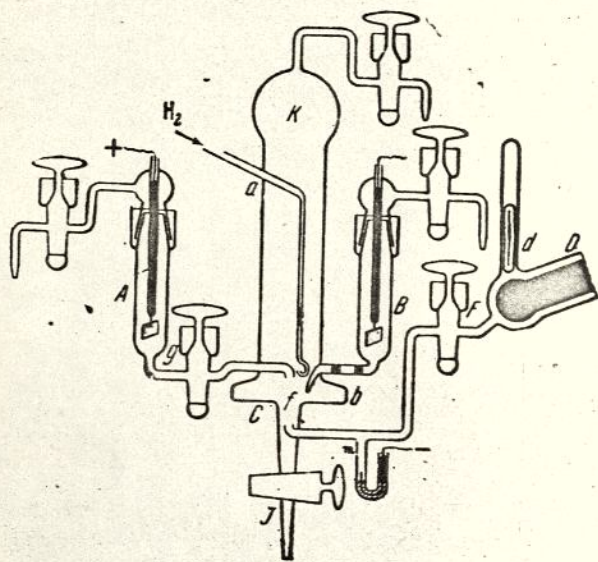


Рис. 1.

внесения ампул прибор заполнялся водородом в течение 10—12 часов. При помощи электромагнитного ударника d ампула с ртутью D разбивалась, и ртуть подавалась в часть прибора с поворотом крана F . Поверхность ртути в катоде составляла $12,56 \text{ см}^2$. Контакт с ртутью осуществлялся при помощи платиновой проволоки, впаянной в дно боковой трубки m , так что ртуть, пришедшая в соприкосновение с платиной, в катодное пространство не попадала¹⁰. Затем разбивалась ампула с раствором, который стекал в прибор по трубке a . Анодное пространство A с анодом из платинированной платины было отделено краном g . Потенциал катода измерялся против обратимого водородного электрода в части B , отделенной от катодного пространства двумя стеклянными фильтрами. Обновление поверхности катода производилось путем удаления ртути из прибора через кран J . При этом выливалась не только ртуть, но и ближайшая к катоду часть электролита. Подобное устройство позволяло измерять перенапряжение на покоящемся ртутном катоде, поверхность которого можно было бы по желанию обновлять. Прибор был сделан из иенского стекла. Кроме крана F , залитого ртутью, все краны и шлифы

были залиты водой. Водород перед вступлением в прибор пропусклся через ловушку, погруженную в жидкий воздух. Обычно в начале опыта значения перенапряжения для токов ниже 10^{-6} А/см² оказывались несколько пониженными, что объясняется наличием небольших количеств посторонних примесей, все же проникающих в прибор, несмотря на принятые предосторожности. Ввиду этого перед началом измерений пропусклся ток порядка 10^{-5} А/см² (обычно около часа, в 0,1 N HCl дольше) при непрерывном размешивании водородом. После этого поверхность ртути обновлялась, и начинались измерения. В опытах с добавлением солей верхняя часть прибора была устроена, как показано на рис. 2. Она состояла из резервуара *L* и крана *K* с капиллярной трубкой *m*. В этот резервуар наливался

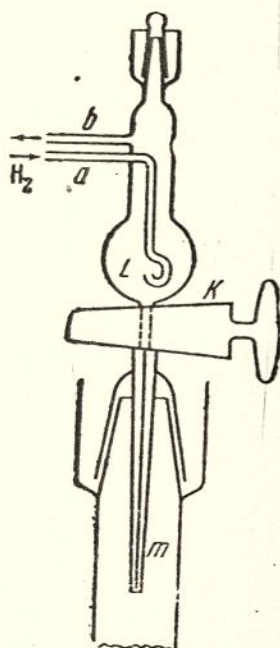


Рис. 2.

раствор добавляемой соли в соляной кислоте. Этот раствор спускался по каплям через капилляр. Объем капель, выходящих из капилляра, был заранее откалиброван. Концентрация соли рассчитывалась таким образом, чтобы путем добавления к раствору в приборе 2, 20 и 200 капель можно было в одном и том же опыте измерить действие трех различных концентраций соли, отличающихся одна от другой в десять раз. Раствор соли наливался перед опытом в резервуар *A*, насыщался водородом через трубку *a*, после чего последний направлялся через трубку *b* в прибор.

Все измерения производились в термостате при температуре в 22°C. Источником тока служили две 80-вольтовые батареи, емкостью в 2,5 ампер-часа. Сила тока измерялась стрелочным гальванометром Гартмана и Брауна с ценой деления $3,9 \cdot 10^{-8}$ А. Значения перенапряжения воспроизводились в пределах того же опыта совершенно точно, в различных опытах с одинаковыми условиями с точностью до ± 3 mV; в области токов 10^{-8} А/см² — с точностью до ± 6 mV.

Результаты

Было измерено перенапряжение водорода в интервале плотностей тока от 10^{-8} до 10^{-3} А/см² и концентраций HCl в 0,001, 0,01 и 0,1 N. При оставлении катода под током в течение нескольких часов никакого изменения в величине перенапряжения не наблюдалось. Как видно из рис. 3, кривые перенапряжения — логарифм плотности тока для всех трех концентраций совпадают друг с другом, и, таким образом, можно принять, что в этом интервале перенапряжение не зависит от концентрации водородных ионов, что согласуется с выводом (3), процитированным в начале статьи. Линейный ход кривых отвечает известному уравнению Тафеля¹¹

$$\eta = a + b \lg i.$$

Коэффициент *b* равен по нашим опытам 0,119—0,120, что соответ-

ствует теории Фольмера⁴ (при 22° С $b = 2,3 \frac{RT}{F} = 0,117$). Такое же значение коэффициента b получил также Боуден⁵.

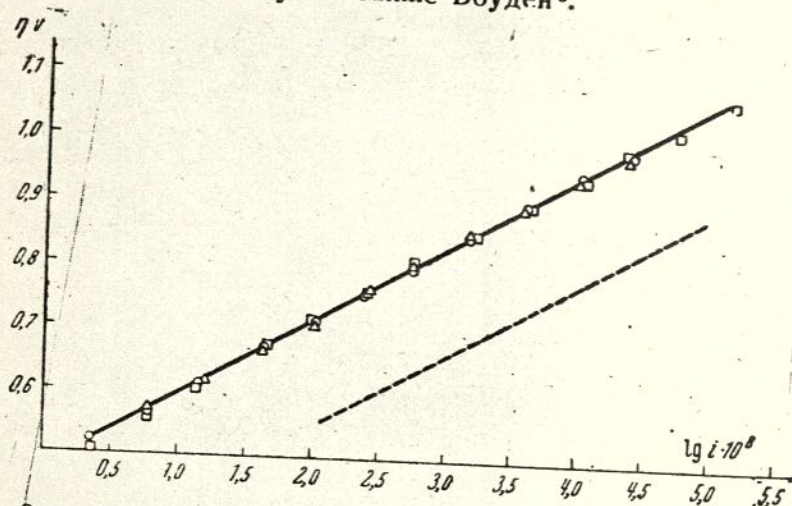


Рис. 3. η — перенапряжение в вольтах; i — плотность тока в A/cm^2 ; $\circ$ — кривая для 0,001 N HCl, Δ — для 0,01 N, $\square$ — для 0,1 N. Пунктирная кривая — перенапряжение в растворах HCl в этиловом спирте

Результаты измерений перенапряжения с теми же объектами, проделанных в нашей лаборатории Кабановым и Кучинским совершенно другим методом (на покоящихся каплях ртути), оказались близкими к полученным нами данным как по ходу кривых, так и

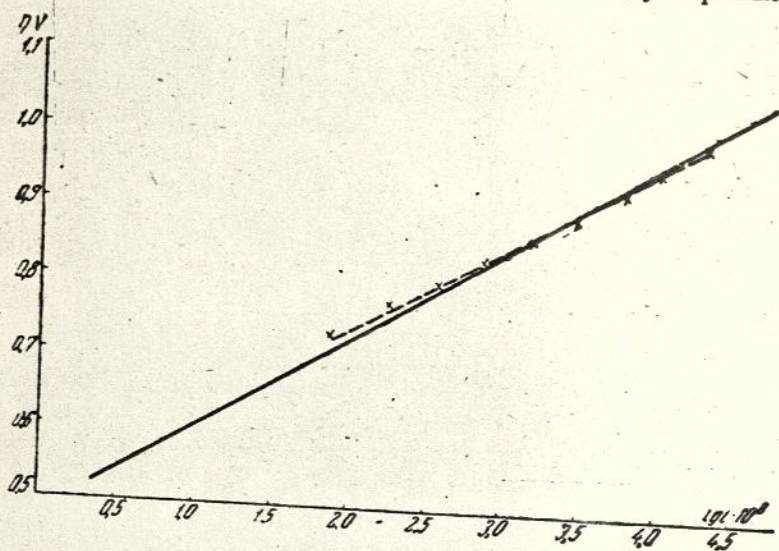


Рис. 4. Сплошная кривая получена из наших опытов; пунктирная — по данным Кабанова и Кучинского

по величине перенапряжения (рис. 4). Кабанов и Кучинский получили для нормальной HCl более низкие значения перенапряжения, причем в области плотностей токов, меньших $10^{-5} \text{ A}/\text{cm}^2$, они наблюдали от-

клонение от прямолинейного хода — кривая круто идет вниз. Подобный эффект объясняется, вероятно, специфической адсорбцией Cl^- -ионов.

На рис. 3 пунктирная кривая дает перенапряжение для раствора HCl в этиловом спирте¹⁰. Как видно из чертежа, она лежит на 165 мВ ниже, чем в воде. Это явление будет рассмотрено при сопоставлении с другими неводными растворителями.

Необходимо отметить, что изложенные результаты были получены не сразу. В начальной стадии работы для некоторых кранов и шлифов применялась смазка (Vakuum Hahnfett Kalbaum), приготовление раствора велось иначе, причем возможно было проникновение кислорода, кроме того, прибор был иной конструкции.

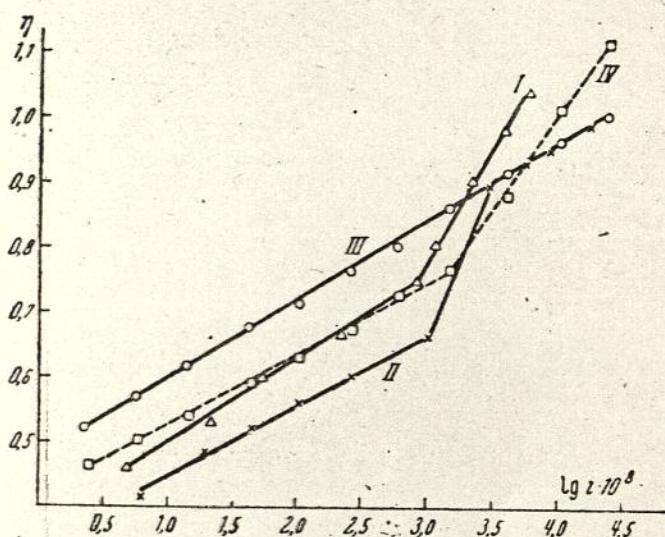


Рис. 5. Кривая III получена в приборе последней конструкции, I и II — в начальной стадии работы, IV — при загрязнении ртутной поверхности смазкой

При этом получались кривые типа (I) (рис. 5), напоминающие кривые Боудена. Далее стали получаться кривые типа (II), где верхняя часть совпадает с кривыми последнего времени (III). Это свидетельствует о том, что следы органических загрязнений и кислорода, попадающих в прибор, сильнее всего сказываются в области низких перенапряжений. В приборе последней конструкции, в котором удастся производить окончательную очистку раствора электролизом во время самого опыта и не только начисто обновлять поверхность катода, но и удалять ближайшую к нему часть электролита, были получены, повидимому, надежные результаты и для области токов от 10^{-6} до 10^{-8} А/см².

Попытки получить прежние результаты путем искусственного загрязнения поверхности катода, во время опыта, различными органическими веществами показали, что эти вещества влияют на перенапряжение преимущественно в области токов ниже 10^{-5} А/см². Стоит остановиться на примере отравления поверхности катода лимонным маслом. Как видно на рис. 6, кривая перенапряжение — логарифм

плотности тока B имеет при этом такой же наклон, как и кривая, снятая в чистых условиях A , но абсолютные значения перенапряжения оказываются более низкими. После поляризации и обновления

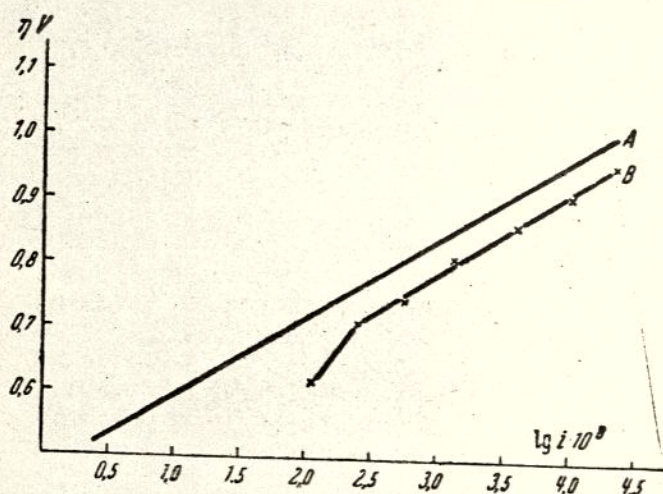


Рис. 6. A — нормальная кривая; B — в присутствии лимонного масла

поверхности катода снова получилась обычная кривая A . Таким образом, помимо угла наклона кривой, не менее существенно учитывать

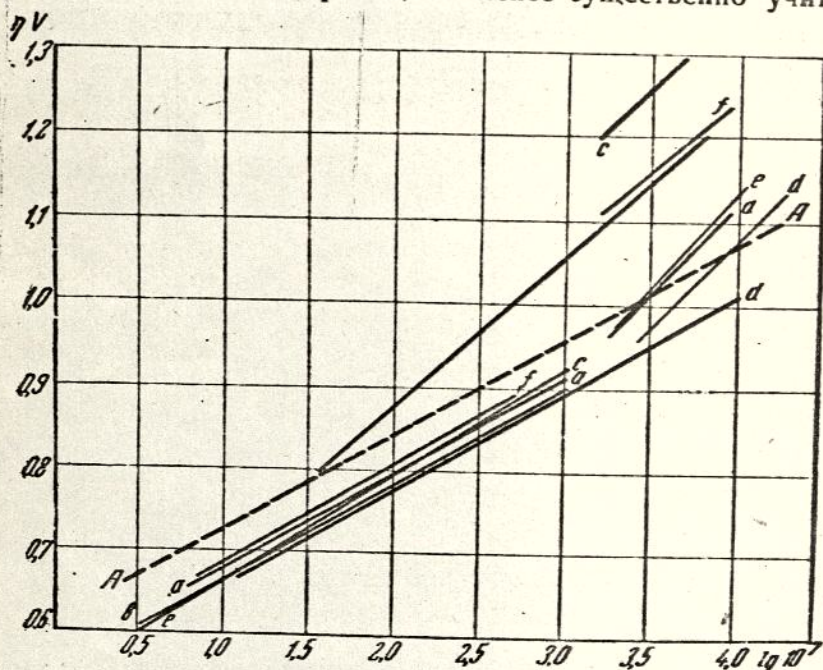


Рис. 7. Сплошные кривые взяты по работе Бюдена; пунктирная A получена из наших опытов

также и величину перенапряжения. Далее оказалось, что если коснуться чистой поверхности ртути вакуумной смазкой Кальбаума, то

при последующих измерениях также получаются кривые типа I и II*. В этом случае нижние части этих кривых, несмотря на правильное значение коэффициента b , также должны быть признаны отравленными, ввиду пониженных значений перенапряжения. Сопоставление наших результатов с данными Бодена приведено на рис. 7. В той части кривой Бодена, которая имеет наклон $b=0,116$, значения перенапряжения являются все же пониженными.

Сравнение с данными Герасименко и Слендика⁹ не может быть проведено, так как у этих авторов не указана плотность тока, с которой они работали.

В заключение нужно отметить, что вся совокупность данных, получаемых при изучении перенапряжения водорода на ртути в чистых условиях, ведет в основном к результатам, подтверждающим схему Фольмера, согласно которой кинетической задержкой выделения водорода на катоде при электролизе является разряд его ионов. В ряде работ, появившихся в последнее время¹², на основании опытов по кинетике обмена дейтерия и водорода, теория Фольмера признается неудовлетворительной. Однако эти результаты, во-первых, еще преждевременно считать окончательными и, во-вторых, полученные выводы относятся к твердым металлам, преимущественно к никелю.

Выводы

1. Описана методика измерения перенапряжения водорода на покоящемся ртутном катоде, допускающем обновление поверхности во время опыта.

2. Измерено перенапряжение водорода в 0,001, 0,01 и 0,1 N растворах HCl для плотностей тока от 10^{-8} до 10^{-3} A/cm^2 .

3. Показано, что в этих условиях перенапряжение не зависит от концентрации водородных ионов раствора. Зависимость перенапряжения водорода от плотности тока отвечает известному уравнению Тафеля

$$\eta = a + b \lg i,$$

причем значение коэффициента $b=0,119$ при $22^\circ C$ отвечает теории Фольмера.

4. Испытано влияние загрязнения поверхности катода на перенапряжение.

В заключение выражаем благодарность А. Н. Фрумкину за предложение темы и за внимание и ценные советы при выполнении работы.

* Выяснить, при каких условиях получаются кривые I и при каких — II, нам не удалось.