

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ
В СЖИЖЕННЫХ ГАЗАХ

24. ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ ВОДОРОДА В ЖИДКОМ АММИАКЕ

В. А. Плесков

Одним из характерных отличий жидкого аммиака как растворителя является чрезвычайно повышенное по сравнению с водой сродство к протону. Это свойство его имеет своим следствием целый ряд особенностей, наиболее характерной из которых является значительный сдвиг нормального потенциала водорода в жидком аммиаке в неблагоприятную сторону, достигающий $0,8 \text{ V}^1$. Несомненно, однако, что большая по сравнению с H_2O прочность иона аммония должна отражаться не только на положении термодинамического равновесия между раствором и водородным электродом, но и на необратимом процессе разряда ионов при электролизе; можно было предполагать, что перенапряжение водорода в жидком аммиаке должно быть значительно выше, чем в водных растворах. Как отмечалось уже в одной из наших прежних работ², одной из причин устойчивости растворов щелочных металлов в жидком аммиаке является, по всей вероятности, именно высокое перенапряжение водорода, затрудняющее его выделение.

Число работ, посвященных изучению перенапряжения в неводных растворах, весьма невелико, причем лишь в единичных случаях полученные результаты заслуживают полного доверия. К числу последних следует отнести работу Левиной и Зильберфарб³, а также Новосельского⁴, показавших, что в этиловом спирте зависимость перенапряжения водорода на ртути от плотности тока согласуется с теорией Фольмера, причем абсолютные значения перенапряжения ниже, чем в воде. В жидком аммиаке перенапряжение не изучалось совершенно, если не считать весьма грубой работы Гровнинга и Кеди⁵, исследовавших перенапряжение при электролизе растворов солей ряда металлов.

Экспериментальная часть

Перенапряжение водорода измерялось в $0,1 \text{ N}$ растворе NH_4Cl (являющегося аналогом HCl в водных растворах) при низкой температуре. Как было показано работой Левиной и Заринского⁶, чистота растворов и электродов имеет решающее значение для получения правильных значений перенапряжения, в особенности при малых плотностях тока. В виду этого описываемые ниже опыты были проведены с соблюдением максимально возможных мер предосторожности в отношении недопущения попадания загрязнений.

Растворитель. Синтетический жидкий аммиак, сконденсированный в баллоне с металлическим натрием, перед впуском в прибор дополнительно очищался пропусканием над мелко раздробленным калием⁷; удельная электропроводность его при -50° не превышала $10^{-8} \Omega^{-1}$.

Хлористый аммоний. Препарат Кальбаума дважды перекристаллизовывался и возгонялся в вакууме.

Электролит в приборе не соприкасался ни с одним из смазанных кранов или шлифов. Смазка кранов, через которые проходили газообразный аммиак и водород, производилась (за исключением оконечных кранов), лишь по краям.

Применявшаяся вакуумная смазка предварительно несколько раз экстрагировалась жидким аммиаком при комнатной температуре.

Для поддержания температуры служил криостат с жидким аммиаком, описанный

Моносзоном и Плесковым⁸, уровень жидкости в котором поддерживался постоянным автоматически⁷. Колебания температуры не превышали $0,2^\circ$.

Измерительная часть. Измерения производились с покоящимся катодом сравнительно большой поверхности, поляризуемым постоянно текущим током. Сила поляризующего тока, бравшегося от 240 V аккумуляторной батареи, измерялась цейгер-гальванометром; потенциал катода измерялся при помощи обычной компенсационной схемы с зеркальным гальванометром (чувствительность 10^{-10} A) в качестве нуль-инструмента.

1. Ртутный электрод

В виду того, что наиболее точные измерения перенапряжения водорода в воде относятся к ртутному электроду, первоначальное исследование было проведено именно с этим металлом. Была сконструирована аппаратура, позволявшая проводить измерения с электродом с поверхностью около 15 см^2 ; металлическая ртуть подвергалась тщательной очистке и дважды перегонялась в вакууме. При этом было обнаружено, однако, что нахождение зависимости величины перенапряжения от плотности тока невозможно из-за того, что при электролизе (при -38°) на катоде происходит количественное образование амальгамы аммония, растворяющейся в ртути, являющееся основным деполяризующим процессом. Как известно, подобное явление в известной мере имеет место и в водных растворах (см., например, работу Нарай-Сабо и Слатинай⁹); в жидком аммиаке выделение водорода не происходило даже при плотностях тока около 10^{-2} A/cm^2 . Потенциал катода после включения поляризующего тока возрастал, сперва быстро до величины около 0,2 V, а затем более медленно до 0,8—0,9 V и не устанавливался даже в продолжении 8—10 час.; при размыкании тока образовавшийся на катоде амальгамный электрод сохранял свой высокий потенциал, который лишь весьма медленно понижался со временем. В виду этого была сделана попытка исследовать перенапряжение на твердой ртути, ибо в этом случае образование амальгамы аммония было бы возможно лишь в поверхностном слое. Измерения, проведенные при -50° , действительно обнаружили весьма значительный рост перенапряжения. При включении поляризующего тока происходил быстрый рост потенциала катода до 1,5—1,7 V; изменение потенциала происходило тем быстрее, чем больше была плотность поляризующего тока. При размыкании тока потенциал катода начинал медленно падать, причем падение это происходило тем быстрее, чем меньшее количество электричества было пропущено через электрод предварительно. При больших плотностях тока (10^{-2} A/cm^2) на поверхности электрода появлялась видимая простым глазом сероватая пленка, и начиналось выделение водорода. Таким образом, следует заключить, что и на твердой ртути при электролизе происходит образование сравнительно устойчивой пленки амальгамы аммония, медленно диффундирующей в глубь электрода и делающей невозможным точное измерение перенапряжения водорода. Несомненно, однако, что величина последнего значительно (примерно на 0,8—0,9 V) выше, чем в воде.

2. Никелевый электрод

Измерения были проведены в приборе, изображенном на рис. 1.

Никелевый катод *K* (никелевая жесть Кальбаума), размером $25 \times 35 \text{ мм}$ помещался в центральном сосуде *A*. На расстоянии 0,5 мм от поверхности электрода находился острый носик трубки *P*, соединенной с сосудом *B*, в котором находился сравнительный водородный электрод (подробности устройства водородного электрода описаны в работе Плескова и Моносзона¹). Поляризация электрода производилась при помощи платинового анода *M*, находившегося в сосуде *C*, отделенном от *A* шлифом *E*. Никелевый электрод перед опытом очищался горячим раствором щелочи, промывался водой и помещался в прибор, который немедленно тщательно откачивался и наполнялся водородом. После этого нижняя часть трубки *A*, содержащая электрод, помещалась в электрическую печь и нагревалась до 400° в продолжение 2—3 час., при непрерывном пропускании водорода. Затем прибор охлаждался, помещался в криостат и через соединительную

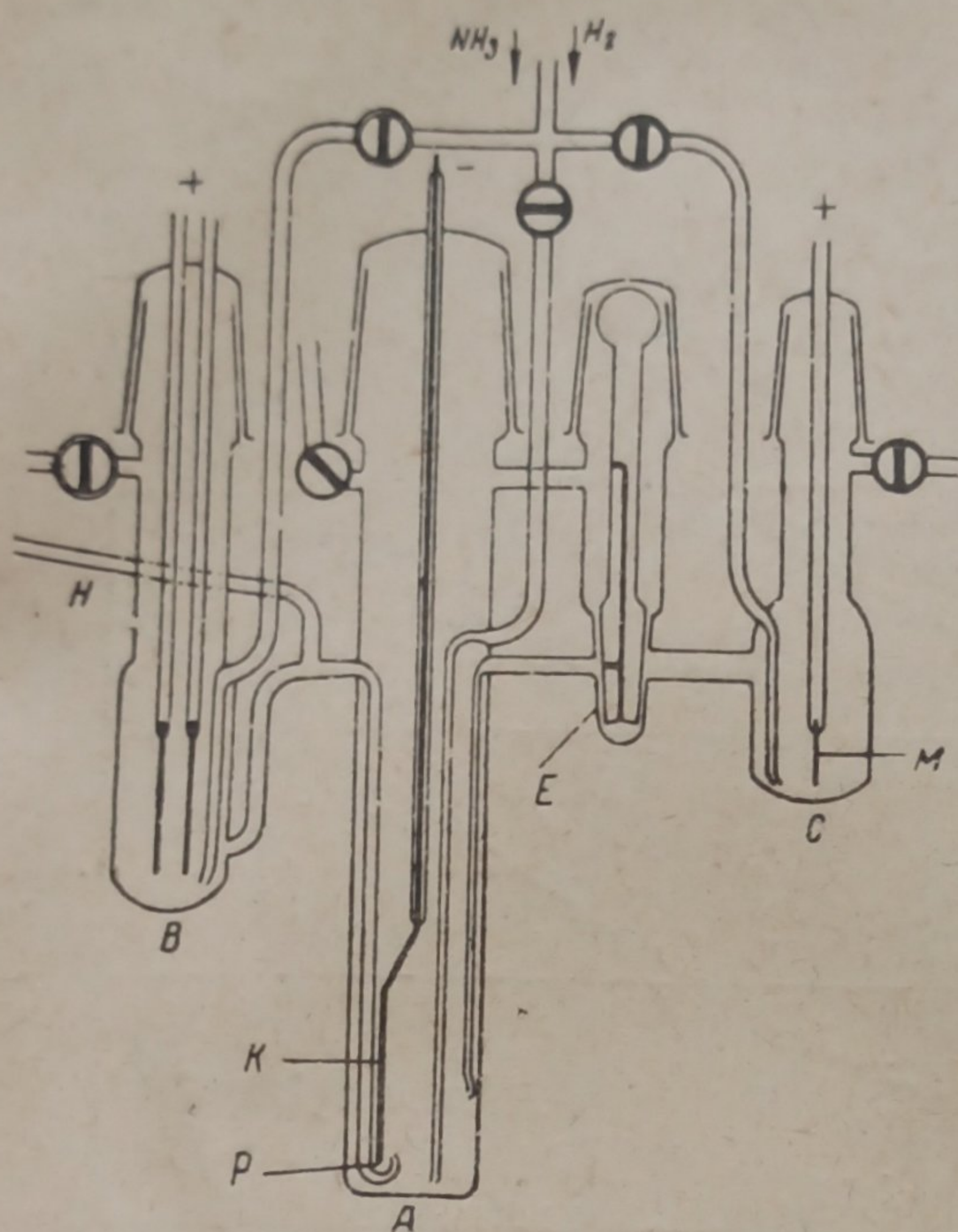


Рис. 1

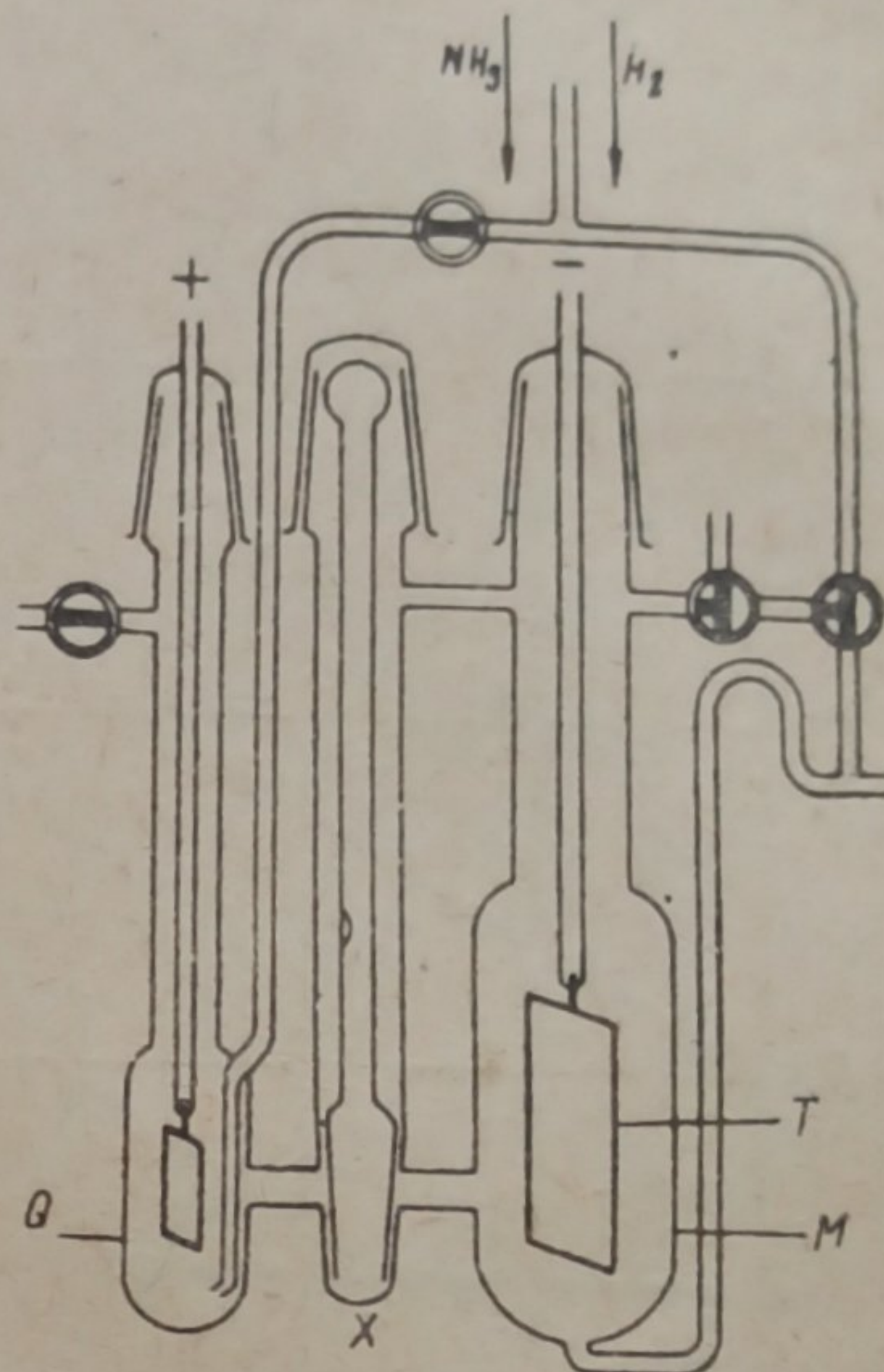


Рис. 2

трубку H части A и B его заполнялись $0,1 N$ раствором NH_4Cl в жидком аммиаке. Раствор этот готовился предварительно в сосуде M (рис. 2), находившемся в отдельном криостате, и с целью очистки подвергался длительному электролизу током около $1 mA$. Катодом служил большой никелевый электрод T ; анодное пространство Q было отделено тщательно выполненным шлифом X . Во время электролиза раствор непрерывно перемешивался током водорода. Раствор в анодной части основного прибора (рис. 1) готовился отдельно, путем непосредственной конденсации аммиака. После заполнения прибора электролитом через последний все время пропускался водород. Измерения проводились при $-50,0^\circ$.

Исследование показало, что в описанных условиях потенциал поляризованного никелевого электрода мог быть измерен (в одном опыте) с точностью около $2 mV$; расхождения между различными опытами были больше, но не превышали $5 mV$. Результаты измерений перенапряжения в интервале плотностей тока $10^{-7} - 10^{-4} A/cm^2$ представлены на рис. 3 (верхняя кривая). Как видно из чертежа, зависимость перенапряжения от плотности тока вполне удовлетворительно подчиняется логарифмическому уравнению Тафеля, причем угловой коэффициент прямой ($0,090$) весьма близок к требуемому теорией Фольмера ($\frac{2RT}{F} = 0,088$ при $-50,0^\circ C$). Лишь при плотности тока 10^{-4} наблюдался некоторый загиб кривой вверх; следует отметить, что этот загиб был, в отличие от прямолинейной части, необратим, что по всей вероятности объясняется отравлением электрода продуктами электролиза (попадающими из анодной части при значительных токах).

Нижняя кривая на рис. 3 представляет результаты измерений Левиной и Луковцева¹⁰, проведенных ими в $0,1 N$ растворе HCl в воде (при 20°). Как видно по чертежу, значения перенапряжения в жидком аммиаке лежат приблизительно на $0,2 V$ выше, чем в воде. Частично это превышение может быть отнесено за счет различия в температуре измерений. Однако измерения температурного коэффициента перенапряжения показали, что в интервале от -60 до -35° он равен около $1,5 mV$ на 1° (при плотностях тока $10^{-6} - 10^{-5} A/cm^2$), что заметно

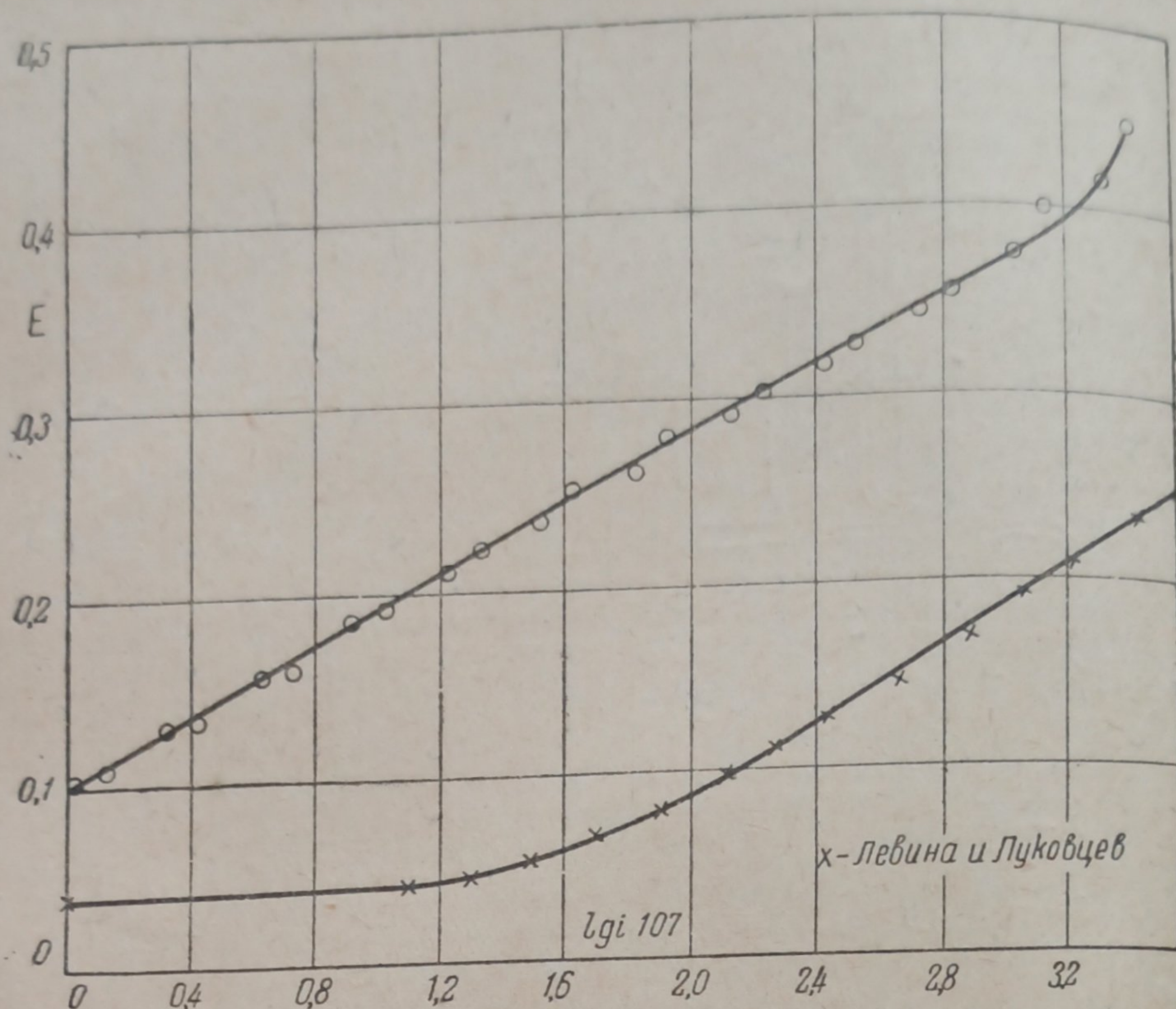


Рис. 3

ниже величины, найденной Боденом¹¹ для ртутного электрода в воде. Если экстраполировать данные, полученные нами для -50° до $+20^\circ$, то все же остается различие около $0,1$ V. Несомненно, однако, что в случае никеля различие перенапряжений в воде и жидком аммиаке значительно меньше, чем на ртути.

Перегиб прямой перенапряжения в водных растворах при плотностях тока 10^{-5} , обнаруженный Левиной и Луковцевым и объясненный ими тем, что в воде никель в ряду напряжения стоит до водорода, в жидком аммиаке отсутствует. Нормальный потенциал никеля в жидком аммиаке неизвестен. Однако можно полагать, что он сдвинут, по сравнению с водой, значительно меньше, чем это имеет место в случае водорода; по всей вероятности величина сдвига не превышает той, которая имеет место в случае цинка или двухвалентной меди. Поэтому в ряду напряжения в жидком аммиаке никель должен стоять после водорода и отсутствие перегиба является вполне естественным.

3. Свинцовый электрод

Предварительные опыты по измерению перенапряжения водорода на свинце показали, что оно несомненно значительно выше, чем в воде и достигает $1,1-1,2$ при плотности тока $10^{-4}-10^{-5}$ A/cm². Однако по экспериментальным причинам в имеющейся аппаратуре было невозможно получить электрод с достаточно чистой поверхностью, и эти данные являются лишь ориентировочными.

Суммируя результаты измерений, следует констатировать, что во всех случаях перенапряжение водорода в жидком аммиаке выше, нежели в воде, однако различие неодинаково для разных металлов. К сожалению, современное состояние теории электродных процессов не позволяет дать точную зависимость между перенапряжением и свойствами

растворителя; несомненно лишь, что характер электрода должен играть здесь значительную роль. Повидимому, наиболее ярко влияние растворителя проявляется в случае металлов, не адсорбирующих водород (ртуть). Однако имеющийся в настоящее время экспериментальный материал еще недостаточен для окончательного разрешения этого вопроса.

Считаю своим приятным долгом выразить благодарность С. Д. Левиной за ряд ценных указаний при проведении настоящей работы.

Москва
Физико-химический институт
им. Карпова
Лаборатория сжиженных газов

Поступило в редакцию
3 мая 1939 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. В. Плесков и А. Монозон, Журнал физич. химии, **6**, 1399, 1935.
2. В. Плесков и А. Монозон, Журнал физич. химии, **6**, 1286, 1935.
3. S. Lewina u. M. Silberfarb, Acta Physicochimica URSS, **4**, 275, 1936.
4. У. Новосельский, Вист. Инст. физ. хем., АН УССР, **8**, 225; **11**, 125, 1938.
5. A. Grovening a. H. Cady, J. Phys. Chem., **30**, 1597, 1926.
6. С. Левина и В. Заринский, Журнал физич. химии, **11**, 651, 1937.
7. В. Плесков, Журнал физич. химии, **12**, 255, 1938.
8. А. Монозон и В. Плесков, Журнал физич. химии, **3**, 221, 1932.
9. S. Nagy-Szabo u. L. Szlatinau, Z. physik. Chem., **A 173**, 89, 1935.
10. С. Левина, П. Луковцев и А. Фрумкин, Журнал физич. химии, **13**, 7, 916, 1939.
11. F. Bowden, Proc. Roy. Soc., London, **A 126**, 107, 1929.