

## СВЯЗЬ МЕЖДУ ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕМ ВОДОРОДА НА СВИНЦОВОМ, КАДМИЕВОМ И ТАЛЛИЕВОМ ЭЛЕКТРОДАХ И ЗНАКОМ ЗАРЯДА ПОВЕРХНОСТИ ПОСЛЕДНИХ В КИСЛЫХ РАСТВОРАХ

*Н. М. Колотыркин и Л. А. Медведева*

На протяжении последних 15 лет выяснение природы водородного перенапряжения являлось одной из центральных проблем теоретической электрохимии. При решении этой задачи большое внимание уделялось установлению закономерной зависимости между перенапряжением и природой материала электрода. Уже в первых работах, посвященных перенапряжению [1], была замечена связь этого явления с природой металла. Большое число работ, выполненных с тех пор в этой области, не привело к выяснению природы этой связи. Противоречивость экспериментальных данных, полученная в работах различных авторов, является одной из основных причин неудач в решении этой проблемы.

Представляется естественным связать перенапряжение водорода на данном металле с другими его характеристиками, обнаруживаемыми в растворе электролита. Одной из таких характеристик является точка нулевого заряда поверхности электрода.

Из работ, посвященных исследованию двойного электрического слоя, известно, что изменение знака заряда поверхности, как правило, сопровождается изменением адсорбционных свойств электрода. Последнее неизбежно должно приводить к изменению структуры двойного электрического слоя на границе раздела металл — раствор.

Согласно теории замедленного разряда [2] скорость электродной реакции существенно зависит от строения двойного слоя.

Если следовать этой теории, можно ожидать, что изменение знака заряда поверхности и сопровождающее его изменение адсорбционных свойств электрода скажется на кинетике выделения водорода, что можно обнаружить измерением перенапряжения как в области потенциалов, соответствующих положительному заряду поверхности, так и в области потенциалов, соответствующих отрицательному заряду.

В отдельных работах [3] по перенапряжению высказывались предположения о возможности изменения состояния поверхности и кинетики электродной реакции при потенциалах, соответствующих или близких к нулевому заряду поверхности электрода. Несмотря на это, в большинстве экспериментальных работ это обстоятельство игнорировалось. Последнее может быть связано с тем, что потенциалы, соответствующие нулевым зарядам поверхности, для подавляющего числа металлов, с которыми проводились измерения по перенапряжению, до последнего времени не были известны.

Изменение кинетики электрохимического выделения водорода в результате адсорбции поверхностно-активных веществ неоднократно рассматривалось в электрохимической литературе [4]. З. А. Иофа и А. Н. Фрумкин [5—7] при объяснении аномального хода кривых перенапряжения на ртутном и свинцовом электродах в концентрированных растворах кислот и в присутствии поверхностно-активных анионов подробно рассмотрели возможность изменения структуры двойного электрического слоя и ве-

личины  $\psi_1$  потенциала в результате адсорбции анионов. Э. А. Иофа [5] сделал попытку установить связь между величиной снижения перенапряжения и концентрацией анионов в поверхностном слое. Последняя величина рассчитывалась из электрокапиллярных кривых, снятых в тех же растворах, что и соответствующие кривые перенапряжения. На основании проведенных расчетов Э. А. Иофа пришел к выводу, что снижение перенапряжения наблюдается при тех же потенциалах, для которых расчет даст наличие анионов в поверхностном слое.

Однако в результате дальнейших опытов, в особенности с растворами  $H_2SO_4$  и  $HClO_4$ , авторы [6] вынуждены были отказаться от этого вывода и признать, что «наличие анионов само по себе еще не приводит к возникновению отрицательного  $\psi_1$ -потенциала в поверхностном слое, если оно не сопровождается определенной ориентировкой ионных пар из иона водорода и аниона».

Полагая, что количественной мерой влияния адсорбции на перенапряжение является величина  $\psi_1$ -потенциала, Э. А. Иофа и А. Н. Фрумкин вывели уравнение, связывающее величину последнего со сдвигом электрокапиллярного максимума и активностью кислоты:

$$\psi_1 = (\varphi_{\text{макс}})_z + \frac{RT}{F} \ln a_{\pm} + \varphi_0, \quad (1)$$

где  $(\varphi_{\text{макс}})_z$  — потенциал максимума электрокапиллярной кривой, измеренный против обратимого водородного электрода в том же растворе;  $\varphi_0$  — потенциал максимума электрокапиллярной кривой в отсутствие поверхностно-активных анионов, отнесенный к нормальному водородному электроду.

Логарифмическую зависимость между  $\psi_1$  и  $a_{\pm}$  авторы рассматривали как подтверждение высказанного ими предположения о том, что скачок потенциала в максимуме электрокапиллярной кривой вызван ориентированными диполями кислоты, между которыми существуют значительные силы отталкивания. Следует отметить, что сделанное в цитированной работе сравнение величин  $\psi_1$ -потенциалов, полученных из электрокапиллярных данных с соответствующими величинами, полученными из кривых перенапряжения, не дало удовлетворительных результатов. Данные, полученные из кривых перенапряжения, всегда имели более низкое значение по сравнению с данными электрокапиллярных измерений.

На основании электрокапиллярных данных исследованные анионы по их адсорбционной способности были расположены авторами в следующий ряд  $J' > Br' > Cl' > SO_4''$ . Из всех исследованных анионов наименьшей адсорбируемостью обладал анион серной кислоты. Такой же порядок сохранялся и в действиях этих анионов на перенапряжение: наибольшее снижение последнего наблюдалось в присутствии  $J'$  и наименьшее — в присутствии  $SO_4''$ .

В работе Я. М. Колотыркина и Н. Я. Бунз [8] был показан аномальный ход кривой перенапряжения на свинцовом электроде в растворе серной кислоты; в области перенапряжений 0,7—0,9 V обнаружен резкий перепад в ходе  $\eta - \lg i$  кривой. По обе стороны от этого перепада кривая подчиняется уравнению Тафеля с наклоном, близким к 0,12. Показано также, что часть кривой, соответствующая малым поляризациям, лежит ниже части, соответствующей высоким поляризациям приблизительно на 0,160 V.

Позднее измерением емкости двойного электрического слоя свинцового электрода была определена нулевая точка свинца [9]. Последняя оказалась лежащей при 0,69 V проти нормального водородного электрода, т. е. на 0,46 V отрицательнее нулевой точки ртути.

Сопоставление результатов измерений Т. И. Борисовой с данными

Я. М. Колотыркина и Н. Бунэ показывает, что в пределах ошибок опыта\* нулевая точка свинца лежит в области перепада кривой перенапряжения. При этом отрицательно заряженной поверхности соответствует повышенное значение перенапряжения по сравнению с поверхностью, заряженной положительно. В свете изложенного выше эти результаты представляют большой интерес для теории перенапряжения. Однако, прежде чем подвергать их подробному обсуждению, необходима была экспериментальная проверка полученных данных на других металлах и растворах. Последнее являлось целью настоящей работы. При выборе объектов исследования мы были ограничены металлами, для которых к началу данной работы были измерены точки нулевого заряда. Из этих металлов можно было использовать те, нулевые точки которых лежат в области потенциалов, измеряемых при снятии кривой перенапряжения. Такими характеристиками обладают таллий и кадмий, точки нулевых зарядов которых были измерены недавно Т. И. Борисовой и Б. В. Эршлером [10].

### Экспериментальная часть

В литературе неоднократно обращалось внимание на экспериментальные трудности измерения перенапряжения водорода.

Основная трудность связана с чувствительностью исследуемой электродной реакции даже к незначительным посторонним примесям, могущим попадать в систему. Не всегда учитывалась возможность изменения состояния поверхности электродного материала или пограничного слоя раствора к изменению величины поляризации электрода. Эти недостатки, в частности, имеют место в появившейся в последние годы серии работ Хиклинга и Сальта [11] и Бокриса с соавторами [12]. Несовершенство экспериментального материала привело указанных авторов к неправильным выводам при интерпретации явления перенапряжения. Работа Хиклинга и Сальта, в части примененного ими метода измерения потенциала электрода, уже была подвергнута критике А. Н. Фрумкин [13].

Серьезное возражение вызывает также принятая указанными авторами, а вслед за ними и Бокрисом, процедура измерения. Предусмотренное этой процедурой выключение поляризующего тока после замера каждой точки кривой совершенно недопустимо для группы металлов, стоящих в ряду напряжения отрицательнее водорода. Оставление этих металлов без внешней катодной поляризации неизбежно должно было приводить к их саморастворению. Образовавшиеся ионы металла при последующей поляризации беспрепятственно могли осаждаться на электроде, увеличивая поверхность последнего. При таких условиях истинная поверхность не могла оставаться постоянной в процессе опыта.

Если пренебречь этим эффектом и рассчитывать плотность тока на видимую поверхность, экспериментальная кривая перенапряжения будет иметь пониженный наклон или даже может изменить его знак, что легко можно принять за достижение предельного или максимального перенапряжения. Косвенным доказательством того, что в цитированных работах английских авторов поверхность электродов была больше видимой, являются пониженные значения перенапряжения, полученные ими для металлов, способных растворяться в условиях их опытов. Например, в случае свинца данные Бокриса на 0,200 V лежат ниже данных, полученных нами. Если этот эффект полностью отнести за счет разности в величине поверхности, простой расчет показывает, что поверхность свинцового электрода, с которым работал Бокрис, была приблизительно в 50 раз больше поверхности электродов, с которыми проводились наши опыты.

Не отвергая принципиальной возможности уменьшения наклона кри-

\* По данным Т. И. Борисовой использованная ею методика давала возможность определить нулевую точку с точностью  $\pm 0,05$  V.

вой перенапряжения при высоких поляризациях за счет изменения характера электродной реакции, мы считаем, что данные Хиклинга и Сальта и Бокриса с сотрудниками могут быть объяснены более простым и естественным образом. Нельзя не отметить, что условия проведения опытов во всех цитированных работах Хиклинга и Сальта и в первых работах Бокриса с сотрудниками не исключали возможности попадания в электролит органических загрязнений. Это, естественно, также не могло не сказаться на результатах их измерений.

При выборе метода измерений потенциала мы вынуждены были считаться с медленностью установления адсорбционного равновесия на электроде. По этим соображениям быстрый метод измерений, использованный в работах многих авторов, не мог быть принят нами; этот метод рассчитан скорее на то, чтобы исключить влияние адсорбционных изменений на кинетику электродной реакции.

Принятый нами метод частично был описан в работе одного из нас [14]. Приготовление электролита и электродов ничем принципиально не отличалось от методов, примененных в цитированной работе. Особое внимание уделялось очистке водорода от следов кислорода; с этой целью водород, которым насыщался электролит, проходил через печь, наполненную восстановленными медными стружками и через две дополнительные печи с платинированным силикагелем; печи нагревались до 400° С. Электролит перед введением его в основную ячейку в течение продолжительного времени (около 6 час.) насыщался водородом и подвергался предварительной катодной (15—18 час.) поляризации при плотности тока  $1 \cdot 10^{-4}$  А/см<sup>2</sup>.

Перед снятием кривой перенапряжения электрод в течение 2—3 часов поляризовался при плотности тока  $10^{-3}$  А/см<sup>2</sup>. Далее, при каждой плотности тока, при которой производились измерения, электрод поляризовался до установления постоянного потенциала. Таким образом, снятые нами кривые перенапряжения являлись стационарными. Принятая система измерений давала возможность по изменению кинетики процесса замечать происходящие в процессе измерения изменения на границе раздела металл — раствор.

### Полученные результаты

Кроме измерений на кадмии и таллии, нами были повторены измерения на свинце. Полученные результаты в виде  $\eta - \lg i$  кривых приведены на рис. 1, 2 и 3. Пунктиром указаны потенциалы, соответствующие нулевым

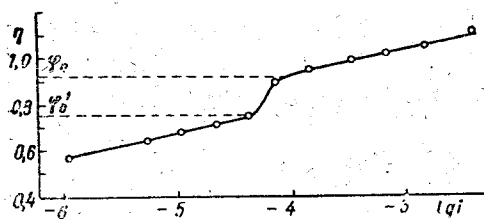


Рис. 1. Перенапряжение водорода на кадмии в 1,3N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.  $\phi_0$  — потенциал нулевого заряда по измерению емкости двойного слоя;  $\phi_0'$  — потенциал нулевого заряда по электрокапиллярным данным в расплавах

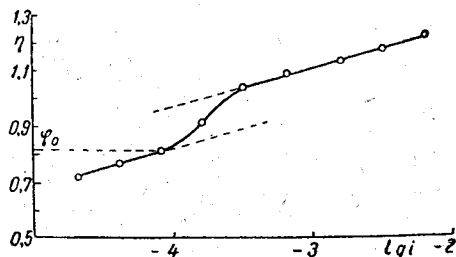


Рис. 2. Перенапряжение водорода на таллии в 1,7N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.  $\phi_0$  — потенциал нулевого заряда по измерению емкости двойного слоя

зарядам поверхности металлов. Значение нулевых потенциалов взято из цитированных работ Т. И. Борисовой с соавторами [9,10].

Как видно из приведенных данных, на кадмии и таллии, так же как и на свинце, в некоторой области потенциалов, специфической для каждого металла, кривые перенапряжения испытывают резкий перепад. Для всех трех исследованных металлов точки нулевых зарядов поверхности соответствуют перепадам кривых перенапряжений. Это означает, что изменение заряда поверхности электрода сопровождается резким изменением пере-

напряжения водорода: разряд ионов водорода идет легче на положительно заряженной поверхности по сравнению с поверхностью, заряженной отрицательно. Скорость перехода в процессе измерения от верхней ветви кривой перенапряжения к нижней зависит от природы металла: наиболее медленно этот переход совершается в случае свинца и наиболее быстро в случае таллия. Однако для всех трех исследованных металлов переход происходит настолько медленно, что соответствующее ему изменение на границе металл — раствор не может быть отнесено за счет ионной обкладки двойного электрического слоя.

На кадмии и таллии, так же как и на свинце, при сравнительно больших скоростях измерения верхний прямолинейный участок кривой перенапряжения может быть прослежен до плотностей тока, значительно меньших, а нижний до плотностей тока, значительно больших тех, при которых совершается перепад стационарной кривой.

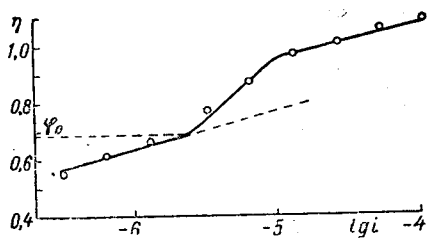


Рис. 3. Перенапряжение водорода на свинце в 1 N  $H_2SO_4$ .  $\phi_0$  — потенциал нулевого заряда по измерению емкости двойного слоя

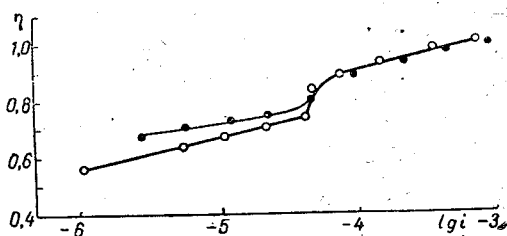


Рис. 4. Зависимость перенапряжения от состава раствора на кадмий.  
○ — 1,3N  $H_2SO_4$ ;  
● — 1,15N HCl

В предыдущей работе [8] было сделано предположение об адсорбции кислорода как причине резкого изменения хода кривой перенапряжения на свинцовом электроде. Такое предположение было основано на данных других исследователей [4, 5] о малой капиллярной активности аниона серной кислоты, в растворах которой были проведены предыдущие измерения. Для выяснения природы адсорбирующегося агента в настоящей работе было исследовано влияние природы аниона на ход кривой перенапряжения и характер перепада последней в области нуля заряда поверхности. Кроме серной, опыты были проведены также в соляной кислоте.

На рис. 4 сопоставлены кривые перенапряжения в растворах  $H_2SO_4$  и HCl. Для обеих кислот части кривых, соответствующие высоким поляризациям, почти совпадают между собою; наблюдающееся небольшое различие можно объяснить повышенным коэффициентом активности растворов HCl по сравнению с растворами  $H_2SO_4$ ; спад кривых в обоих растворах начинается при одинаковом потенциале. Изменение природы кислоты заметно сказывается на ходе нижнего прямолинейного участка кривой, соответствующего положительному заряду поверхности: в соляной кислоте эта часть кривой идет несколько выше, чем в серной; введение  $J'$  и  $Br'$ , даже в небольших концентрациях, приводит к еще большему повышению этой части кривой; при этом наибольшее повышение наблюдается в присутствии  $J'$ .

Проведенные нами опыты в одной и той же кислоте различной концентрации (рис. 5) показали, что изменение концентрации неодинаково сказывается на различных участках кривой перенапряжения: при высоких поляризующих токах перенапряжение зависит от концентрации только в области концентрированных растворов (1 N и выше), оставаясь неизменным в области низких концентраций. При низких поляризациях имеет место обратная зависимость: перенапряжение зависит от концентрации

только в разбавленных растворах (1  $N$  и ниже), оставаясь неизменным в растворах концентрированных.

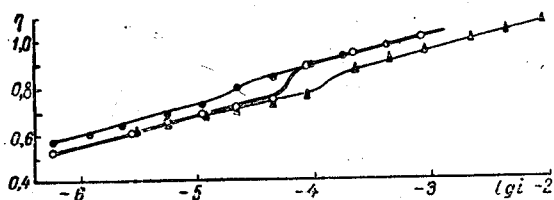


Рис. 5. Переполяризация водорода на кадмии в серной кислоте различной концентрации

○ — 1,7  $N$ ; ● — 0,1  $N$ ; ▲ — 10  $N$

### Обсуждение полученных результатов

Наиболее вероятным объяснением приведенных экспериментальных данных является допущение наличия адсорбционных изменений на границе металл — раствор, происходящих в области потенциала, соответствующего точке нулевого заряда поверхности металла. Скорость этой адсорбции зависит от природы металла, что подтверждается более медленной кинетикой перехода с одной ветви кривой переполяризации на другую на свинцовом электроде по сравнению с таковой на таллии и кадмии. Область потенциалов, соответствующая перепаду кривой переполяризации, вероятно, отвечает переменному содержанию адсорбирующегося вещества на поверхности электрода.

Имеющийся в настоящее время экспериментальный материал не дает еще возможности однозначно решить вопрос относительно природы адсорбирующегося агента и характера связи между поверхностью металла и адсорбированной частицей.

Однако, если исходить из предположения, что медленной стадией всего процесса является элементарный электрохимический акт соединения гидратированного протона с электроном, тогда, повидимому, наблюдаемые нами эффекты по-разному могут быть истолкованы в зависимости от характера адсорбции и, следовательно, характера изменения электрического поля вблизи поверхности раздела металл/раствор, вызываемого адсорбцией.

Несомненно, что любая адсорбция заряженных частиц или диполей будет приводить к изменению в распределении потенциала электрода между компактной и диффузной частями двойного электрического слоя. Однако характер этого перераспределения будет зависеть от знака заряда адсорбирующихся частиц и направленности диполей, образующихся между последними и металлом.

Специфическая адсорбция анионов должна приводить к такому изменению в строении двойного слоя, при котором будет иметь место возрастание отрицательного значения потенциала в диффузной части двойного слоя при одновременном соответствующем уменьшении потенциала компактной части. В результате такой адсорбции вблизи поверхности металла возникает дополнительный отрицательный  $\psi_1$ -потенциал.

Согласно теории замедленного разряда, зависимость между потенциалом электрода и скоростью процесса дается следующим выражением:

$$i = K [H]_s e^{-\frac{\alpha(\varphi - \psi_1) F}{RT}}$$

где  $k$  и  $\alpha$  — постоянные,  $RT$  и  $F$  имеют обычное значение,  $\varphi$  — общий скачок потенциала между металлом и раствором,  $\psi_1$  — скачок потенциала в диффузной части двойного слоя,  $[H]_s$  — концентрация ионов в компактной части двойного слоя. Последняя величина связана со скачком

потенциала в диффузной части двойного слоя следующим выражением

$$[H]_s = [H] e^{-\psi_1 F / RT},$$

где  $[H]$  — объемная концентрация.

Следовательно  $\psi_1$ , с одной стороны, входит в выражение энергии активации процесса и, — с другой, определяет поверхностную концентрацию реагирующих ионов.

Рассмотренное выше изменение двойного электрического слоя, вносимое адсорбцией аниона, должно приводить к увеличению энергии активации процесса разряда ионов водорода с одновременным увеличением концентрации последних в компактной части.

При этих условиях наблюдаемое нами снижение перенапряжения при переходе от отрицательной к положительно заряженной поверхности можно объяснить, допустив, что решающее значение на скорость разряда имеет увеличение поверхностной концентрации реагирующих ионов. Такой вывод несколько не согласуется с тем фактом, что наибольшие эффекты наблюдаются в сравнительно концентрированных растворах, в которых диффузность двойного слоя должна быть незначительной.

Иное распределение потенциала в двойном слое будет иметь место, если образующаяся дипольная связь между металлом и адсорбирующейся частицей направлена своим положительным концом в раствор.

Нетрудно показать, что в этом случае должно иметь место уменьшение отрицательного значения величины  $\psi_1$ -потенциала при одновременном соответствующем увеличении отрицательного значения потенциала в компактной части двойного слоя. При таком характере адсорбции приведенные нами экспериментальные данные можно объяснить на основании теории замедленного разряда, предположив, что решающее значение на скорость электродного процесса имеет значение потенциала в компактной части и, следовательно, уменьшение энергии активации процесса.

Последнее объяснение находится в соответствии с приведенной нами концентрационной зависимостью наблюдаемого эффекта изменения скорости разряда ионов водорода вблизи точки нулевого заряда поверхности электрода.

Однако необходимо иметь в виду, что обычная теория замедленного разряда, в том виде как она была развита А. Н. Фрумкинским и его учениками, не дает возможности до конца объяснить настоящие результаты. Адсорбция на электроде посторонних частиц, не принимающих непосредственного участия в электродной реакции, должна приводить к расширению двойного слоя и удалению реагирующих ионов от поверхности, на которой они должны разряжаться.

При этих условиях более удовлетворительные объяснения можно получить, предположив, что нейтрализация пары электрон—протон, осуществляется путем перехода электрона через потенциальный барьер.

Нетрудно видеть, что изменение электрического поля вблизи поверхности металла, вызываемое образованием диполя металл — адсорбированная частица, направленного своим положительным концом в раствор, должно благоприятствовать выходу электрона из металла.

Приведенный в настоящей статье экспериментальный материал не дает еще возможности однозначно ответить на поставленные вопросы. Для их решения необходимо рассмотреть изменение емкости двойного электрического слоя и точки нулевого заряда поверхности, сопутствующие переходу от одной ветви кривой перенапряжения к другой. Эти вопросы и зависимость перенапряжения на положительно заряженной поверхности от состава раствора предполагается рассмотреть в следующей статье.

Большой и самостоятельный интерес представляют верхние прямоли-

нейные участки кривых перенапряжения, соответствующие отрицательному заряду поверхности электрода: в этой области поляризации на течение электродной реакции не сказывается адсорбция анионов — разряд ионов водорода происходит на чистой поверхности металла.

Как видно из данных, приведенных на рис. 1, 2, 3, таллий и кадмий по величине перенапряжения водорода занимают промежуточное положение между свинцом и ртутью.

Из всех исследованных до сих пор металлов свинец, таллий и кадмий имеют наиболее высокое перенапряжение водорода. Для таллия эта часть кривой в  $1,7 N H_2SO_4$  имеет коэффициент наклона, равный приблизительно 0,14, и описывается следующим уравнением:

$$\eta = 1,550 + 0,14 \lg i.$$

В случае кадмия в том же растворе величина наклона имеет значение, равное 0,12, а соответствующее уравнение имеет вид:

$$\eta = 1,450 + 0,12 \lg i.$$

Зависимость этой части кривой от концентрации кислоты находится в полном согласии с теорией замедленного разряда. Согласно этой теории зависимость перенапряжения от концентрации кислоты при постоянной плотности тока дается уравнением:

$$\eta = \psi_1 - \frac{RT}{F} \lg [H^+] + \text{const.}$$

А. Н. Фрумкин показало [15], что для отрицательно заряженной поверхности в отсутствие специфической адсорбции анионов в разбавленных растворах кислот  $\psi_1$ -потенциал меняется с концентрацией водородных ионов, так же как потенциал обратимого водородного электрода  $\psi_1 \approx \frac{RT}{F} \ln [H^+]$ .

В согласии с этим выводом находится полученная нами независимость перенапряжения от концентрации кислоты в разбавленных растворах на кадмиевом электроде.

В согласии с выводами и результатами З. А. Иофа и А. Н. Фрумкина находится также полученная нами зависимость перенапряжения при высоких плотностях тока от концентрации в концентрированных растворах кислот. Однако, в отличие от результатов указанных авторов, наклон кривой даже в растворах HCl оставался неизменным с увеличением концентрации кислоты. Последнее расхождение, вероятно, связано с различием в методах измерений потенциала. При быстром методе, которым пользовался З. А. Иофа, адсорбционное равновесие не успевало устанавливаться в процессе измерения. Благодаря этому эффект, вызываемый адсорбцией, размазывался по широкому участку кривой, изменяя ее наклон. В наших опытах адсорбционные изменения локализовались узкой областью поляризации, что обусловило наличие перепада в кривой перенапряжения.

Иная зависимость перенапряжения от концентрации кислоты наблюдается на нижних прямолинейных участках кривых, соответствующих положительному заряду поверхности электрода. В этом случае в результате адсорбции анионов имеет место более сложная картина на границе металл—раствор и вследствие этого более сложная зависимость перенапряжения от состава раствора. Можно ожидать, что в этой области поляризации на кинетику электродной реакции будет оказывать влияние не только концентрация разряжающихся ионов, т. е. ионов водородов, но и природа и концентрация анионов.

Наблюдаемая нами аномальная зависимость перенапряжения при низких поляризациях от концентрации кислоты по сравнению с зависи-

мостью, наблюдаемой в области высоких поляризаций, должна быть полностью отнесена за счет адсорбционных эффектов.

В работах по перенапряжению водорода большое значение придается величине наклона  $\eta - \lg i$  кривых или постоянной  $b$  в уравнении Тафеля. Во многих работах эта величина являлась критерием применимости того или другого механизма перенапряжения к исследованным системам.

Для большинства металлов экспериментальные кривые имеют наклон, равный 0,10—0,12. Однако для некоторых металлов, преимущественно с высоким перенапряжением, наряду с обычным значением 0,10—0,12 некоторые авторы получали кривые с аномальной величиной наклона 0,20—0,30. К этой группе, в частности, относятся исследованные нами металлы, и в первую очередь кадмий и свинец.

Согласно результатам настоящей работы такое расхождение можно отнести за счет различия в методах измерения, применявшихся в работах различных авторов, и интервалов поляризаций (плотностей тока), при которых эти измерения проводились. В тех случаях, когда измерения проводились в области потенциалов, соответствующих отрицательному заряду поверхности электрода, экспериментальные кривые имели наклон, близкий к 0,12. В работе Я. М. Колотыркина и Н. Я. Бунэ [8] показано, что если измерения проводятся достаточно быстро в сравнении со скоростью адсорбционных изменений на электроде, значение наклона 0,10—0,12 можно получить также для потенциалов, соответствующих точке нулевого заряда поверхности, и даже для потенциалов, лежащих несколько положительнее этой точки. Этим можно объяснить результаты Б. Н. Кабанова и Э. А. Иофа [3] с соавторами, которые, применяя быстрый метод измерения, получили для свинцового электрода значение наклона, близкое к 0,12 в широком интервале плотностей тока.

Кривые с высоким наклоном получились в тех случаях, когда измерения проводились в области потенциалов, соответствующих перепаду стационарных кривых перенапряжения, и когда скорость измерения была недостаточно велика по сравнению со скоростью адсорбционных изменений.

Приведенные нами данные убедительно показывают, что в области потенциалов, соответствующих отрицательному заряду поверхности, наклоны кривых перенапряжения на всех исследованных металлах имеют значение, близкое к 0,12. Отличие этих металлов от других заключается в том, что для них точки нулевых зарядов поверхностей находятся в области потенциалов, измеряемых при снятии кривых перенапряжения. Для большинства металлов, для которых не наблюдалось аномальных значений наклонов  $\eta - \lg i$  кривых, точки нулевых зарядов лежат или близко к потенциалу водородного нуля (Ni) или положительнее этого потенциала (Pt). Естественно, что измерение перенапряжения на таких металлах проводилось в области потенциалов, соответствующих отрицательному заряду поверхности.

### Выводы

1. Для широкого интервала плотностей тока ( $10^{-3}$ — $10^{-6}$  А/см<sup>2</sup>) получены стационарные кривые перенапряжения водорода в кислых растворах на кадмиевом и таллиевом электродах.

2. Показано, что изменение знака заряда поверхности электрода сопровождается резким изменением перенапряжения водорода: отрицательно заряженной поверхности соответствует повышенное перенапряжение по сравнению с поверхностью, заряженной положительно.

3. Показано, что различие в кинетике выделения водорода на положительно и отрицательно заряженной поверхности может быть объяснено адсорбционными изменениями на границе металл — раствор вблизи точки нулевого заряда поверхности электрода.

4. Зависимость отрицательной ветви кривой перенапряжения от концентрации кислоты для всех трех исследованных металлов находится в согласии с теорией замедленного разряда. Показано, что по величине перенапряжения кадмий и таллий занимают промежуточное положение между ртутью и свинцом.

5. Для всех трех исследованных металлов отрицательные ветви кривых перенапряжения имеют обычный наклон, близкий к 0,12. Показано, что наблюдавшиеся ранее расхождения в величинах наклонов являются результатом различия в методах измерения, применявшихся в работах различных авторов.

Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова  
Москва

Поступила  
9.XII.1950

#### ЛИТЕРАТУРА

1. W. A. Caspari, *Z. phys. Chem.*, **30**, 89, 1899.  
A. Coehn, K. Danneberg, *Z. phys. Chem.*, **38**, 609, 1901.
2. А. Н. Фрумкин, *Z. phys. Chem.*, **A. 164**, 121, 1933. В. А. Заринский, Перенапряжение подорода на ртутном катоде и  $\zeta$ -потенциал, ГОНТИ, НКТП, 1938.
3. Б. Н. Кабанов, С. Филиппов, Л. Ванюкова, З. А. Иофа и А. Прокофьева, *Журн. физ. химии*, **13**, 341, 1939; *Acta phys. chem.*; **10**, 617, 1939.
4. Grasston, *Trans. Farad. Soc.*, **21**, 36, 1925. З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Е. М. Кучинский и Ф. Чистяков, *Журн. физ. химии* **13**, 1105, 1939. Л. Ванюкова и Б. Н. Кабанов, *Журн. физ. химии*, **14**, 1620, 1940.
5. З. А. Иофа, *Журн. физ. химии*, **13**, 1435, 1939.
6. З. А. Иофа, и А. Н. Фрумкин, *Журн. физ. химии*, **18**, 268, 1944.
7. З. А. Иофа, *Журн. физ. химии* **19**, 117, 1945.
8. Я. М. Колотыркин и Н. Я. Бунэ, *Журн. физ. химии* **21**, 581, 1947.
9. Т. И. Борисова и Б. В. Эршлер и А. Н. Фрумкин, *Журн. физ. химии*, **22**, 925, 1948.
10. Т. И. Борисова и Б. В. Эршлер, *Журн. физ. химии* **24**, 337, 1950.
11. A. Hickling a. F. Salt, *Trans. Farad. Soc.*, **36**, 1226, 1940; **37**, 224, 319, 333, 1941.
12. J. Bockris, *Trans. Farad. Soc.*, **43**, 417, 1947. Discussion of the Farad. Soc., **1**, 95, 1947. J. Bockris a. Conway, *Nature*, **159**, 711, 1947; *Trans. Farad. Soc.*, **45**, 989, 1949.  
J. Bockris a. Ingnatowicz, *Trans. Farad. Soc.*, **44**, 519, 1948; J. Bockris a. Parson, *Trans. Farad. Soc.*, **44**, 860, 1948.
13. А. Н. Фрумкин, *Acta. phys. chem.*, **18**, 23, 1943.
14. Я. М. Колотыркин, *Журн. физ. химии*, **20**, 667, 1946.
15. А. Н. Фрумкин, *Журн. физ. химии*, **9**, 491, 1937.