

ОБ АКТИВНЫХ ФОРМАХ КАТОДНОГО ВОДОРОДА И СТАЦИОНАРНОМ СОСТОЯНИИ ПОЛЯРИЗУЕМОГО КАТОДА

О. М. Полторак

В настоящее время на страницах Журнала физической химии между Н. И. Кобозевым [1—3] и А. Н. Фрумкиным, З. А. Иофа, В. С. Багоцким [4—6] развернулась дискуссия о природе водородного перенапряжения.

Предметом дискуссии являются два основных вопроса:

1. Форма выделяемого катодного водорода.

2. Состояние поляризуемого катода.

Разрешение этих вопросов представляет крупный интерес для теоретической и прикладной электрохимии.

Адсорбционная теория перенапряжения Н. И. Кобозева [7] на эти вопросы дает следующие ответы:

1. От состояния гидроксониевого иона H_3O^+ в растворе до обычного молекулярного водорода H_2 в газовой фазе, водород, выделяющейся при электролизе, проходит через ряд промежуточных форм — незаряженного комплекса H_3O (гидратированный Н-атом), Н-атома, колебательно возбужденной молекулы H_2 , — которые в количествах, зависящих от природы катода, эмиттируются с него в прикатодный слой. Чем меньше энергия связи $Me-H$ на катоде, и, следовательно, чем выше по адсорбционной теории водородное перенапряжение, тем больше с катода эмиттируется атомарного водорода (H , H_3O) и меньше молекулярного. С ростом энергии связи $Me-H$ и падением перенапряжения отношения изменяются на обратные.

2. Состояние поляризуемого катода — стационарное. Концентрация на электроде промежуточного продукта — атомного водорода может намного превосходить его равновесное значение, и перенапряжение ΔE соответствует разности химических потенциалов стационарного (при прохождении тока) и равновесного на данном электроде состояния:

$$-\Delta E = \mu_{\text{стационар}} - \mu_{\text{равновесн}} \quad (1)$$

Стационарная концентрация атомного водорода зависит от химической природы катода и от плотности поляризующего тока, определяя этим зависимость от нее перенапряжения

$$\Delta E = a + b \ln i. \quad (2)$$

В адсорбционной теории перенапряжения найдены физико-химические параметры, определяющие величину константы a в уравнении Тафеля (2), — это энергия связи атомного водорода с катодом и величина равновесного потенциала атомарно-водородного электрода (E_H^0),

$$a = \text{const} + E_H^0 - \varphi_{Me-H}. \quad (3)$$

В связи с этим предельное (и наибольшее) значение константы a в уравнении Тафеля достигается для группы катодов (Pb, Hg, Cd, Tl) с малой энергией связи $Me-H$.

Позиция А. Н. Фрумкина по этим двум основным вопросам может быть сведена к следующему:

1. На металлах с высоким перенапряжением (Hg и т. д.) отрицается образование каких-либо промежуточных форм катодного водорода: «На ртутном электроде не удастся обнаружить ни адсорбированного, ни растворенного в металле водорода, доступны наблюдению только ионы двойного слоя и конечный продукт реакции — молекулярный водород» [8].

Для металлов с низким перенапряжением добавляется адсорбированное состояние водорода.

В случае любых катодов и плотностей тока в раствор переходят только нормальные молекулы H_2 . Эмиссия Н-атомов, H_3O -комплексов и возбужденных молекул H_2 отрицается.

2. По вопросу о состоянии поляризуемого катода у А. Н. Фрумкина, З. А. Иофа и В. С. Багоцкого обнаруживается значительное противоречие между их позицией

в дискуссии с Н. И. Кобозевым и в других работах, посвященных изучению состояний различных катодов под током [9]. Это противоречие, не отмеченное в ходе дискуссии, будет разобрано ниже.

Отсутствие каких-либо промежуточных активных форм водорода А. Н. Фрумкин, З. А. Иофа и В. С. Багоцкий основывают на своих экспериментах и расчете энергии связи $\text{Me}-\text{H}$, которая, будто бы, оказывается столь большой (27 ккал для Hg), что это совершенно исключает испарение H -атомов с катода.

В настоящей заметке сообщаются некоторые новые данные об эмиттировании поляризуемыми катодами активных форм водорода и (на основе анализа состояния катода) разбирается степень надежности расчетов энергии связи $\text{Hg}-\text{H}$, произведенных А. Н. Фрумкиным, З. А. Иофа и В. С. Багоцким.

Новые данные об эмиссии активных форм катодного водорода

Эмиссия H -атомов (или H_2O -комплексов) с катодов высокого перенапряжения (Hg , Pb) была доказана еще в первой работе Н. И. Кобозева и Н. И. Некрасова [10] при помощи восстановления WO_3 -индикатора на атомный водород.

В. С. Багоцкий и З. А. Иофа [4] пытались опровергнуть факт эмиссии H -атомов в прикатодное пространство при помощи опытов по восстановлению суспензии WO_3 , помещенной в «марлевом мешочке» на расстоянии 0,1—0,2 мм от поляризуемого катода.

Н. И. Кобозев и В. В. Монбланова [1] подвергли критике подобную постановку опытов, показав, что из отсутствия восстановления индикатора, помещенного на таком расстоянии и еще в «марлевом мешочке», нельзя сделать никаких выводов о наличии или отсутствии эмиссии H -атомов.

Ни А. Н. Фрумкин, ни В. С. Багоцкий и З. А. Иофа не привели никаких доводов против критики этих опытов, продолжая, однако, ссылаться на них, как на доказательные.

Но и независимо от неправильности постановки опытов В. С. Багоцкого и З. А. Иофа, было важно получить новые данные об эмиссии H -атомов с поляризуемых катодов.

Опыты по восстановлению WO_3 на расстоянии от катода

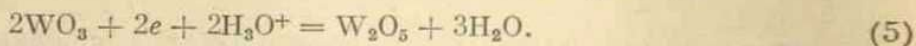
Если кристалл WO_3 касается поляризуемого катода с достаточным перенапряжением, то, как было указано В. С. Багоцким и З. А. Иофа [4], ввиду заметной электронной проводимости, он начинает играть роль параллельного катода, в результате чего происходит восстановление желтой WO_3 , которая почти мгновенно и по всей поверхности переходит в синюю пятиокись W_2O_5 .

Отсутствие подобного явления в свободно взвешенной суспензии говорит о том, что в этом случае частицы WO_3 отделены от катода тонким слоем растворителя и не составляют с ним общего поляризуемого электрода.

Однако наличие электронной проводимости у WO_3 еще ничего не говорит о механизме восстановления WO_3 . Участники дискуссии предлагают существенно различные схемы этого восстановления. По Н. И. Кобозеву восстановление WO_3 производится атомным водородом, испаряющимся с поляризуемого катода:



По А. Н. Фрумкину, В. С. Багоцкому и З. А. Иофа, восстановление WO_3 происходит без участия атомарного водорода, как чисто электрохимическая реакция:



Одним из критериев правильности того или иного механизма могут быть опыты по восстановлению WO_3 на расстоянии от катода.

Нами были проведены опыты по восстановлению отдельных кристаллов WO_3 , помещенных на небольшое и регистрируемое расстояние от катода. В отличие от опытов В. С. Багоцкого и З. А. Иофа кристалл WO_3 не был ничем экранирован, а расстояние между ним и катодом составляло менее 1 μ (от 1 до 0,5 μ и меньше), т. е. было от 100 до 400 раз меньше, чем в опытах этих авторов.

Опыт проводился на столике микроскопа, снабженного специальным микровинтом*, позволяющим подавать кристалл с точностью до 0,1—0,2 μ . В качестве катодов использовалась амальгамированная медь и амальгамированный свинец. Плотность тока составляла 0,05—0,1 A/cm^2 . Оказалось, что в опытах, где расстояние до катода было меньше 0,5 μ (точнее определить расстояние не позволяло увеличение микроскопа, так как в этих опытах нельзя применять очень короткофокусные объек-

* Изготовлен К. Н. Коровкиным.

тивы из-за относительно большого расстояния до объекта), обнаруживалось явственное посинение кончика кристалла WO_3 , обращенного к катоду. Для получения эффекта требовалась поляризация в течение нескольких часов. При этом исключен механизм восстановления при случайном контакте с катодом вне поля зрения микроскопа, так как, как уже говорилось, в таких случаях кристалл WO_3 синее быстро и сразу весь из-за выделения атомарного водорода на WO_3 . Эти опыты можно истолковать только так, что атомы водорода испаряются с поляризуемого катода (возможно, в форме комплексов H_3O) и в некоторой степени сохраняются в прикатодном пространстве даже на расстояниях долей микрона от поверхности катода. Ожидать их наличие на расстоянии долей миллиметра, разумеется, было наивно, и подобное представление никогда не высказывалось Н. И. Кобозевым. Применение в качестве поляризуемого катода металлов с низким перенапряжением и большой энергией связи $Me-H$ (например, Pt) в согласии с предсказаниями адсорбционной теории перенапряжения, не давало никакого восстановления WO_3 . Результаты опытов с дистанционным восстановлением WO_3 непосредственно доказывают факт эмиссии H -атомов с поляризуемых катодов высокого перенапряжения.

Опыты по восстановлению WO_3 на катодах после замыкания тока

Способность катодного водорода восстанавливать кристаллы WO_3 сохраняется на некоторых катодах и после замыкания тока. Этот опыт был проведен в двух вариантах.

1. Под ртутный капаящий катод подставлялась пластинка прессованного WO_3 (с гипсом и без него), а также окисленная вольфрамовая проволока. Если сила тока (максимальная амплитуда тока) мала, а расстояние между отделяющейся каплей и пластинкой достаточно велико (более 1 мм), то падающая на WO_3 ртутная капля не вызывает его восстановления. Если уменьшить это расстояние до 0,2—0,3 мм и увеличить силу тока, то ртутные капли, падающие на WO_3 , вызывают его восстановление, причем посинение кристаллов WO_3 вполне заметно после падения уже первых нескольких капель. Для успеха опыта электролит должен быть освобожден от кислорода предварительным кипячением и длительным насыщением водородом.

2. Восстановление производилось путем прикосновения кристалла WO_3 к поверхности катода через некоторый промежуток времени после выключения тока.

Платина не восстанавливает WO_3 за 1—3 мин. ни при пропускании, ни при выключении тока. На других катодах — никелевом, свинцовом, амальгмированном свинцовом, амальгмированном медном, поляризованных током плотностью 0,1—0,05 А/см², способность при контакте восстанавливать WO_3 сохраняется и после выключения тока. На свинце она сохраняется более 2 мин., на ртути — секунды или доли секунды. Характерной особенностью восстановления WO_3 поляризованными катодами после выключения тока является восстановление только части образца, находившейся в непосредственном соприкосновении с катодом, а не всей пластинки из WO_3 как в случае катодов под током.

С точки зрения адсорбционной теории перенапряжения эти опыты могут быть легко интерпретированы так, что различные металлы обладают различной адсорбционной способностью к H_2O , в связи с чем они за разные отрезки времени эмиттируют разное избыточное количество (против равновесного) активных форм водорода.

С точки зрения теории замедленного разряда истолковать эти опыты крайне трудно по следующим причинам. В этих опытах не может происходить постоянный приток электронов к WO_3 . Поэтому предполагаемый А. Н. Фрумкин с сотрудниками процесс восстановления WO_3 через акцептирование электронов [реакция (5)] здесь возможен только за счет электронов двойного слоя (заряда катода). Если даже допустить, что за период от момента выключения тока до момента соприкосновения с частицей WO_3 не происходит полная разрядка двойного слоя, то все же ожидаемые эффекты окажутся много меньше наблюдаемых.

Для ртути при электронном механизме восстановления WO_3 количество восстановленной формы будет определяться зарядом падающей капли, который можно оценить количественно.

При емкости двойного слоя 20 μ F и потенциале электрода в 1V *, заряд капли диаметром 0,2 мм составит примерно $2 \cdot 10^{-13}$ F, что может вызвать электрохимическое восстановление исчезающе малого количества WO_3 — $5 \cdot 10^{-11}$ г. Рассмотрение под микроскопом кристаллов WO_3 после их контакта с отключенным катодом показало, что небольшие кристаллы с линейным размером в несколько сотых миллиметра ($l \sim 10^{-3}$ см) восстанавливаются полностью по всему объему; более крупные ($l \sim 10^{-2}$ см) — на глубину порядка 10^{-3} см. При восстановлении падающими ртутными каплями маленькие кристаллы WO_3 восстанавливались полностью. Считая, что на одну каплю

* Учет абсолютного потенциала катода не намного изменит порядок величины заряда.

приходится минимальное восстановление одного маленького кристалла WO_3 ($10-30\mu$), найдем, что это отвечает восстановлению от 10^{-8} до 10^{-7} г WO_3 , т. е. на два-три порядка больше, чем это возможно за счет заряда капли ртути. Таким образом единственно возможное, с точки зрения теории замедленного разряда, объяснение восстановления WO_3 падающими каплями ртути отпадает. Чтобы сохранить позицию А. Н. Фрумкина с сотрудниками в этом вопросе, понадобилось бы допустить либо огромную емкость двойного слоя, либо огромный потенциал. Однако адсорбированных на ртутных каплях Н-атомов также не может хватить для восстановления наблюдаемых количеств WO_3 . Так, при степени заполнения ртутного катода Н-атомами порядка 10^{-3} , отрывающаяся капля способна восстановить всего $3 \cdot 10^{-12}$ г WO_3 .

Отсюда ясно, что восстановление WO_3 в этих условиях может происходить лишь за счет атомарного водорода, растворенного в прикатодном слое, который увлекается вместе с каплей ртути, или в самой ртути. Дифференцировать эти две возможности у нас пока нет данных.

Не вступая в противоречие ни с какими фактами, можно представить, что необходимый для восстановления атомный водород в количестве $4 \cdot 10^{-11} - 4 \cdot 10^{-10}$ г-атомов насыщает прикатодный слой некоторой толщины.

Судя по нашим опытам с дистанционным восстановлением WO_3 на расстоянии долей микрона, толщина этого слоя составляет не менее 10^{-5} см. Объем этого слоя ($> 10^{-8}$ см³) достаточен, чтобы вместить нужное количество Н-атомов, например, в виде разряженных гидроксониевых комплексов H_3O^+ . Сколько-нибудь точные расчеты здесь затруднительны, но можно показать, что достаточно образования в прикатодном слое раствора с 0,1 молярной доли H_3O^+ , чтобы дать количество атомарного водорода порядка $4 \cdot 10^{-11}$ г-атомов.

Таким образом эмиссионный механизм деполяризации катода, принимаемый адсорбционной теорией перенапряжения, способен объяснить наблюдаемый эффект.

С точки зрения замедленного разряда также нельзя объяснить, почему кристалл WO_3 восстанавливается поляризованным катодом после выключения тока лишь в месте контакта, а не по всему кристаллу, и независимо от размера катода, заряд которого пропорционален площади. В то же время это явление находит естественное объяснение с точки зрения адсорбционной теории перенапряжения, так как восстановиться Н-атомами или H_3O^+ -комплексам могут лишь части кристалла, непосредственно соприкасающиеся с источником активных форм водорода — поляризованным катодом. В этом случае нет необходимости учитывать (как в случае стационарного электрода под током) свойства WO_3 как добавочного катода, на котором могут разряжаться H_3O^+ -ионы, так как эффекты, возникающие за счет заряда отключенного катода, как показано выше, слишком малы и практически недоступны визуальному наблюдению.

О состоянии поляризуемого катода

Вопросы о состоянии поляризуемого катода и об эмиттировании активных форм катодного водорода тесно связаны между собой.

Н. И. Кобозевым было указано, что если энергия связи Н-атомов с катодом мала, как это имеет место для ртути, свинца и некоторых других металлов, то испарение заметных количеств атомарного водорода при поляризации таких катодов является неизбежным статистическим следствием этого явления. Скорость эмиссии соответствует силе тока

$$i_H = 96800 \cdot c_H \cdot e^{-\varphi_{MeH}/RT} / A / \text{см}^2. \quad (6)$$

Здесь c_H — стационарная, устанавливающаяся под током поверхностная концентрация Н-атомов на катоде, определяющаяся скоростями разряда H_3O^+ -ионов и удаления Н-атомов с катода путем испарения, рекомбинации и электрохимической десорбции.

Теоретически очевидно, что при электролизе на катоде устанавливается некоторая стационарная, в общем отличная от равновесной, концентрация атомного водорода. Весь вопрос заключается в том, насколько это стационарное состояние отличается от равновесного.

Н. И. Кобозев считает c_H стац. всегда больше $c_{Hравн.}$ и рассчитывает первую, исходя из конкретных условий кинетики деполяризации катода (эмиссия, рекомбинация и т. д.). Так же поступал в своих работах [9] и А. Н. Фрумкин. Очевидно, иного пути здесь и не может быть.

Но в дискуссии с Н. И. Кобозевым А. Н. Фрумкин с сотрудн. [6] неожиданно сходит с этого пути и начинают применять к поляризуемому катоду обычную равновесную изотерму адсорбции, утверждая, что это, якобы, соответствует теории Н. И. Кобозева. Выше уже указывалась полная противоположность подобного утверждения взглядам Н. И. Кобозева, и мы на этом подробнее останавливаться не будем, тем более что в дискуссии [2] Н. И. Кобозев показал, что этот путь недопустим и прямо приводит к нарушению второго начала термодинамики.

Возникает вопрос о внутренних противоречиях в позиции А. Н. Фрумкина в его прежних работах и в дискуссии.

В одной из основных работ А. Н. Фрумкина состояние поляризуемого катода трактуется как стационарное, и соответственно с этим степень заполнения поверхности Н-атомами определяется из чисто кинетических соображений. Для стационарной степени заполнения (в наших обозначениях $\alpha_H = \theta$) получается

$$\alpha = \frac{k_1 [H^+]}{k_1 [H^+] + k_2 e^{\varphi_F / RT} + k_3 [H^+]} \quad (7)$$

где $k_1 e^{-\varphi_F / 2RT}$ — константа скорости разряда,

$k_2 e^{\varphi_F / 2RT}$ — константа скорости ионизации,

$k_3 e^{-\varphi_F / 2RT}$ — константа скорости электрохимической десорбции водорода.

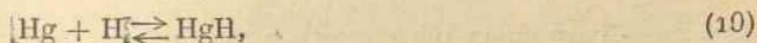
Эти выражения приближенно справедливы только в том случае, когда стационарная степень заполнения поверхности много больше термодинамически равновесной, так как в уравнении (7) не учитываются члены, определяющие установление термодинамически равновесного заполнения поверхности при помощи «тепловых» процессов. Если рассмотреть общий случай, не делая допущения, неявно введенного А. Н. Фрумкиным, о большой степени заполнения (по сравнению с равновесной), то мы получим (не учитывая обычной рекомбинации, чтобы избежать квадратных членов) выражение:

$$\alpha_H = \frac{k'_1 [H^+] + k_6}{k'_1 [H^+] + k'_2 + k'_3 [H^+] + k'_5 + k_6} \quad (8)$$

(где k'_1 — константа скорости разряда, k'_2 — константа скорости ионизации, k'_3 — константа скорости электрохимической десорбции, k'_5 — константа скорости испарения атомов с катода, $k_6 = k'_6 p^{1/2}$ — константа скорости возникновения атомарного водорода из молекулярного при его адсорбции), переходящее в пределе, при отсутствии поляризации, в обычную изотерму адсорбции типа Лэнгмюра

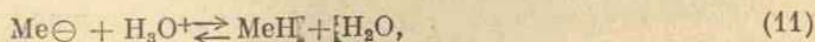
$$\alpha = \frac{k_6}{k_5 + k_6} = \frac{b p_{H_2}^{1/2}}{1 + b p_{H_2}^{1/2}} \quad (9)$$

Подобному условию должно удовлетворять всякое выражение для стационарного состояния, так как в пределе оно обязано переходить в равновесное соотношение. Уравнение (7) А. Н. Фрумкина не удовлетворяет этому условию: однако при значительном отличии стационарной концентрации от равновесной (а для катодов типа Hg это происходит уже при ничтожных плотностях тока) равновесные процессы практически отпадают, и состояние катода определяется только кинетическими факторами. Именно это и позволило А. Н. Фрумкину получить уравнение (7). Но в дискуссии с Н. И. Кобозевым А. Н. Фрумкин вдруг отбрасывает прежний способ расчета c_{H^+} , исходя из явно не существующего на электроде равновесия



начинает определять поверхностную концентрацию Н-атомов на поляризуемом катоде из обычной равновесной изотермы адсорбции (в работе [6] уравнение (8), и т. д.).

В действительности Н. И. Кобозевым допускается лишь равновесие разряда



из которого никак не следует существование равновесия (10). Между тем в дискуссионных работах А. Н. Фрумкиным при интерпретации теории Н. И. Кобозева всегда делается вывод о равновесии (10), исходя из допущения о равновесии (11).

Нетрудно видеть, что подобное положение противоречит не только взглядам Н. И. Кобозева, но и прежним взглядам А. Н. Фрумкина.

Все попытки доказать ошибочность уравнений Н. И. Кобозева начинаются с того, что в выражении для стационарного химического потенциала поляризуемого электрода подставляется значение степени заполнения поверхности катода атомным водородом, полученное не из кинетических выражений типа (7) или (8), а из равновесной лэнгмюровской изотермы

$$\frac{c_H}{c_{H^\infty}} = \alpha = \frac{B p_{H_2} e^{\varphi / RT}}{1 + B p_{H_2} e^{\varphi / RT}} \quad (12)$$

где $B=2,4 \cdot 10^{-11}$ см²/дин, Φ — энергия связи Н-атомов с металлом, α — степень заполнения поверхности, P_H — равновесное давление атомного водорода, выраженное по формуле Нернста для данного потенциала катода. Так, например, в [6] говорится по поводу формулы Н. И. Кобозева (6) для скорости эмиссии Н-атомов:

$$v_{\text{эмисс}} = v \cdot c_H e^{-\Phi_{\text{MeH}}/RT}.$$

«Величины c_H и Φ_{MeH} , фигурирующие в этом уравнении, связаны между собой. Уточним характер этой связи...» и далее приведена формула адсорбционной изотермы (12).

Между тем очевидно, что подобная связь Φ_{MeH} и c_H имеет место только для равновесного водородного электрода с перенапряжением $\Delta E = 0$ и, конечно, не может существовать для поляризуемого ртутного электрода с высоким перенапряжением.

В связи с тем, что величины c_H и Φ_{MeH} для ртутного поляризуемого электрода никак не могут быть связаны между собой так, как это сейчас предполагают А. Н. Фрумкин, З. А. Иофа и В. С. Багоцкий, то их расчеты, приведенные в работе [6], являются ошибочными, а сделанные отсюда выводы о неправильности уравнений Н. И. Кобозева бездоказательными.

Из ошибочности основной системы доказательств А. Н. Фрумкина, З. А. Иофа и В. С. Багоцкого автоматически вытекает и ошибочность следствий. Так, на стр. 1126 работы [6] утверждается, что существование равновесия для реакции (11) обуславливает равенство

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}^+} + \mu_e = \mu_{\text{H адс}} + \mu_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (13)$$

где $\mu_{\text{H адс}}$ — химический потенциал атомов водорода и т. д., что приводит к формуле Нернста, которая, таким образом, и должна быть использована для вычисления $\mu_{\text{H адс}}$ и P_H , если считать верными предпосылки Н. И. Кобозева и Н. И. Некрасова.

Нетрудно показать ошибочность этого рассуждения. Существование динамического равновесия для реакции разряда иона водорода, записанное в выражении (13), к данному случаю приводит не к уравнению Нернста (что имело бы место только в случае равновесного состояния катода), а непосредственно к выражению типа, предложенного Н. И. Кобозевым и Н. И. Некрасовым. Действительно, легко видеть, что из (13) и выражений для химических потенциалов:

$$\begin{aligned} \mu_{\text{H}_2\text{O}^+} &= \text{const}' + [RT] \ln c_{\text{H}_2\text{O}^+} + \frac{E}{F}, \\ \mu_e &= \text{const}'', \\ \mu_{\text{H адс}} &= \text{const}''' - \Phi_{\text{MeH}} + RT \ln \frac{c_H}{d}, \\ \mu_{\text{H}_2\text{O}} &= \text{const}^{\text{IV}} \end{aligned}$$

получается для величины потенциала поляризуемого катода

$$E = \text{const} - \frac{\Phi_{\text{MeH}}}{F} + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_H}{d} + E_0, \quad (14)$$

где E_0 — потенциал обратимого водородного электрода

$$E_0 = \text{const}^V = \frac{RT}{F} \ln c_{\text{H}_2\text{O}^+}.$$

Из уравнения (14) следует

$$\Delta E = \text{const} - \frac{\Phi_{\text{MeH}}}{F} + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_H}{d},$$

т. е. первоначальное уравнение Н. И. Кобозева.

Для того же, чтобы перейти к уравнению Нернста, нужно сделать явно ошибочную операцию — к стационарному состоянию применить равновесную изотерму, т. е. вычислить c_H в уравнении (14) по уравнению (12). Термодинамическая недопустимость этого уже была показана Н. И. Кобозевым в его критической статье и не нуждается в дальнейших доказательствах.

В тесной связи с вопросом о состоянии поляризуемого электрода стоит вопрос об энергии связи атома водорода со ртутью. Согласно представлениям Н. И. Кобозева металлы с высоким перенапряжением обладают малой энергией связи с водородом и поэтому эмиттируют атомный водород в прикатодное пространство со скоростью

$$v = v c_H e^{-\Phi_{\text{MeH}}/RT},$$

весьма значительной при $\Phi_{\text{MeH}} < 15$ ккал.

За $\varphi_{\text{Hg-H}}$ Н. И. Кобозев принимает значение около 8 кал, определенное спектроскопически для газообразного гидрида ртути. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий и З. А. Иофа считают, что «27 ккал, вероятно, не очень сильно отличаются от истинного несмотря на приближенный характер расчета [6], стр. 1122).

Принятие столь завышенных величин для φ_{MeH} позволяет А. Н. Фрумкину, В. С. Багоцкому и З. А. Иофа получить для скорости эмиссии в прикатодное пространство величину, незначительную по сравнению с другими способами удаления Н-атомов (электрохимической десорбцией).

Пожалуй, нигде внутреннего противоречивости допущений этих авторов не выступает так резко, как при попытке совместить полученную в их же опытах малую степень заполнения поверхности ртути с большой энергией связи Hg-H , которую эти авторы ей приписывают.

Действительно, А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий и З. А. Иофа [6] утверждают, «При плотности тока, для которой приведены расчеты в статье Н. И. Кобозева, а именно $i = 0,1 \text{ А/см}^2$, на чистой поверхности ртути устанавливается перенапряжение $\eta = 1,3$. Отсюда, согласно уравнению (7) *

$$p_{\text{H}} = 3,5 \cdot 10^{-14} \text{ ат} = 3,5 \cdot 10^{-8} \text{ дин/см}^2,$$

а при $\varphi_{\text{MeH}} = 10 \text{ ккал}$ по уравнению (8)** степень заполнения

$$\theta = 1,8 \cdot 10^{-11}.$$

Этим расчетом вышеуказанные авторы пытались доказать несущественную роль атомного водорода как активного промежуточного продукта, определяющего перенапряжение. Однако если А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий и З. А. Иофа считают, что φ_{MeH} значительно больше 10 ккал, а именно, около 30 ккал, то им следовало бы провести расчет с этими, по их мнению, «правильными» значениями φ_{MeH} .

Восполним этот пробел и проведем расчет, основываясь только на данных и формулах А. Н. Фрумкина, В. С. Багоцкого и З. А. Иофа [6], стр. 1124. По М. И. Темкину принято $B = 2,4 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{дин}$. При 20°C $\varphi_{\text{MeH}} = 27 \text{ 000 кал}$. Получим

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{H}} &= \frac{B p_{\text{H}} e^{\varphi_{\text{MeH}}/RT}}{1 + B p_{\text{H}} e^{\varphi/RT}} = \frac{2,4 \cdot 10^{-11} \cdot 3,5 \cdot 10^{-8} \cdot 10 \cdot \frac{27 \text{ 000}}{2,3 \cdot 586}}{1 + 2,4 \cdot 10^{-11} \cdot 3,5 \cdot 10^{-8} \cdot 10 \cdot \frac{27 \text{ 000}}{2,3 \cdot 586}} = \\ &= \frac{8,4 \cdot 10^{-19} \cdot 10^{20}}{1 + 84} = \frac{84}{85} \approx 0,99. \end{aligned}$$

Таким образом, если допустить для ртути значение $\varphi_{\text{HgH}} = 27 \text{ 000 кал}$, то получается несообразное значение для степени заполнения ее поверхности: $\alpha_{\text{H}} \approx 0,99$ при $0,1 \text{ А/см}^2$, т. е. поверхность ртути должна быть полностью покрыта Н-атомами. Вряд ли авторы в действительности сами придерживаются подобной точки зрения, тем более что ранее А. Н. Фрумкин на основе своих же данных указывал [8], что в этих условиях степень заполнения поверхности ртути не превосходит 10^{-4} . Таким образом, принятое А. Н. Фрумкиным, В. С. Багоцким и З. А. Иофа значение энергии связи Hg-H около 27 000 кал противоречит их собственным опытам и прежним теоретическим взглядам, и со всех точек зрения должно быть отвергнуто, как явно завышенное. Это приводит автоматически к необходимости отвергнуть большинство расчетов, приведенных А. Н. Фрумкиным, В. С. Багоцким и З. А. Иофа, в том числе все расчеты на стр. 1124—1120 [6], и признать ошибочным их вывод о несущественном значении эмиссии Н-атомов.

Как мы видели, этот вывод противоречит и сообщенным здесь фактам.

Мы надеемся, что приведенные в настоящей заметке опытные данные об эмиссии активных форм водорода с поляризованных катодов и разбор внутренних противоречий в позиции А. Н. Фрумкина, З. А. Иофа и В. С. Багоцкого в их прежних работах и в дискуссионных статьях смогут помочь уяснению вопросов, поднятых в дискуссии.

* $\eta = -E_a + \frac{RT}{F} \ln p_{\text{H}}$ в обозначениях А. Н. Фрумкина и сотрудников.

** $\frac{c_{\text{H}}}{c_{\text{H}\infty}} = B p_{\text{H}} e^{\varphi_{\text{MeH}}/RT}$ в обозначениях А. Н. Фрумкина.

Выводы

1. Приведены новые экспериментальные данные об эмиссии активных форм катодного водорода. Установлено, что во время поляризации амальгмированного РЬ катода эмиттированные Н-атомы могут быть обнаружены на расстоянии долей микрона, путем восстановления WO_3 -индикатора на атомный водород. Этим доказана неправильность постановки опытов В. С. Багоцкого и З. А. Иофа.

2. Обнаружено, что WO_3 восстанавливается при контакте с поляризованным катодом в течение некоторого времени после выключения тока. Приведенные расчеты показывают, что заряда двойного слоя катода недостаточно (в сотни раз меньше) для получения наблюдавшегося восстановления WO_3 . Этим опровергается электрохимический механизм восстановления WO_3 через передачу электронов с катода. Адсорбированного на катоде количества Н-атомов также недостаточно для восстановления. Полученный результат может быть объяснен на основании эмиссионного механизма, принимаемого в адсорбционной теории перенапряжения, а именно, за счет Н-атомов (или H_2O -комплексов), насыщающих прикатодное пространство.

3. В связи с вопросом об эмиссии Н-атомов с поляризуемых катодов высокого перенапряжения разобран вопрос о стационарном состоянии подобных катодов. Показано существенное противоречие в научной позиции А. Н. Фрумкина в его прежних работах и в дискуссии с Н. И. Кобозевым: в прежних работах А. Н. Фрумкин считает состояние поляризуемого катода чисто стационарным и применяет кинетические методы расчета концентрации Н-атомов на электроде. В дискуссии он занимает другую позицию, определяя концентрацию Н-атомов не из условия стационарности, а из допущения несуществующего равновесия



(и применения равновесной адсорбционной изотермы).

4. Ошибочность расчетов А. Н. Фрумкина и сотрудников, использующих представление об адсорбционном равновесии, ведет к неправильным результатам при определении величины энергии связи $Hg-H$ и степени заполнения Hg -катода, причем эти величины оказываются во взаимном противоречии. Так, если принять по А. Н. Фрумкину энергию связи $Hg-H \sim 27\,000$ кал (вместо фактических $6000-8000$ кал), то по его же формулам при $i = 0,1$ А) получается невероятное значение для степени заполнения поверхности ртути Н-атомами (0,99), в то время как по данным самого А. Н. Фрумкина эта величина не превосходит 10^{-4} .

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
10.I.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Кобозев и В. В. Монбланова, Журн. физ. химии, 22, 1511, 1948.
2. Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, 25, 1111, 1951.
3. Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, 26, 438, 1952.
4. В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, ДАН, 53, 443, 1946.
5. В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, и А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 21, 241, 1947.
6. А. Н. Фрумкин, З. А. Иофа и В. С. Багоцкий, Журн. физ. химии, 25, 1117, 1951.
7. Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, 26, 112, 1952.
8. А. Н. Фрумкин и Н. А. Аладжалова, Журн. физ. химии, 18, 493, 1944.
9. А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 10, 568, 1937.
10. Н. И. Кобозев и Н. И. Некрасов, Zs. f. Elektroch., 36, 529, 1930.