

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

О ВОДОРОДНОМ ПЕРЕНАПРЯЖЕНИИ НА РТУТИ В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ

З. А. Иофа

Перенапряжение водорода на ртути в щелочных растворах непосредственно не может быть измерено из-за расходования тока на образование амальгамы; оно обычно находится по скорости разложения амальгам, если известен потенциал амальгамы или концентрация амальгамы и состав раствора, в котором она разлагается. Этот расчет предполагает, что перенапряжение на разбавленной амальгаме щелочных металлов не отличается от такового на электродах из чистой ртути.

Из наиболее тщательно проведенных такого рода измерений [1] для перенапряжения на ртути при $i = 1 \text{ А/см}^2$ и $t = 25^\circ$ найдено уравнение:

$$\eta = 1,507 - 0,105 \lg C_{\text{ОН}^-} + 0,118 \lg i. \quad (1)$$

Это значение на 100 мВ выше, чем перенапряжение на ртути в кислоте той же концентрации и при той же плотности тока.

Этот метод имеет ряд недостатков, к числу которых надо отнести необходимость экстраполировать от малых плотностей тока, пользуясь коэффициентами, которые получены в ограниченном диапазоне потенциалов, если оставаться в области разбавленных растворов.

В работе Г. И. Волкова [2] этим же методом получено новое значение для перенапряжения в щелочах, сильно отличающееся от вышеприведенной величины. В своих опытах Г. И. Волков использовал интересную идею, заключающуюся в отсасывании поверхностных слоев амальгамы, на которых преимущественно сосредотачивается выделение мелких пузырьков водорода. Эти очаги состоят, повидимому, из пленки адсорбированных поверхностно-активных веществ, уменьшающих краевой угол смачивания пузырьков водорода и, возможно, уменьшающих водородное перенапряжение. Однако из работ Г. И. Волкова, к сожалению, нельзя сделать заключение о том, насколько увеличивает перенапряжение удаление этих поверхностных очагов загрязнения, так как указанная очистка не привела к постоянному значению перенапряжения. В этих опытах одновременно с очисткой поверхности амальгамы происходило ее загрязнение от резиновых пробок и шлангов, применявшихся для отсасывания поверхностных слоев амальгамы. Этим можно объяснить те колебания в скорости разложения амальгамы, которые можно видеть из данных табл. 1 работы Г. И. Волкова.

Для расчета величины перенапряжения водорода автор берет последнюю в таблице величину для скорости разложения 0,036% амальгамы натрия в насыщенном растворе хлористого натрия при $\text{pH} = 12$, равную $1,4 \cdot 10^{-4} \text{ мл/см}^2 \text{ час}$ (а не среднюю хотя бы из двух последних, приведенных в этой таблице значений, которая равнялась бы $8,3 + 1,4 \cdot 10^{-4} : 2 = 4,85 \cdot 10^{-4}$) и находит для водородного перенапряжения (константы a формулы Тафеля) значение, равное 1,80V. Последнее по утверждению автора на +0,3V превышает величину, вычисленную ранее [3].

Сравнение проводится, однако, Г. И. Волковым неправильно, как это видно из приводимого ниже расчета.

Действительно, потенциал 0,036% амальгамы натрия в насыщенном растворе NaCl

$$\varphi = -1,844 + 0,058 \lg \frac{5,45}{0,213 \cdot 1,135} = -1,765 \text{ В по н. в. э.,}$$

где $-1,844$ — нормальный потенциал амальгамы натрия, $5,45$ — концентрация NaCl, $0,213$ — концентрация Na в амальгаме в г-атом/л, $1,135$ — ее коэффициент активности [4]; коэффициент активности насыщенного раствора NaCl был принят на основании экстраполяции равным единице.

Плотность тока, найденная Г. И. Волковым, равнялась

$$i = \frac{26,8 \cdot 1,4 \cdot 10^{-4}}{12000} = 3,12 \cdot 10^{-7} \text{ А/см}^2,$$

где 26,8 — электрохимический эквивалент тока в амперчасах, 12000 — объем грамм-эквивалента водорода при 20° в миллилитрах.

Потенциал амальгамы по водородному электроду, погруженному в раствор с $\text{pH} = 12$, равен $-1,765 - (-12 \cdot 0,058) = -1,069 \text{ В}$. Эта величина представляет собой перенапряжение водорода на амальгаме в растворе с $\text{pH} = 12$ и $i = 3,12 \cdot 10^{-7}$. При $\text{pH} = 14$ и $i = 1 \text{ А/см}^2$, согласно уравнению (1), перенапряжение, следовательно, должно быть равно $1,069 + (6,506 \cdot 0,116) - (2 \cdot 0,105) = 1,611 \text{ В}$, где 6,506 — логарифм отношения плотностей тока $1 : 3,12 \cdot 10^{-7}$.

По данным О. Л. Капцан и З. А. Иофа [1] перенапряжение водорода на разбавленной амальгаме в щелочном растворе с $\text{pH} = 14$, $i = 1 \text{ А/см}^2$ и $t = 25^\circ$ равно 1,507 В, а при 20° оно равно 1,520 В. Таким образом, правильный расчет из наименьшей величины скорости разложения амальгамы по данным Г. И. Волкова дает для перенапряжения водорода величину, которая только на 91, а не на 340 мВ, как указано в его работе, выше наших данных.

Если же расчет произвести по средней, указанной выше величине скорости разложения амальгамы ($4,85 \cdot 10^{-4}$ мл/см² час), то получим $i = 1,3 \cdot 10^{-6} \text{ А/см}^2$, а для перенапряжения в растворе с $\text{pH} = 14$ и $i = 1 \text{ А/см}^2$, — 1,541 В, т. е. величину, отличающуюся от найденной в нашей работе всего лишь на 21 мВ.

Следует заметить, что в опытах Г. И. Волкова надо было ожидать более высокое перенапряжение, чем, например, найденное в работе [1], по причинам, вытекающим из теории водородного перенапряжения [5].

Уравнение кинетики, выведенное из теории замедленного разряда, в случае выделения водорода из щелочных растворов имеет вид:

$$i = k [\text{H}_2\text{O}]_s e^{-\alpha (\varphi - \varphi_1) F / RT} \quad (2)$$

Концентрация воды в поверхностном слое $[\text{H}_2\text{O}]$ обычно принимается равной объемной и рассматривается как постоянная, не зависящая от потенциала, поэтому ее вводят в константу. Однако в случае насыщенного раствора NaCl, который в опытах Г. И. Волкова служил для разложения амальгамы, необходимо учитывать ее изменение. Можно предположить, что влияние этого изменения на скорость реакции выделения водорода соответствует уменьшению активности воды в объеме раствора, которое можно рассчитать из соотношения упругости пара воды над насыщенным раствором NaCl (13,2 мм) и над водой (17,5 мм) при 20°. Расчет из этих соображений приводит к выводу, что в первом растворе перенапряжение должно быть примерно на 20 мВ выше, чем в разбавленных растворах электролитов с тем же значением pH .

Возрастание перенапряжения в концентрированных растворах хлористого натрия при малых плотностях тока тоже может быть связано так же, как это видно из уравнения (2), с адсорбцией хлор-ионов и сдвигом φ_1 -потенциала в отрицательную сторону.

С этими последними двумя причинами связано, очевидно, наблюдавшееся в работе С. И. Склиренко и Б. А. Сахарова [6] уменьшение константы скорости разложения амальгамы лития с увеличением концентрации хлористого лития в растворе.

Таким образом нет никаких оснований для заключения, которое было сделано Г. И. Волковым в его статье, об ошибочности данных в работе [1] из-за загрязнения поверхности амальгамы посторонними веществами. Нет также данных для вывода Г. И. Волкова о том, что щелочные металлы в амальгаме должны «весьма» повышать перенапряжение водорода на ртути. Ссылка на работу Ильковича [7] ошибочна, так как сдвиг потенциала в 0,001N HCl + KCl на 0,51 В в отрицательную сторону по сравнению с опытами в 0,001N HCl связан не с образованием амальгамы, «обладающей повышенным перенапряжением водорода», а с подщелачиванием приэлектродного слоя, происходящим в присутствии KCl во время электролиза при больших плотностях тока. Ранее проведенные опыты, напротив, показали, что в случае разбавленных амальгам перенапряжение не зависит от природы растворенного в ртути щелочного металла [1].

Таким образом, работа Г. И. Волкова не продвинула решения поставленных в ней вопросов: о точном значении перенапряжения водорода на различных амальгамах, о влиянии катионов на эту величину и о преимуществе предложенного им метода. Для решения этих вопросов необходимы дополнительные тщательно проведенные опыты.

К существенному увеличению перенапряжения водорода в щелочных растворах, как это показано в наших работах [1], может привести изменение структуры двойного электрического слоя.

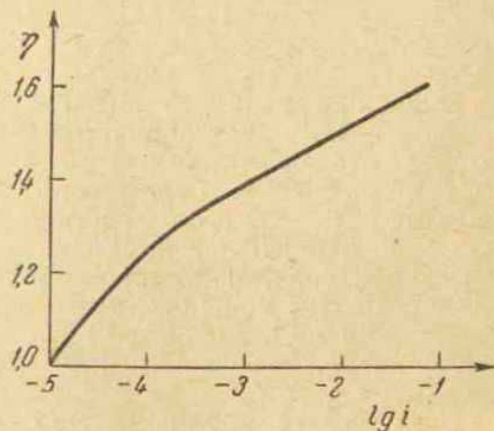
Если вместо гидроокиси щелочного металла взять, например, раствор гидроокиси тетраметиламмония $N(CH_3)_4OH$, то можно снять поляризационную кривую $\varphi - \lg i$ прямым методом в относительно большом интервале плотностей тока без боязни потери тока на образование амальгамы. Такие кривые были получены в дипломной работе В. А. Гильмана со стационарным и капельным ртутными электродами. Оба метода измерения дали совпадающие результаты (при учете поправок, связанных со специфическими особенностями капельного электрода [8]). Кривая для 1,0N

раствора $N(CH_3)_4OH$ дана на рисунке. Наклон верхней части кривой $\frac{\partial \eta}{\partial \lg i}$ равен 0,120 V, перенапряжение, рассчитанное на $i = 1 \text{ A/cm}^2$ и $[OH^-] = 1$, равно 1,74 V, т. е. на 130 mV выше, чем рассчитанное из опытов Г. И. Волкова в насыщенном растворе хлористого натрия при использовании наименьшей величины скорости разложения амальгамы.

Снижение перенапряжения, происходящее при малых плотностях тока, мы не будем рассматривать, так как оно требует дополнительного исследования.

Высокое перенапряжение в этих растворах по сравнению с перенапряжением в растворах гидроокисей щелочных металлов естественно связать с особенностями строения двойного электрического слоя. В растворе $N(CH_3)_4OH$ со стороны раствора в двойном слое электрода располагаются катионы $N(CH_3)_4^+$, размер которых значительно больше, чем катионов щелочных металлов. Можно показать, что увеличение размеров катионов должно приводить к уменьшению напряжения электрического поля в тех местах, где находятся молекулы воды. Последнее приводит к увеличению энергии активации процесса разряда водорода из воды и к возрастанию водородного перенапряжения.

Следует обратить внимание на тот факт, что катионы тетраалкиламмониев, например тетрабутиламмония, добавленные в малых концентрациях к раствору гидроокиси щелочного металла, как это было показано в работе [1], приводят, напротив, к снижению перенапряжения водорода на ртути и к увеличению скорости разложения амальгамы вследствие появления положительного адсорбционного ϕ_1 -потенциала.



Кривая зависимости перенапряжения водорода от логарифма плотности тока для ртутного электрода в 1 N $N(CH_3)_4OH$

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
28. XI. 1953

ЛИТЕРАТУРА

1. О. Л. Капцан и З. А. Иоффа, Журн. физ. химии, 26, 193, 201, 1952.
2. Г. И. Волков, Журн. физ. химии, 27, 195, 1953.
3. З. А. Иоффа и З. Печковская, ДАН СССР, 59, 265, 1948.
4. Ulich u. Spiegel, Zs. Phys. Chim., A, 177, 103, 1936.
5. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иоффа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд-во МГУ, 1952.
6. С. И. Скляренок и Б. А. Сахаров, Журн. общ. химии, 17, 1385, 1947.
7. D. Iľkovic, Coll. Czech. Chem. Com., 4, 48, 1932.
8. З. А. Иоффа и А. Колычев, Журн. физ. химии, 14, 58, 1940.