О ПЕРЕНАПРЯЖЕНИИ ПРИ ВЫДЕЛЕНИИ ХЛОРА

О. С. Ксенжек

В связи с критикой на страницах Журнала физической химии теории поляризации С. В. Горбачева [1] следует обратить внимание на некоторые экспериментальные обоснования этой теории. Рассмотрение методики эксперимента, примененной С. В. Горбачевым и Н. П. Жуком в работе. «Влияние температуры на скорость процесса электрического выделения» [2], позволяет утверждать, что полученные авторами результаты содержат серьезную ошибку и, следовательно, отнюдь не свидетельствуют в пользу упомянутой теории.

Действительно, элементарный расчет показывает, что вблизи цилиндрического анода (проволока диаметром 0,5 *мм*), размеры которого значительно меньше размеров ячейки, электрическое поле будет иметь цилиндрическую структуру. При этом падение напряжения между анодом и расположенным на расстоянии 5—7 *мм* от него кончиком трубки, ведущей к электроду сравнения, может быть рассчитано по формуле:

$$\Delta E = \frac{Dr}{\varkappa} \ln \frac{l}{r}, \qquad (1)$$

где $\varkappa$ — удельная электропроводность электролита, D — плотность тока на аноде, r — радиус анодной проволоки, l — расстояние от центра проволоки до кончика электролитического ключа.

Удаление кончика электролитического ключа за пределы «зоны сгущения линий тока у электрода», как это делают авторы рассматриваемой работы, разумеется, ничего не дает, так как падение напряжения будет происходить именно в этой зоне, непосредственно прилегающей к поверхности анода. Более того, помещение кончика ключа на значительное, по сравнению с диаметром электрода, расстояние, отнюдь не уменьшая вносимой при этом ошибки, делает невозможным вполне точный учет ее величины по формуле (1), так как на таком расстоянии может заметно нарушаться цилиндрическая симметрия поля.

Из (1) следует, что высшим пределом применимости методики С. В. Горбачева и Н. П. Жука является плотность тока порядка 10^{-1} А/*см*^{2} для концентрированных и 10^{-2} — 10^{-3} А/*см*^{2} для разбавленных растворов. При повышении плотности тока сверх этих пределов ошибка за счет омического падения напряжения резко возрастает и может достичь величины порядка нескольких вольт! Работая в этой «недозволенной» области плотностей тока, авторы фактически измеряли не хлорное перенапряжение, а сумму последнего и падения напряжения в электролите между анодом и электролитическим ключом.

В этом легко убедиться, рассчитав по (1) величину ошибки при различных условиях опыта. Так, при 25° и плотности тока 0,7 А/*см*^{2} ошибка составит: в 0,1 *m* растворе NaCl — около 5,4 V (!); в 0,5 *m* растворе — 1,1 V; в 1,0 *m* — 0,6 V; в 3 *m* — 0,28 V; 5 *m* — 0,22 V. При повышении температуры, например, до 50°, ошибка уменьшается соответственно росту электропроводности электролита: в 0,1 *m* растворе — 3,5 V (!); 0,5 *m* — 0,75 V; 1,0 *m* — 0,4 V; 3 *m* — 0,18 V; 5 *m* — 0,14 V и т. д. Если учесть эти поправки, то поляризационные кривые для выделения хлора, полученные С. В. Горбачевым и Н. П. Жуком [2], теряют свой необычный вид и довольно хорошо приближаются к прямым в полулогарифмической системе координат.

Естественным следствием указанной ошибки является также полученная авторами при больших плотностях тока линейная зависимость между «перенапряжением» и плотностью тока (закон Ома) и снижение «энергии активации» до значения, соответствующего процессам электропроводности.

Интересно отметить, что поляризационные кривые, аналогичные полученным в рассматриваемой работе, наблюдались и ранее, например Б. Н. Кабановым при изучении катодной поляризации тонкой проволоки [3]. В последней работе [3] изложен также и метод расчета поправки на омическую составляющую измеряемого перенапряжения.

Таким образом, все особенности полученных С. В. Горбачевым и Н. П. Жуком [2] результатов легко объясняются без привлечения каких-либо дополнительных гипотез.

Днепропетровский
химико-технологический институт

Поступила
22.XI.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Горбачев, Журн. физ. химии, 26, 1303, 1952.
2. С. В. Горбачев, Н. П. Жук, Журн. физ. химии, 25, 841, 1951
3. Б. Н. Кабанов, Acta phys.-chim. URSS, 5, 193, 1936.