

ВЕЛИЧИНА ПУЗЫРЬКОВ ГАЗА, ВЫДЕЛЯЮЩИХСЯ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ

Б. Кабанов и А. Фрумкин

Содержание. Критика теории Кена и Неймана. Зависимость между величиной пузырьков газа, выделяющихся при электролизе и краевыми углами пузырьков. Расчет сил, обуславливающих равновесие пузырька, сидящего на электроде. Зависимость величины пузырька от скачка потенциала раствор/металл. Электрокапиллярная теория величины пузырьков, отрывающихся от электрода.

Как известно, пузырьки газов, выделяющихся при электролизе, имеют различную величину в зависимости от условий электролиза. Кен (Coehn) и его сотрудники в ряде работ изучили эту зависимость. Основные факты, установленные этими исследователями, таковы ¹. При электролизе щелочного раствора на катоде выделяются мелкие пузырьки (максимальный размер около 1,5 мм в диаметре), а на аноде — крупные. В растворе серной кислоты, наоборот, от катода отрываются крупные пузырьки (макс. размер около 4 мм), а от анода — мелкие. Величина отрывающихся пузырьков изменяется также и с изменением концентрации кислоты: в очень разбавленных растворах (слабее милли-нормального) пузырьки мелкие, а в более крепких растворах — крупные. Наконец, величина пузырьков зависит от плотности тока. Так, в растворе кислоты при увеличении плотности тока пузырьки на катоде становятся несколько мельче.

Для объяснения приведенных закономерностей, Кен предложил теорию, согласно которой причиной, изменяющей величину отрывающихся пузырьков, является электростатическое притяжение или отталкивание между пузырьком и электродом. Когда пузырек не заряжен, его прилипание к металлу обуславливается только силами поверхностного натяжения, а при наличии заряда присоединяется и электростатическая сила. Например, в случае электростатического притяжения пузырька, отрыв его затруднен и он может вырости до большей величины.

Поле у электрода притягивает или отталкивает пузырек от электрода подобно тому, как оно приводит в движение пузырек при катафорезе. При этом, так как пузырек не может иметь свободного электрического заряда, находясь в растворе электролита, то силы, действующие на пузырек в электрическом поле, зависят только от смещения зарядов двойного слоя под влиянием электрического поля.

Для обоснования электростатической теории должны были бы быть известны заряды пузырьков в различных растворах. Однако непосредственное определение знака и величины заряда катафоретическим методом в случаях, представляющих практический интерес, затруднительно, так как исследуемые растворы (кислоты и щелочи) имеют значительную электропроводность. Поэтому Кен определяет заряд пузырька косвенным образом, используя так называемый Sprudeleffekt ². Метод заключается в том, что пузырек, проходящий через раствор, лопается на поверхности раствора и заряд брызг, образующихся при разрыве пузырька, измеряется при помощи электрометра. Кеном и Мозером (Mozer) была получена кривая зависимости заряда брызг пузырька от концентрации электролита. Эта кривая оказалась аналогичной полученной Таггартом (Taggart) кривой зависимости катафоретического заряда пузырьков от концентрации в растворах поли-

валентных ионов. В обоих случаях при повышении концентрации отрицательный заряд уменьшается и затем переходит в положительный.

Исходя из полученных таким образом значений для заряда пузырьков и учитывая изменения концентрации электролита при электролизе, Кен и старается объяснить наблюдаемые изменения величины пузырьков.

Нам кажется, что и определение заряда брызг пузырьков и аналогия кривой зарядов брызг с кривыми катафоретической перезарядки пузырьков поливалентными ионами едва ли дают право делать заключение о катафоретическом заряде пузырьков в растворах кислот и щелочей. При современном состоянии теории Sprudeleffekt'a вряд ли можно сделать сколько-нибудь надежные выводы о взаимоотношении между катафоретическими явлениями и Sprudeleffekt'ом. Поэтому знак заряда пузырька в явлениях катафореза может быть определен только прямым экспериментальным путем. Опыты же Таггарта³ показывают, что в растворах кислот вплоть до концентрации 0,01 *N* никакой перезарядки отрицательных пузырьков не происходит, между тем как Кен предполагает, что при концентрации ниже 0,001 *N* пузырьки уже получают положительный заряд.

Впрочем, нетрудно доказать, что независимо от правильности определения знака заряда объяснение, данное Кеном, не может быть использовано для истолкования наблюдающихся фактов. Кен не произвел количественного подсчета электрофоретических сил, действующих на пузырьки. Мы произвели такой подсчет применительно к экспериментальным условиям в работе Кена и Неймана, оставляя в стороне вопрос о знаке заряда пузырьков.

Порядок силы, действующей на пузырек в электрическом поле, может быть вычислен по формуле Стокса:

$$F_e = 6\pi\eta r v X, \quad (1)$$

где вязкость η для разбавленных растворов имеет значение $\sim 0,01$, r — радиус пузырька, v — подвижность пузырька, X — градиент поля.

Примем для расчета подвижность пузырька равной тому максимальному значению, которое наблюдается в чистой воде, т. е. 0,0005 см/сек при градиенте поля в 1 В/см. Кен производил опыты при плотности тока $0,5 \cdot 10^{-3}$ А/см². В 0,01 *N* растворе H₂SO₄ удельная электропроводность которого $\sim 0,003$, градиент поля был, следовательно, 0,17 В/см. Подставляя эти значения в уравнение (1), получим следующую зависимость силы электростатического притяжения (в динах) от диаметра пузырька d (в миллиметрах):

$$F_e = 0,8 \cdot 10^{-6} \cdot d.$$

С другой стороны, сила гидростатического поднятия пузырька (подъемная сила) приближенно равна:

$$F_g = V \cdot \rho \cdot 981 \text{ дин},$$

где V — объем пузырька в см³, ρ — плотность раствора. Считая в первом приближении пузырьки шарообразными, получим:

$$F_g = 0,5 \cdot d^3 \text{ дин}.$$

Конечно, этот расчет не претендует на большую точность и дает только порядок величины.

Легко вычислить, что обе силы оказываются равными между собой только при значении $d = 0,0012$ мм, т. е. значения диаметров, наблюдаемые на опыте, примерно в 1000 раз больше тех, при которых пузырек мог бы удерживаться у электрода электростатической силой. По Кену под действием электростатической силы пузырьки достигают величины 2—4 мм; в отсутствии электростатического притяжения их величина не превышает 1—1,5 мм в диаметре. Легко подсчитать, что пузырек с диаметром в 2 мм

испытывает силу гидростатического поднятия F_g — 4 дин, а действующая на него электростатическая сила F_e — $1,6 \cdot 10^{-6}$ дин. Надо сказать, что в 1 *N* растворе H_2SO_4 , в котором градиент поля в 60 раз меньше, чем в 0,01 *N*, электростатическая сила уменьшается еще в 60 раз.

Действие электростатической силы было бы сравнимо с действием силы тяжести для таких пузырьков лишь при градиенте поля порядка 100 тыс. *V/cm*, т. е. при плотности тока в десятки и сотни *A/cm*². Конечно, при обычном электролизе такие условия не встречаются.

Из всего изложенного можно заключить, что электростатическая теория не может правильно объяснить наблюдаемых фактов.

Может быть, теорию Кена можно представить в измененной форме, согласно которой притягивающая сила обуславливается электрическим полем внутри двойного электрического слоя, а не внутри раствора. Однако, как будет показано ниже, и такое представление противоречит фактам.

При построении своей теории Кен исходил из утверждения, что изменение величины пузырьков нельзя объяснить изменением поверхностных сил, так как поверхностное натяжение на границе газ — жидкость в исследованных случаях остается практически неизменным. Однако в действительности для определения условий прилипания пузырька к электроду, а следовательно и размеров пузырька в момент его отрыва, имеет значение не вся сила поверхностного натяжения на границе раствор-газ, а только ее вертикальная составляющая, величина которой зависит от краевого угла пузырька*.

В свою очередь краевой угол пузырька, как было показано впервые Мёллером⁵, зависит от потенциала электрода.

Найденные на опыте кривые зависимости краевых углов для разных металлов приведены в предыдущей статье Городецкой и Кабанова. Положение максимума кривой для одного и того же раствора зависит от природы металла.

Так как потенциал выделения водорода и кислорода на данном металле зависит от кислотности или щелочности раствора, то, согласно вышесказанному, и краевые углы выделяющихся пузырьков также меняются при переходе от одного раствора к другому. В щелочном растворе выделение водорода происходит при значительно более сильной катодной поляризации, чем в кислом, поэтому краевые углы пузырьков выделяющегося водорода в щелочном растворе значительно меньше, чем в кислом. Так, например, в наших опытах потенциал выделения водорода на ртути при плотности тока около $0,5 \cdot 10^{-4}$ *A/cm*², в 0,01 *N* растворе $NaOH$, был равен 1,8 против нормального каломельного электрода, а в 0,1 *N* растворе H_2SO_4 — 1,25. Соответственно краевые углы выделяющихся пузырьков были равны 20° в 0,1 *N* $NaOH$ и 83° в 0,1 *N* H_2SO_4 . В случае платины эти потенциалы были равны 1,06 и 0,4, а углы — 30 и 52°.

Пузырек, имеющий больший краевой угол, прочнее пристаёт к электроду и может достигнуть большего размера (подробнее см. ниже) и, следовательно, на катоде в кислоте пузырьки должны нарастать до более крупных размеров, чем в щелочи.

На аноде обратная зависимость: в кислоте кислород выделяется при более высоком анодном потенциале, чем в щелочи; соответственно в первом случае краевые углы меньше и пузырьки мельче.

При переходе от более концентрированного раствора кислоты (0,01 *N*) к более разбавленному (0,0001 *N*) потенциал выделения водорода делается более катодным, краевой угол пузырьков уменьшается и пузырьки становятся меньше, как это и наблюдал Кен. Правда, в слабых растворах кривая зависимости краевых углов от потенциала имеет более плоскую

* На зависимость величины выделяющихся при электролизе пузырьков от краевого угла уже указывалось одной из предыдущих работ⁴.

форму, чем в крепких, вследствие чего при одинаковом потенциале краевой угол несколько возрастает при разбавлении раствора ⁴. Этот эффект отчасти должен компенсировать действие возрастания катодной поляризации. Как показывает, однако, опыт, последнее влияние превагирует.

Наконец, при увеличении плотности тока, вследствие увеличения перенапряжения и концентрационной поляризации, потенциал катода становится более отрицательным, краевые углы уменьшаются и в результате пузырьки становятся мельче.

Кен ¹ и указывает, что крупный пузырек, сидящий на катоде в кислом растворе, при перерыве тока не слетает, как это казалось бы требует электростатическая теория, и объясняет этот факт притягивающим действием заряда, индуцированного в металле зарядом пузырька. С нашей точки зрения этот факт легко объяснить тем, что при перерыве тока потенциал электрода делается менее катодным, соответственно увеличивается равновесное значение краевого угла пузырька, и пузырек еще прочнее удерживается электродом.

Таким образом электрокапиллярная теория легко дает качественное объяснение основным фактам, наблюдаемым Кеном и его сотрудниками:

Для количественного же подтверждения теории нужно было экспериментально доказать, что размеры отрывающегося пузырька однозначно определяются его краевым углом, а также выяснить, какими силами определяется равновесие пузырька, сидящего на электроде в разные моменты его существования, вплоть до отрыва.

Метод измерений заключался в следующем: наблюдался отдельный пузырек водорода до момента его отрыва. Измерения производились сбоку при помощи микроскопа как визуально, так и при помощи фотографирования. Измерялись высота пузырька H (рис. 1), ширина основания a , диаметр самой широкой части d и угол θ между касательной к сечению пузырька и горизонтальной плоскостью. Последний в случае жидкого металла несколько отличается от краевого угла θ из-за деформации поверхности ртути. Одновременно измерялись потенциал электрода V и сила I проходящего тока. На фотографиях еще измерялся радиус кривизны контура пузырька в его вершине R' и в точке перегиба R'' . Электрод помещался в стеклянном герметически закрытом сосуде в атмосфере водорода, как описано в цитированной работе ⁴. Плотность тока варьировала от $0,5 \cdot 10^{-4}$ до $5 \cdot 10^{-4}$ А/см². Рост пузырька до момента отрыва продолжался от 1 до 15 час. В качестве электродов применялись ртуть, платиновая фольга и гладкие серебряные пленки *. Измерения производились только с пузырьками, которые выделялись на верхней поверхности электрода.

Экспериментально найденная при этих условиях зависимость диаметров отрывающихся пузырьков, измеренных за несколько секунд до момента отрыва, представлена на рис. 2.

Часть опытов на ртути была сделана с пузырьками, которые не были выделены электролитически, а были предварительно механически посажены на поверхность ртути, как будет пояснено ниже.

Из рис. 2 и из табл. 1, видно, что независимо от природы металла электрода и состава раствора, величина пузырька в момент отрыва в пределах ошибки опыта однозначно определяется углом θ . Наблюдающиеся

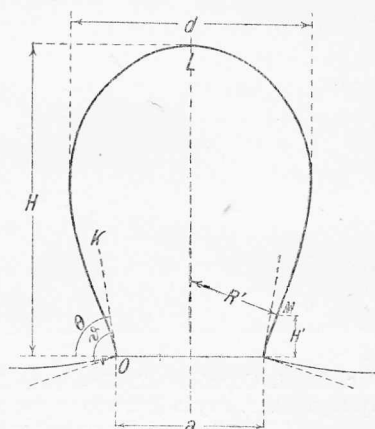


Рис. 1.

* Метод получения последних см. в предыдущей статье.

расхождения в величине диаметров пузырьков, отрывающихся при одной и той же величине угла, не превышают 10% и объясняются как ошибками измерения углов, так и случайными воздействиями — наклоном электрода, слабым сотрясением, — вызывавшими преждевременный отрыв пузырька.

Рассмотрим теперь совокупность сил, действующих на поверхность пузырька на границе его с раствором и определяющих условия его равно-

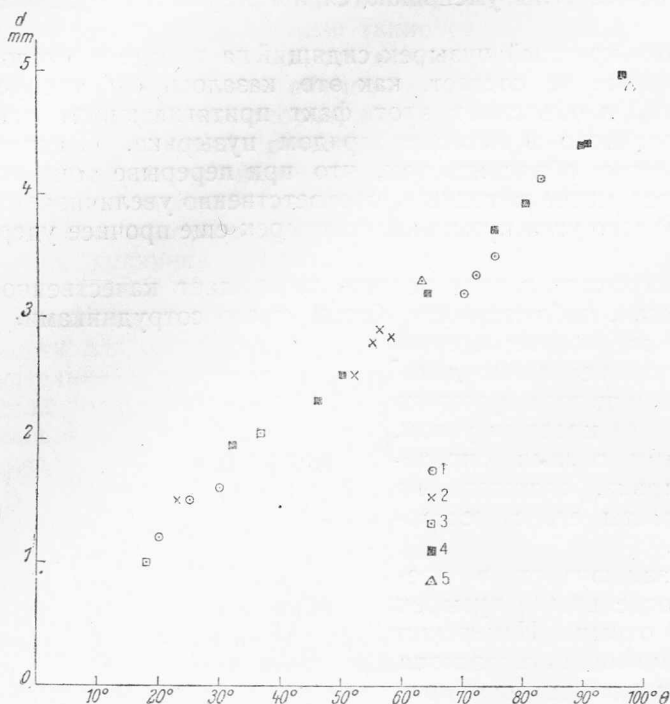


Рис. 2. 1. Серебро. 2. Платина. 3. Ртуть (электролитические пузырьки). 4. Ртуть (пузырьки насажены механически). 5. Ртуть (платинированная).

электроду, из этой величины, очевидно, нужно вычесть член $\frac{1}{4} \pi a^2 P_0$, где P_0 — гидростатическое давление на уровне основания пузырька.

Отсюда мы получаем:

$$\pi a z \sin \theta = V \rho g - \frac{1}{4} \pi a^2 P_0 + \frac{1}{4} \pi a^2 p. \quad (2)$$

Для определения величины p мы воспользуемся уравнением Лапласа:

$$p - (P_0 - x \rho g) = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right), \quad (3)$$

где $(P_0 - x \rho g)$ — гидростатическое давление на уровне x над плоскостью основания пузырька, а R_1 и R_2 главные радиусы кривизны стенки пузырька на этом же уровне.

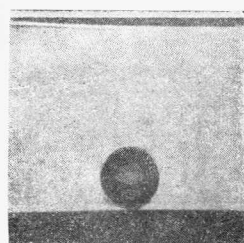
Для численного применения уравнения (2) удобнее всего выбрать или вершину пузырька, или же уровень H' , на котором лежит точка перегиба контура пузырька (рис. 1). В первом случае $R_1 = R_2 = R$, $x = H$ и следовательно, согласно уравнений (2) и (3);

$$\pi a z \sin \theta = V \rho g + \frac{1}{4} \pi a^2 \left(\frac{2\sigma}{R} - H \rho g \right), \quad (4)$$

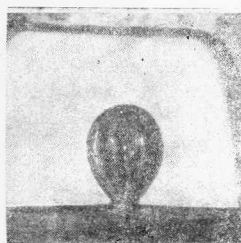
во втором же случае

$$R_1 = \infty, R_2 = R', x = H'$$

весия. Сила, удерживающая пузырек на электроде, равна произведению вертикальной составляющей поверхностного натяжения на периметр основания $\pi a z \sin \theta$. Эта сила уравнивается гидростатическим давлением и давлением газа внутри пузырька на его стенки. Сила, зависящая от давления газа на стенки пузырька равна $\frac{1}{4} \pi a^2 p$ (где p — давление газа в пузырьке) и направлена вверх. Действие гидростатического давления в случае пузырька, свободно висющего в жидкости, равнялись бы $V \rho g$, где ρ — плотность раствора; V — объем пузырька, а g — ускорение силы тяжести. В случае пузырька, сидящего на



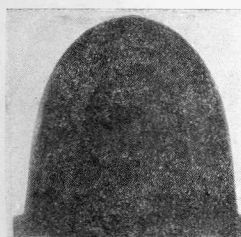
a
 $\theta = 18^\circ$



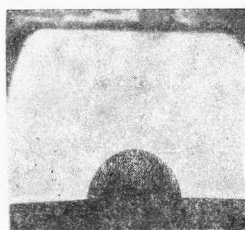
b
 $\theta = 53^\circ$



c
 $\theta = 75^\circ$

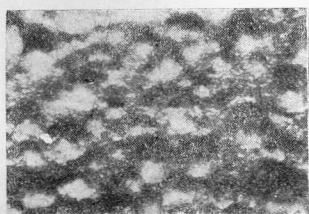


d
 $\theta = 97^\circ$

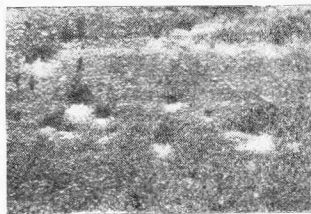


e
 $\theta = 97^\circ$

Рис. 3. *a* — *d* — пузырьки близко к моменту отрыва, при разных краевых углах, *e* — маленький пузырек при большом краевом угле, прочно сидящий на электроде. Увеличение *d* — в $5\frac{1}{4}$ раза; остальных — 4 раза. Фотогр. *b* и *c* сняты при дополнительном боковом освещении.



a



b

Рис. 5. Ячейки на электролитической осадке цинка: *a* — плотность тока $0,5 \text{ A/cm}^2$; кислотность электролита $0,025 \text{ N}$; *b* — плотность тока $1,0 \text{ A/cm}^2$; кислотность электролита $0,05 \text{ N}$.

и

$$\pi a \sigma \sin \theta = V \rho g + \frac{1}{4} \pi a^2 \left(\frac{\sigma}{R'} - H' \rho g \right) \quad (4a)$$

Величину R' легко определить графически, как отрезок нормали до пересечения с вертикальной осью пузырька (рис. 1).

ТАБЛИЦА 1
Величины пузырьков в момент отрыва

№ по порядку	Способ получения пузырька	Раствор	Электрод	Потенциал	Угол θ	Диаметр	$V \rho g$	$\pi a \sigma \sin \theta$
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	Выделен. электролиз.	0,01 N H ₂ SO ₄	Ag	0,95	70°	3,19	20,2	31,9
2	" "	" "	"	0,95	72°	3,35	23,6	32,2
3	" "	0,001 N H ₂ SO ₄	"	1,2	20°	1,19	0,88	1,5
4	" "	" "	"	—	30°	1,62	2,21	3,65
5	" "	1 N H ₂ SO ₄	Pt	0,4	58°	2,85	13,5	21,4
6	" "	" "	"	0,4	52°	2,53	9,5	15,6
7	" "	0,01 N H ₂ SO ₄	"	0,44	55°	2,8	12,4	18,8
8	" "	" "	"	0,43	56°	2,9	14,1	20,9
9	" "	1 N H ₂ SO ₄	"	1,0	23°	1,5	1,74	2,02
10	" "	слаб. подк. 0,01 N H ₂ SO ₄	"	1,06	—	0,95	0,44	—
11	Посажен механически	0,01 N H ₂ SO ₄	Hg	— 0,16	64°	3,2	22,7	29,9
12	" "	" "	"	— 0,05	80°	3,95	40,2	73,5
13	" "	" "	"	+ 0,09	90°	4,44	65,8	96,5
14	" "	" "	"	0,825	95,7°	5,0*	80	112
15	" "	" "	"	1,05	89°	4,43	60	92,7
16	Выделен электрол.	" "	"	1,265	82,5°	4,15	53,3	83,5
17	Посажен механически	0,01 N NaOH	"	1,13	75°	3,73	39,7	58,2
18	" "	" "	"	1,4	50°	2,54	9,6	(10,8)
19	" "	" "	"	1,43	46°	2,32	7,3	10,1
20	Выделен электрол.	" "	"	1,53	36,5°	2,05	4,7	—
21	Посажен механически	" "	"	1,6	32°	1,95	4,0	—
22	Выделен электрол.	" "	"	1,8	18°	1,03	0,57	0,85
23	Посажен механически	0,1 N H ₂ SO ₄	Hg платанир.	0,1	97°	4,89*	78	111,1
24	Выделен электрол.	0,01 N NaOH	"	1,24	63°	3,3	21,6	32,2

Из табл. 2, в которой приведены результаты расчета пузырьков по этим формулам**, видно, что в пределах ошибок опыта это уравнение точно оправдывается как для пузырьков, сильно искаженных действием силы тяжести и готовых оторваться от электрода (рис. 3, а — d — см. вклейку), так и для пузырька, форма которого соответствует начальной стадии развития (рис. 3е). Следовательно, вплоть до момента отрыва равновесие пузырька определяется только поверхностными и гидростатическими силами и никакие другие силы (например, катафоретические) здесь не имеют практического значения.

* В этих пузырьках самой широкой частью является основание.

** При расчете поверхностное натяжение применявшихся разбавленных растворов считалось равным 73; объем пузырьков определялся по фотографиям графическим интегрированием.

Уравнение (2) показывает, что величина V_{pg} должна быть меньше силы $\pi a \sin \theta$, если никакие силы, кроме поверхностных, не участвуют в удержании пузырька, по крайней мере, пока $\theta < 90^\circ$. Положение это, проверенное на большом числе опытов, полностью подтвердилось (табл. 1, столбцы 8 и 9). В этих опытах угол и размеры пузырька измерялись визуально, возможно близко к моменту отрыва.

ТАБЛИЦА 2

Равновесие сил, действующих на пузырек

Фото (рис. 3)	Раствор	Диаметр d	Основ- ные a	Угол θ	R	H	V_{pg}	$\frac{\pi a^2}{4} (p - P_0)$		$\pi a \sin \theta$	$V_{pg} +$ $+\frac{\pi a^2}{4} (p - P)^*$
								по ура- внению (4)	по ура- внению (3а)		
(а)***	0,01 N NaOH	0,823	0,177	17°	0,403	0,887	0,34	0,82	—	1,19	1,16
б	"	2,47	0,84	53°	1,13	3,14	9,7	5,45	5,7	15,4	15,3
в	0,1 N H_2SO_4	3,51	2,48	75°	1,55	4,54	31,8	21,8	23,9	54,9	54,6
г	"	5,55	5,55	97°	2,14	4,95	79,0	47,6	48,1	126,4	126,8
д	"	3,00	3,00	97°	1,42	1,55	6,8	62,0	—	68,3	68,8

Как было сказано, рассмотрение экспериментального материала показывает, что величина отрывающегося пузырька во всех условиях определяется величиной краевого угла. Однако для того, чтобы краевой угол в свою очередь однозначно определялся потенциалом электрода, должен быть выполнен ряд условий: поверхность металла должна быть совершенно чистой, достаточно гладкой; процесс роста пузырька должен быть достаточно медленным, чтобы успевало установиться равновесное значение краевого угла. В случае твердых металлов выполнение этих условий весьма затруднительно, и они могут быть осуществлены только с известным приближением. В частности, в случае матовой поверхности значения краевых углов остаются гораздо ниже равновесных и от электрода отрываются более мелкие пузырьки. Наилучшие результаты достигаются в случае жидкого металла (ртуть). Поэтому на ртути особенно отчетливо должна быть видна зависимость между потенциалом электрода и величиной отрывающегося пузырька.

Действительно, опыт показал (см. ниже), что в случае ртути имеется ясная количественная зависимость между потенциалом электрода и диаметром отрывающихся пузырьков.

Чтобы иметь возможность наблюдать зависимость величины d от поляризации при любых потенциалах ртутного электрода, применялся следующий прием: пузырек сажался на поверхность ртути механически, пропускаям водорода через трубку, опущенную в ртуть. Для облегчения приставания пузырьков к поверхности, ртутный электрод предварительно поляризовался до потенциала 0,5—0,6 в против каломельного электрода, который соответствует максимальному значению краевого угла.

Как показал опыт, большие пузырьки с равновесным значением крае-

* При этом условии $p - P_0$ существенно положительно.

** Здесь взяты средние значения из результатов, полученных по формулам (4) и (4а).

*** Фотография пузырька, с которым был произведен расчет, в этом случае не могла быть воспроизведена по техническим условиям. На фотографии изображен другой отрывающийся пузырек, имеющий приблизительно то же значение θ .

вого угла образуются легче всего, если их получать слиянием многих мелких пузырьков. Когда увеличиваемый таким способом пузырек достигал желаемой величины, потенциал электрода постепенно изменялся (по желанию в катодную или анодную сторону), пока угол не уменьшался настолько, что пузырек отрывался от электрода.

Соответственно параболической форме кривой зависимости краевых углов пузырьков от потенциала электрода такой отрыв должен наступать при изменении как в катодную, так и в анодную сторону от потенциала 0,5—0,6 соответствующего максимуму электрокапиллярной кривой. Отрыв должен происходить при потенциале, тем более близком к максимуму электрокапиллярной кривой, чем крупнее посажен пузырек. Действительно, полученная на опыте кривая зависимости диаметра отрывающихся пузырьков от потенциала (рис. 4) имеет такую же параболическую форму и максимум в той же точке, как и электрокапиллярная кривая и кривая зависимости краевых углов от потенциала.

Надо заметить, что ни форма пузырька, ни величина его в момент отрыва не зависят от способа получения пузырька: поведение пузырька, выделенного электролизом, и пузырька, посаженного механически, в одинаковых условиях тождественно. Последнее доказывается как измерением равновесного краевого угла пузырьков, посаженных механически и электролизом⁶, так и тем, что на кривые одинаково хорошо попадают те и другие пузырьки.

Вследствие большого перенапряжения, водород на ртути выделяется лишь при значительной катодной поляризации. Для того чтобы понизить потенциал выделения водорода и, следовательно, иметь возможность наблюдать электролитическое выделение пузырьков с большим краевым углом, мы в некоторых случаях прибегали к следующему приему. К электролиту прибавлялось в растворе около 0,03 мг соли платины. При электролизе платина выделялась на ртутном катоде и каталитически понижала потенциал выделения водорода. Так, и 0,1 N H_2SO_4 водород заметно выделялся уже при 0,7 V вместо 1,2 V, а в 0,01 N NaOH — 1,25 вместо 1,8 V. Пузырьки, электролитически выделенные на такой „платинированной“ ртути, как и следовало ожидать, достигают значительно большей величины, чем электролитические пузырьки на чистой ртути в том же растворе (табл. 1), но укладываются, конечно, в ту же кривую зависимости величины диаметра от краевого угла (рис. 2). Что же касается зависимости краевого угла от потенциала, то последняя в случае платинированной ртути несколько отличается от наблюдаемой на чистой ртути, о чем будет подробно сообщено в дальнейшем. Отметим, что в литературе имеется ряд указаний на зависимость величины пузырьков от перенапряжения на ртути⁷. При снижении перенапряжения, вызванном вероятно какими-либо загрязнениями, наблюдаются пузырьки, плотно сидящие на ртути и достигающие значительных размеров. До сих пор, однако, этим явлениям не имелось рационального объяснения.

Полученные со ртутью результаты не совместимы с электростатиче-

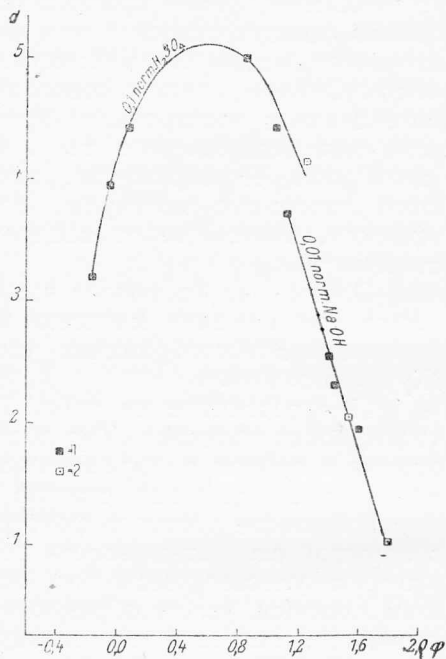


Рис. 4. 1. Посажены механически.
2. Выделены электролитически.

ской теорией Кена, даже если считать, что на пузырьки влияют электростатические силы, действующие внутри двойного слоя *.

Действительно, в 0,1 N H_2SO_4 , в которой пузырьки по Кену заряжены положительно, сила притяжения пузырьков электродом и, следовательно и их размеры в момент отрыва, при увеличении катодной поляризации должны были бы увеличиваться. На самом же деле, как видно из вышесказанного, наблюдается обратная зависимость. Если же приписать пузырькам отрицательный заряд, то нельзя было бы объяснить зависимости размеров пузырьков от поляризации в пределах потенциалов, соответствующих восходящей ветви электрокапиллярной кривой.

В общем можно утверждать, что если бы пузырьки вели себя как заряженные тела, которые притягиваются или отталкиваются электродом, величина пузырьков должна была бы изменяться в зависимости от потенциала монотонно, аналогично изменению адсорбции иона от потенциала электрода.

Вообще, если бы этот эффект был замечен на ряду с увеличением смачиваемости при удалении от максимума электрокапиллярной кривой, то максимум кривой краевых углов от потенциала должен был бы быть сильно сдвинут относительно максимума электрокапиллярной кривой, как это имеет место для максимума адсорбции органических дипольных молекул. Однако близкое совпадение максимумов кривой краевых углов от потенциала и электрокапиллярной кривой показывает, что пузырек ведет себя как незаряженное тело, которое выталкивается с поверхности металла при ее заряджении, так как при этом в двойной слой втягиваются дипольные молекулы воды. Таким образом имеют место только эффекты, зависящие от квадрата силы поля двойного слоя, а не первой степени ⁸.

Однако не исключена возможность, что заряд пузырька может скакаться при изучении кинетики прилипания пузырька к металлической поверхности. Эти соображения уже приводились в цитированной работе в Журн. физ. хим. ⁴.

При рассмотрении табл. 1 видно, что отрыв пузырька происходит тогда, когда величина V_{rg} достигает примерно $\frac{2}{3}$ от $\pi a z \sin \theta$. Механизм отрыва в первом приближении заключается в том, что основание пузырька начинает сокращаться сначала очень медленно, потом же, с некоторого момента (после которого фотографировать пузырек нам уже не удавалось), с большой скоростью вплоть до полного отрыва. При этом почти всегда пузырек улетает весь без остатка. Однако иногда пузырьки с большим краевым углом образуют сначала шейку (как капля воды) и разрываются, оставляя на электроде маленький пузырек. В случае твердых металлов перед отрывом, в связи с отступлением краев пузырька, иногда наблюдается некоторое увеличение угла (неравновесные значения).

Форма отрывающегося пузырька при большом краевом угле чрезвычайно напоминает, в перевернутом виде, отрывающуюся каплю воды. Для разработки полной теории отрыва пузырьков, которая должна быть построена на тех же основаниях, что и теория падающей капли, необходимо будет произвести кинематографический снимок пузырька в самый момент отрыва, что мы и предполагаем сделать в дальнейшем.

До сих пор мы рассматривали вопрос о величине изолированного пузырька. В действительности размеры пузырьков, поднимающихся в жидкости при электролизе, зависят не только от величины пузырька, отрываю-

* При этом допущении электростатическая теория уже не противоречила бы таблицам 1 и 2, так как электростатическое действие проявлялось бы только в изменении краевого угла в зависимости от заряда пузырька, а не в возникновении каких-либо добавочных сил.

щегося от электрода, но и от скорости слияния пузырьков в растворе. Последний вопрос, однако, находится вне рамок настоящей статьи*.

Мы не будем здесь также разбирать вопроса о так называемых „газовых струях“ (Gasstrahlen), которые наблюдал Кен¹¹ при электролизе с высокой плотностью тока на точечных электродах. Ограничимся только указанием, что, как нам кажется, при истолковании этих явлений необходимо учитывать те силы, которые в неоднородном электрическом поле действуют на тела с диэлектрической постоянной, отличающейся от диэлектрической постоянной среды.

Для иллюстрации практического значения электрокапиллярной теории прилипания пузырьков можно привести наблюдение, сделанное одним из нас (Б. Кабанов) во время работы (поставленной по предложению Д. В. Степанова) по изучению характера электролитического осадка цинка.

Цинк осаждался на толстую железную проволоку из кислого нагретого раствора при больших плотностях тока. При микроскопическом исследовании поверхности осадка цинка можно бывает обнаружить небольшие круглые ямки, получающиеся вследствие того, что во время электролиза в этих местах к катоду прилипли пузырьки водорода. Таким образом по количеству и величине этих ямок можно приблизительно судить о прочности прилипания пузырьков к электроду. При исследовании осадков, полученных в разных условиях, было найдено, что с увеличением плотности тока, число и величина ямок становится меньше даже при некотором повышении кислотности раствора (рис. 5—см. вклейку).

С точки зрения развитой здесь теории это объясняется тем, что с увеличением плотности тока растет катодный потенциал и уменьшаются краевые углы пузырьков**, отчего ухудшается их прилипание к катоду.

Выводы

1. Предложенное ранее Кеном объяснение изменения величины пузырьков, выделяющихся при электролизе действием электрофоретических сил, при обычных условиях электролиза не может считаться удовлетворительным, так как расчет показал, что действие этих сил должно быть ничтожно мало.

2. Нами предложено здесь другое объяснение, согласно которому величина пузырька, отрывающегося от электрода, однозначно определяется краевым углом на границе электрод-раствор-пузырек. Это объяснение хорошо согласуется с установленной Кеном опытной зависимостью величины пузырька от состава и концентрации раствора, а также от направления и силы тока.

3. Экспериментально получена кривая зависимости диаметра отрывающегося пузырька от краевого угла (точнее от угла θ , см. рис. 2). На эту кривую хорошо укладываются все значения, полученные при самых различных условиях—на ртути, серебре и платине, в растворах Na_2SO_4 , NaOH и H_2SO_4 при концентрациях от 1 до 0,001 N.

* Значение скорости слияния пузырьков для определения величины пузырьков, образующихся при прохождении газа через диафрагму, подчеркивается в особенности Шнурманом⁹. Нам кажется, однако, что при рассмотрении факторов, определяющих условия этого слияния, Шнурман делает ошибку, не принимая во внимание роли адсорбционных явлений, в частности отрицательной адсорбции растворенных нейтральных солей и щелочей, стабилизирующей пузырьки.

Мы хотели бы еще здесь отметить, что и при прохождении газа через диафрагму степень смачиваемости диафрагмы раствором может оказывать большое влияние на величину пузырьков подобно тому, как мы это показали для случая пузырьков, выделяющихся при электролизе. До сих пор этот фактор, однако, не принимался во внимание при истолковании наблюдающихся здесь соотношений¹⁰.

** Данные о зависимости краевых углов пузырьков водорода от потенциала на цинке см. в предыдущей статье.

4. Далее, было показано, что поскольку краевой угол зависит от потенциала электрода, величина отрывающихся пузырьков в конечном счете определяется значением потенциала, которое устанавливается при поляризации электрода.

5. В случае ртутного электрода удалось получить полную параболическую кривую зависимости диаметра отрывающихся пузырьков от потенциала электрода, которая, как того требует развитая здесь теория, идет параллельно электрокапиллярной кривой ртути.

6. Для количественного подтверждения теории на основе экспериментальных данных рассчитано равновесие сил, действующих на пузырьки. Расчет показал, что вплоть до момента отрыва равновесие пузырька полностью определяется силами поверхностного натяжения, гидростатического давления и давления газа внутри пузырька. Таким образом для объяснения наблюдающихся явлений нет никакой необходимости в дополнительных допущениях о силах, действующих на пузырек.

7. Дан пример практического применения теории на случае электролиза цинка.

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

Поступило в редакцию
2 июня 1933 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Coehn, Z. Elektr. **29**, 1, 1923; A. Coehn u. Neumann, Z. Physik **20**, 54 1923.
2. A. Coehn u. H. Mozer, Ann. Phys. **43**, 1048.
3. Taggart, Phil. Mag. **27** (6), 304, 1914.
4. А. Фрумкин, А. Городецкая, Б. Кабанов и Н. Некрасов. Журнал физич. химии **3**, 360, 1932.
5. Möller, Ann. Phys. (4), **27**, 665, 1908; Z. phys. Chem. **65**, 226, 1908.
6. Журнал физич. химии **3**, 351, 1932.
7. См. напр. Z. Phys. Chem. **147**, 321, 1930.
8. A. Frumkin, Z. Physik **35**, 792, 1926.
9. Schnurmann, Z. physik. Chem. A. **143**, 456, 1929.
10. Kautsky u. Thiele, Z. anorg. allg. Chem. **152**, 342, 1926.
11. Coehn u. Neumann, Z. Physik, **20**, 68, 1923; Coehn, Z. Elektroch. **31**, 552, 1925.